

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ НА РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

А.А. Оболенский, Л.В. Гущина, А.С. Борисенко

Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия

Приводятся результаты компьютерного моделирования физико-химических особенностей процессов рудообразования на ртутных месторождениях, образовавшихся в результате развития вторично-гидротермальных и смешанно-флюидных рудообразующих систем. Показана важная роль экзогенных хлоридных рассолов, нефтяных вод ряда артезианских бассейнов и нефтегазовых залежей в качестве вторичных коллекторов ртути и геохимических барьеров.

Результаты моделирования возможных механизмов переноса и отложения ртути в виде киновари ($\alpha = \text{HgS}$) для большого разнообразия составов рудообразующих растворов представлены четырьмя основными термодинамическими моделями с помощью программы „Chiller“: простого охлаждения (cooling only) для современных термальных источников; смешения высокохлоридных гидротермальных растворов с холодными сероводородными водами (mixing model) для телетермальных месторождений, а также моделями изоэнтальпического кипения ($P = f(T)$) и взаимодействия раствор—порода (rock titration model).

Месторождения ртути, рудообразующие системы, состав гидротермальных растворов, формы переноса ртути, металлоносность растворов, термодинамическое моделирование.

PHYSICOCHEMICAL MODELS FOR ORE FORMATION PROCESSES AT MERCURY DEPOSITS

A.A. Obolensky, L.V. Gushchina, and A.S. Borisenko

We report results of computer modeling of physicochemical ore formation processes at mercury deposits resulted from the development of secondary-hydrothermal and mixed-fluid ore-forming systems. Exogenous chloride brines, oil waters of artesian basins, and petroleum pools are shown to serve as secondary mercury reservoirs and geochemical barriers.

Modeling of possible mechanisms of mercury transfer and deposition in the form of cinnabar ($\alpha\text{-HgS}$) was performed for ore-forming solutions of different compositions. Four main thermodynamic models have been constructed using the Chiller program: (1) simple cooling (cooling only), for recent thermal springs, (2) mixing of high-chloride hydrothermal solutions with cold hydrosulfuric waters (mixing model), for telethermal deposits, (3) isoenthalpic boiling ($P = f(T)$), and (4) solution–rock interaction (rock titration model).

Mercury deposits, ore-forming systems, composition of hydrothermal solutions, forms of mercury transfer, metal-bearing capacity of solutions, thermodynamic modeling

ВВЕДЕНИЕ

Изучение геологии, генезиса и закономерностей размещения ртутных месторождений являлось одним из основных направлений научных исследований академика В.А. Кузнецова. Начав с изучения Чаган-Узунского [Кузнецов, 1934] и открыв Акташское месторождение в Горном Алтае [Кузнецов, Мухин, 1936], месторождения в Кузнецком Алатау и Горной Шории [Кузнецов, 1939; Кузнецов, 1940], он обосновал представление о Западно-Сибирской [Кузнецов, 1943], а после открытия и изучения ртутных месторождений в Туве, Западном и Восточном Саянах — Алтае-Саянской ртутной провинции [Кузнецов, 1958]. Установив связь ртутных месторождений Центральной Азии с явлениями мезозойской тектономагматической активизации, В.А. Кузнецов выделил Центрально-Азиатский ртутный пояс как глобальную геологическую структуру, контролирующую размещение Hg месторождений [Кузнецов, 1974].

Наряду с проблемами металлогении, была разработана классификация ртутных месторождений на основе выделения рудных формаций [Кузнецов и др., 1966] и выполнены исследования узловых вопросов генезиса, таких как источники рудного вещества [Кузнецов, Оболенский, 1970], минеральный состав руд, типы околорудных метасоматитов [Кузнецов и др., 1978], отношение Hg месторождений к магматизму, природа и источники рудообразующих гидротермальных растворов [Оболенский и др., 1979] и физико-химические условия переноса и отложения ртути на основе термобарогеохимических исследований флюидных включений и термодинамического моделирования [Белеванцев и др., 1982]. В последние годы охарактеризованы типы низкотемпературных гидротермальных рудообразующих систем и их развитие в различных геодинамических обстановках [Борисенко, 1999; Оболенский и др., 1999; Obolenskiy, Naumov,

2003], условия локализации крупных месторождений ртути [Дистанов и др., 1998; Borisenko et al., 2005; Борисенко и др., 2006а].

В настоящей статье приводятся результаты компьютерного моделирования процессов рудообразования на основных типах ртутных месторождений. Как установлено, размещение ртутных месторождений происходит в структурах различных геодинамических обстановок [Obolenskiy, Naumov, 2003].

1. На активных континентальных окраинах:

— в надсубдукционных зонах разломов, в обдуцированной океанической коре фронтальных частей зон субдукции (калифорнийский тип); к этому типу относятся листовенитово-киноварные ртутные месторождения Берегового хребта Калифорнии Нью-Альмаден, Нью-Идрия, Тамватнейское на Чукотке и многие другие;

— в связи с субэральным надсубдукционным вулканизмом (тосканский тип); типичные рудные районы проявления — провинция Тоскана в Италии, Закарпатье, Камчатка, Новая Зеландия и др;

— в зонах задугового рифтинга (невадийский тип); примером этого типа является рудный пояс провинции Бассейнов и Хребтов в западных районах США с месторождениями Опалит, Кордеро и др.

2. В орогенных поясах, в связи с региональными надвигами и сдвигонадвигами (тянь-шаньский тип). С этим типом структур связано образование известных месторождений ртути в Киргизии — Хайдарканского, Чаувайского, Чонкойского (Улуг-Тоо) и др., а в Горном Алтае — Акташского, Чаган-Узунского.

3. В зонах континентальных рифтов и палеорифтов (авлакогенов), сохранивших тектоническую и магматическую активность (донецкий тип). Примером служит ртутная провинция Донецкого бассейна с Никитовским и другими месторождениями ртути.

4. Связанные с внутриплитным рифтогенезом, обусловленным мантийными плюмами (альмаденский тип). Такие месторождения проявлены в Иберийской (Альмаден, Эль-Энтридичо, Лас-Куэвас и др.) и Южно-Китайской (Вань-Шань) провинциях.

Несмотря на различия в геодинамических обстановках нахождения, формирование ртутных месторождений связано с развитием близких по типу вторично-гидротермальных и смешанно-флюидных систем [Борисенко, 1999]. В каждом конкретном случае рудообразующая система характеризуется определенной спецификой состава гидротермальных растворов, обусловленной палеогидрогеологической обстановкой ее развития, различными градиентами изменения физико-химических параметров: температуры, давления, состава и концентрации растворов, определяющих их кислотность—щелочность (pH) и окислительно-восстановительные свойства (Eh), от которых зависят форма переноса и условия отложения рудообразующих компонентов на геохимических барьерах. Составом и концентрацией гидротермальных растворов определяется их возможная металлоносность и потенциальная рудопродуктивность. Существующие в настоящее время представления о составе и концентрации минералообразующих растворов ртутных месторождений опираются на исследования современных термальных источников, отлагающих минералы ртути, а главным образом на детальные исследования флюидных включений в минералах руд ртутных месторождений (рис. 1) [Оболенский и др., 1979; Оболенский, Борисенко, 1979]. Все многообразие составов минералообразующих растворов по количественному преобладанию тех или иных растворенных компонентов может быть подразделено на три основные группы: сульфидно-хлоридные (с углекислотой или без нее), сульфидно-

Рис. 1. Состав растворов газовой-жидких включений в минералах руд ртути, сурьмы и мышьяка.

I — натриево-кальциево-хлоридных; II — натриево-хлоридно-углекислых; III — натриево-бикарбонатно-хлоридных; IV — натриево-карбонатно-хлоридных.

1 — ртутные месторождения (с ртутьсодержащими сульфосолями); 2 — сурьмяные и сурьмяно-ртутные месторождения; 3 — мышьяковые и мышьяково-ртутные месторождения: 1 — Чаздырское, 2 — Славянское, 3 — Терлигхайское, 4 — Арзакское, 5 — Торасаирское, 6 — Курумду-Айринское, 7 — Джылкыдал, 8 — Тюте, 9 — Горхонское, 10 — Кадырельское, 11 — Узунсаирское, 12 — Изерлигское, 13 — Тебекское, 14 — Акташское (Hg), 15 — Чаган-Узунское, 16 — Курайское, 17 — Актюль, 18 — Черемшанка, 19 — Галхая, 20 — Карасу, 21 — Вань-Шань, 22 — Пальянское, 23 — Никитовка, 24 — Джижикрут, 25 — Барун-Шивея, 26 — Усть-Ёгье, 27 — Хайдаркан, 28 — Кадамжай, 29 — Тыргетуйское, 30 — Сарасинское, 31 — Акташское (As-Hg), 32 — Лухумское, 33 — Минкюле, 34 — Эльбрусское, 35 — Кодис-Дзири, 36 — Узон, 37 — Акташское (As), 38 — Альмаден, 39 — Лас-Куэвас [Борисенко и др., 1974; Оболенский и др., 1979; Higuera et al., 2000].

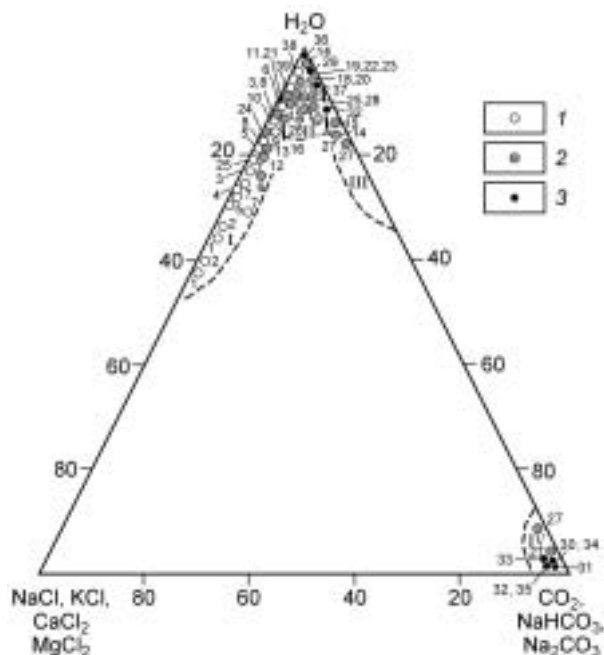


Таблица 1. Химический состав растворов для термодинамического моделирования

№ группы	Состав раствора	Концентрация основных компонентов	[Cl ⁻]	μ (ионная сила)	pH при 25 °С	Примечание
		моль/кг H ₂ O				
1	NaCl	2,1	4,9	6,3	3,6	C _{H₂S} = 10 ⁻¹ , 10 ⁻⁴
	CaCl ₂	1,4				
2	NaCl	0,9	0,9	0,9	3,2	C _{H₂S} = 10 ⁻¹ , 10 ⁻⁴ ^
	CO ₂	0,5				
3	NaCl	0,9	0,9	1,5	8,5	C _{H₂S} = 10 ⁻¹
	NaHCO ₃	0,6			8,3	C _{H₂S} = 10 ⁻⁴
4	NaCl	1,7	1,7	3,1	12,2	C _{H₂S} = 10 ⁻¹
	Na ₂ CO ₃	0,5			11,5	C _{H₂S} = 10 ⁻⁴

Таблица 2. Значения ³He/⁴He в рудообразующих флюидах ртутных месторождений

Месторождение	³ He/ ⁴ He · 10 ⁻⁶
Никитовка (Украина)	0,12
Хайдаркан (Киргизия)	0,06
Вань-Шань (Китай)	0,38
Акташ (Алтай)	0,28
Джылкыдал (Алтай)	1,6
Сульфур-Бэнк ¹ (США)	19,4—19,9
Узон ² (Камчатка)	6—11,3
Новая Зеландия ³	3,1—7,4
Стимбот-Спрингс ¹ (США)	1,48—8,36

Примечание. ¹ по [Torgersen, Jenkins, 1981]; ² по [Рожков, 1979]; ³ по [Torgersen et al., 1982].

потенциальная металлоносность и продуктивность [Белеванцев и др., 1982]. На основе обобщения и дополнения имеющихся данных о растворимости ртути в водных растворах электролитов в системе Hg—H₂O—H₂S—Cl⁻—CO₂ в интервале температур 25—250 °С, pH = 1—12 и при различных концентрациях комплексообразователей (HS⁻, S²⁻, Cl⁻) с помощью компьютерного моделирования оценена возможная металлоносность и рудопродуктивность различных типов гидротермальных рудообразующих растворов ртутных месторождений (табл. 3). Для ртутных месторождений металлоносность гидротермальных растворов оценена с учетом двух подсистем химических форм Hg (II) и Hg (0), с использованием уточненных констант растворимости Hg в воде [Гущина и др., 1989] и перехода Hg (II) ↔ Hg_{aq}⁰ при высоких температурах [Гущина и др., 1990], а также хлоридных комплексов ртути [Gushchina et al., 1994; Белеванцев и др., 2004]. Приведенные данные обнаруживают для ртути сильную зависимость металлоносности от изменения температуры, C_{Cl⁻} и C_{S²⁻}. Выявлена важная роль химической формы Hg_{aq}⁰ в переносе ртути в малохлоридных и низкосульфидных растворах.

Таблица 3. Возможная металлоносность гидротерм по C_{Hg} при 250 °С

№ группы	Состав раствора	[Cl ⁻]	μ (ионная сила)	pH при 250 °С	Возможное содержание ртути (г/кг H ₂ O)	
		моль/кг H ₂ O			C _{H₂S} = 10 ⁻¹ (а)	C _{H₂S} = 10 ⁻⁴ (б)
1	NaCl	4,9	6,3	3	5 · 10 ⁻³	0,4
	CaCl ₂					
2	NaCl	0,9	0,9	3	7 · 10 ⁻⁴	0,05
	CO ₂					
3	NaCl	0,9	1,5	8	3 · 10 ⁻³	0,05
	NaHCO ₃					
4	NaCl	1,7	3,1	11	0,3	1,3
	Na ₂ CO ₃					

бикарбонатно-хлоридные и сульфидно-карбонатные растворы. Для модельных расчетов нами принят раствор, отражающий по составу каждую группу (табл. 1).

Отметим как самую характерную особенность ртутеносных гидротермальных растворов их полигенность и мантийные источники ртути, что подтверждается присутствием в этих растворах мантийного гелия ³He (табл. 2) и изменением отношения ³He/⁴He при рудообразовании [Naumov et al., 2004].

Помимо состава и концентрации гидротермальных растворов, формировавших ртутные месторождения, важнейшими свойствами этих растворов для моделирования процессов рудообразования являются их

Таблица 4.

**Содержание ртути в рудообразующих растворах флюидных включений
некоторых месторождений [Борисенко, 1999]**

Месторождение	T, °C гомогенизации	C _{сop} , мас.%	Основной компонент	Концентрация ртути* (г/кг H ₂ O)
Альмаден (Испания)	210—140	<1,0	—	0,026
Идрия (Словения)	200—190	<1,5	—	7·10 ⁻⁴ —3·10 ⁻³
Никитовка (Украина)	180	5,2 (4—6)	Cl Na (Ca, Mg)	(1—7)·10 ⁻⁴
Вань-Шань (Китай)	190—115	6,5—18,0	Cl Na – Ca	(1—7)·10 ⁻⁴

* Расчет по включениям с Hg_ж.

Расчеты в рамках разрабатываемых моделей показали, что некоторые типы гидротермальных растворов способны переносить и отлагать значительные количества ртути. Так, для сульфидно-хлоридно-углекислых и сульфидно-карбонатных растворов величины металлоносности могут достигать 0,4—1,3 г/кг H₂O (см. табл. 3). Важно отметить, что существенная роль в эффективном транспорте ртути флюидами в высокотемпературных условиях может принадлежать ее атомарной форме. Результаты наших исследований подтверждают предположение о преимущественном участии концентрированных высокометаллоносных рудообразующих растворов в формировании крупных и в особенности уникальных месторождений (рис. 2, табл. 4).

Механизм переноса ртути, количественная оценка и причины концентрированного отложения ртутных руд в некоторых типах рудообразующих систем были воспроизведены по программе „Chiller“ (Solveq) [Reed, 1982] и сопутствующей ей термодинамической базе данных Soltherm-98, дополненной полученными нами ранее термодинамическими параметрами смешанных комплексов Hg (II) [Белеванцев и др., 1982], хлорокомплексов и моносльфидной формы Sb (III) [Белеванцев и др., 1998а,б; Obolenskiy, Gushchina, 1999; Гущина, 2000] и составленной на основе термодинамической базы данных SUPCRT'92 [Johnson et al., 1992]. Используемая нами программа позволяет проводить расчеты равновесных состояний в высококонцентрированных растворах. Концентрации водных форм в исходных растворах были

Таблица 5. Равновесные концентрации (моль/кг H₂O) химических форм в исходных модельных растворах

Компонент	Концентрация в растворах при 250 °C					Концентрация в растворах при 150 °C		
	I	II	III	IV	V	VI a	VI б	VII
	pH = 5,4	7,3	7,3	5,5	4,6	4,7		8,4
HS ⁻	1,00·10 ⁻⁴	1,00·10 ⁻¹	1,00·10 ⁻²	1,00·10 ⁻¹	1,00·10 ⁻²	1,00·10 ⁻³	1,00·10 ⁻⁴	1,00·10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	1,00·10 ⁻⁴	1,00·10 ⁻⁵	1,00·10 ⁻⁵	1,00·10 ⁻⁵	1,00·10 ⁻⁴	1,00·10 ⁻⁴	1,00·10 ⁻⁵	1,00·10 ⁻⁵
Na ⁺	3,60	9,00·10 ⁻¹	1,70	9,00·10 ⁻¹	1,70	2,00	»	2,00·10 ⁻¹
Cl ⁻	4,40	9,00·10 ⁻¹	1,70	1,00	1,70	4,15	»	7,52·10 ⁻¹
Hg ⁺⁺	1,15·10 ⁻³	4,09·10 ⁻⁴	8,73·10 ⁻⁴	2,65·10 ⁻⁴	1,12·10 ⁻⁴	1,00·10 ⁻⁴	»	4,00·10 ⁻⁴
HCO ₃ ⁻	2,03·10 ⁻²	2,78·10 ⁻²	3,60·10 ⁻²	5,37·10 ⁻³	1,28·10 ⁻²	9,54·10 ⁻³	»	1,55·10 ⁻¹
K ⁺	8,00·10 ⁻¹	—	—	—	—	1,00·10 ⁻¹	»	1,00·10 ⁻²
Fe ⁺⁺	—	1,13·10 ⁻¹⁰	—	1,00·10 ⁻²	1,00·10 ⁻³	1,00·10 ⁻²	»	1,00·10 ⁻³
SiO _{2aq}	—	—	—	5,96·10 ⁻³	5,92·10 ⁻³	1,00·10 ⁻³	»	1,00·10 ⁻¹
Sb(OH) ₃	—	—	—	4,10·10 ⁻²	4,11·10 ⁻³	—	—	—
Al ⁺⁺⁺	—	—	—	—	—	1,00·10 ⁻²	1,00·10 ⁻⁵	1,00·10 ⁻²
Mg ⁺⁺	—	—	—	—	—	1,00·10 ⁻²	»	2,00·10 ⁻¹
TiO ₂	—	—	—	—	—	1,00·10 ⁻⁴	»	1,00·10 ⁻⁴
Ba ⁺⁺	—	—	—	—	—	1,00·10 ⁻²	»	—
Mn ⁺⁺	—	—	—	—	—	1,00·10 ⁻⁴	»	1,00·10 ⁻⁴
Ca ⁺⁺	—	—	—	—	—	1,00	»	7,00·10 ⁻²

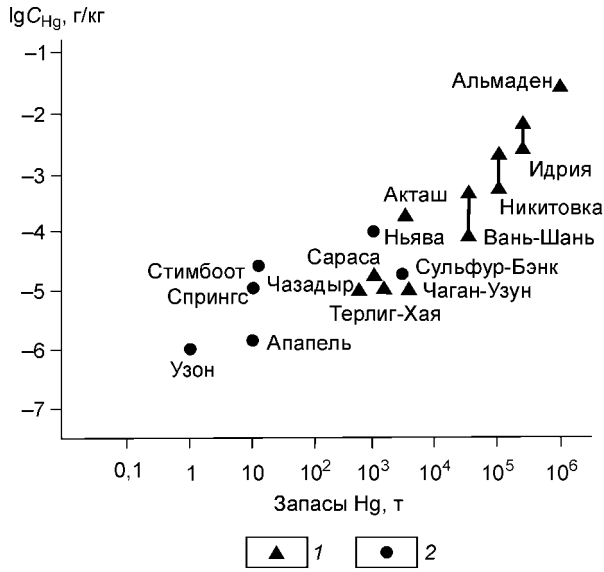


Рис. 2. Содержание ртути в рудообразующих растворах разных по запасам ртутных:

1 — месторождений, 2 — термальных источников.

рассчитаны в моль/кг H_2O каждого элемента. Редокс-потенциалы модельных растворов задавались на основании сульфид-сульфатного равновесия (табл. 5).

Результаты моделирования возможных механизмов переноса и отложения ртути в виде киновари ($\alpha-HgS$) для большого разнообразия составов рудообразующих растворов представлены четырьмя основными термодинамическими моделями: простого охлаждения для современных термальных источников; смешения высокохлоридных гидротермальных растворов с холодными сероводородными водами для телетермальных месторождений, моделью изоталпического кипения ($P=f(T)$) и взаимодействия раствор—порода.

РУДООБРАЗОВАНИЕ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ

Системы современных термальных источников располагаются в областях субаэрального вулканизма на активных окраинах континентов и островных дугах. Примерами таких детально изученных систем термальных источников являются Уилбер-Спрингс, Сульфур-Бэнк, Сульфур-Спрингс и др. в Калифорнии, Апапель и Узон на Камчатке, Ньява, Блу Пул, Эсид-Спрингс в Новой Зеландии и др. [Шикина и др., 1982; Davey, van Moort, 1986; Карпов, 1988; Сорокин и др., 1988; Чудаев и др., 2000; Giggenbach et al., 2003]. Поскольку системы современных термальных источников представляют собой реальные гидротермальные рудообразующие системы и могут служить прообразом палеогидротермальных систем, большой интерес представляет выявление равновесных химических форм нахождения в них Hg, Sb и As и некоторых закономерностей сульфидного минералообразования в системе $H_2O-Cl-H_2S-Sb-Hg-As$. Для моделирования процессов рудообразования в системах термальных источников использована модель простого охлаждения [Gushchina et al., 2004].

Рассмотренные нами термодинамические модели основаны на физико-химических параметрах и химическом составе термальных вод (табл. 6), но для соблюдения электронейтральности систем преоб-

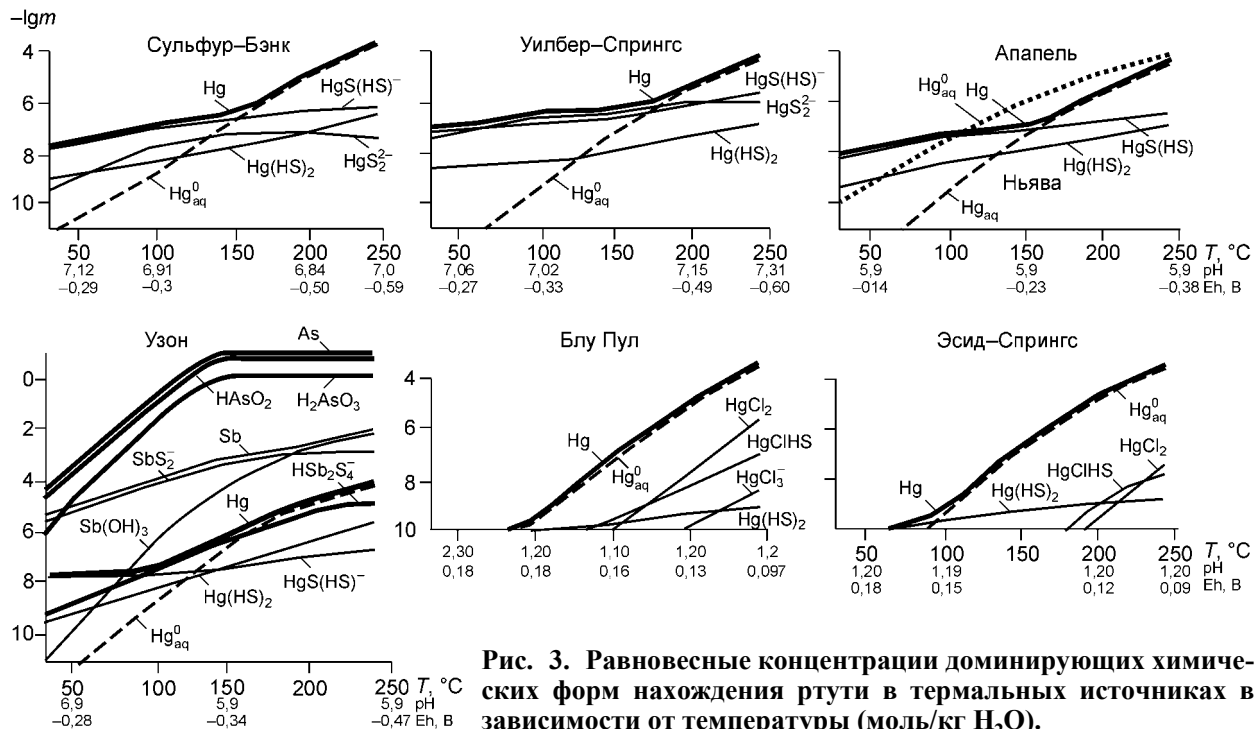


Рис. 3. Равновесные концентрации доминирующих химических форм нахождения ртути в термальных источниках в зависимости от температуры (моль/кг H_2O).

Таблица 6.

Характеристика и химический состав вод современных термальных источников

Источник	T, °C	pH при 20 °C	Концентрация, моль/кг H ₂ O·10 ⁻³											моль/кг H ₂ O·10 ⁻⁷			Ссылка
			Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SiO ₂	Al ³⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ S	Hg	As	Sb	
Сульфур-Бэнк (Калифорния)	69	6,8	51,8	25,7	0,59	0,5	0,7	—	2,3	18,2	6,2	53,9	0,35	1,00	—	—	Шикина и др., 1982; Карпов, 1988
Уилбер-Спрингс (Калифорния)	57	7,2	398	16,8	11,8	0,04	4,9	—	2,4	310	0,24	121	5,20	11,0	—	—	»
Ньява (Новая Зеландия)	48	6,4	36	8,2	1,6	1,9	3,0	—	1,0	35	3,6	5,57	0,18	4,98	—	—	Шикина и др., 1982; Карпов, 1988; Davey, van Moort, 1986
	48	6,4	36,1	8,2	1,62	0,20			0,10	35,2	3,61	5,57	0,176	0,5	2,7	—	
	98	7,6	35,6	—	1,8	0,58			—	38,3	0,17	4,84	0,18	0,17	—	—	
Эсид-Спрингс, Блу Пул (Уайт Айлэнд, Новая Зеландия)	79	1,4	0,26	6,7	16,3	0,08	0,60	0,006	0,15	1,1	0,17	0,01	0,002	0,03	—	—	Giggenbach et al., 2003
	93	1,3	14,7	6,1	0,82	6,65	0,55	0,89	8,17	25,2	0,02	0,01	0,002	0,03	—	—	
Верхнеапальский (Камчатка)	97	8,2	17	—	0,38	0,26	1,530	—	0,01	4,92	1,30	3,30	—	0,2	28	0,6	Карпов, 1988; Сорокин и др., 1988
	95	8,0	21,7	—	—	—			—	5,1	5,71	3,11	<10 ⁻⁵	1,1	—	—	
Нижнеапальский (Камчатка)	61	7,7	18,7	—	0,60	1,52	1,53	—	0,19	4,20	4,10	8,63	—	0,04	—	—	Шикина, 1982; Карпов, 1988
	71	6,6	—	—	—	—			—	—	4,93	3,28	<10 ⁻⁵	0,08	—	—	
Центральный (кальдера Узон, Камчатка)	90	6,4	36	—	2,0	—	2,91	—	—	51,8	0,53	—	0,108	0,07	267	6,56	Карпов, 1988; Чудаев и др., 2000
	90	5,8	46,9	0,6	1,97	1,15			0,08	49,5	1,49	0,02	—	—	—	23,8	
Бурлящий (кальдера Узон, Камчатка)	91	6,6	12,7	—	0,62	—	1,77	—	—	8,10	2,40	—	0,19	0,15	270	—	»
	90	6,6	10,8	0,4	0,54	0,80			0,29	13,4	2,55	2,15	—	—	—	1,06	

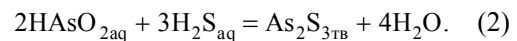
ладающие концентрации ионов Cl^- , SO_4^{2-} и Na^+ в растворах были изменены до эквивалентных концентраций катионов и анионов.

Газовая фаза исходных растворов представлена CO_2 и CH_4 , а минеральная — кварцем и киноварью для вод Уилбер-Спрингс, Сульфур-Бэнк (Калифорния), Ньява, Блу Пул, Эсид-Спрингс (Новая Зеландия) и горячих апапельских источников и дополнена аурипигментом и антимонитом для гидротерм кальдеры Узон (Камчатка). Полученные результаты представлены на рис. 3.

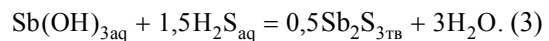
Можно отметить, что общим для всех рассмотренных вод термальных источников является то, что практически вся ртуть в них находится в атомарной форме (Hg_{aq}^0), концентрация которой достигает $5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг H_2O в кислых водах источников Блу Пул и Эсид-Спрингс (Новая Зеландия) при температуре 250°C и остается доминирующей при низких температурах в бессероводородных водах этих и апапельских источников. Для растворов с повышенной концентрацией сульфидной серы при температурах до 150°C ведущая роль принадлежит уже сульфидно-гидросульфидному (HgSHS^-) комплексу ртути, из которого и происходит образование киновари по реакции:



В гидротермах кальдеры Узон присутствующий в растворе мышьяк находится в гидрокомплексах HAsO_2 и H_2AsO_3^- , которые ответственны за отложение сульфида мышьяка, например:



Сурьма привносится в зону отложения антимонита в форме $\text{Sb}(\text{OH})_{3\text{aq}}$ согласно уравнению реакции:



При высоких температурах перенос сурьмы возможен в виде сульфидных комплексов (SbS_2^- и HSb_2S_4^-), которые образуются при увеличении концентрации растворенного H_2S в горячих флюидах. В водах термальных источников, которые имеют близонейтральный характер среды, образование хлоридных комплексов ртути не характерно, хотя в них и присутствуют анионы Cl^- (см. табл. 5), но для кислых рассолов (Блу Пул и Эсид-Спрингс) при высоких температурах ($>200^\circ\text{C}$) типично образование хлоридных комплексов ртути (II) (см. рис. 3).

Таким образом, за перенос ртути в современных термальных источниках ответственны атомарная форма Hg_{aq}^0 , роль которой возрастает с повышением температуры, и комплекс

HgSHS^- в сероводородных водах при температурах ниже 200 °С. Основными факторами отложения киновари из вод являются их охлаждение и понижение концентрации сульфидной серы. Поскольку перенос As и Sb гидротермами осуществляется в основном гидрокомплексами $\text{HAsO}_{2\text{aq}}$ и $\text{Sb}(\text{OH})_{3\text{aq}}$ то для осаждения сульфидов мышьяка и сурьмы, в отличие от ртути, помимо снижения температуры необходимо присутствие растворенного H_2S .

Термодинамическое моделирование показало, что при простом охлаждении растворов, аналогичных по составу водам Апапеля, Блу Пула и Эсид-Спрингса, могут осаждаться кварц, кальцит, магнезит, но отложения киновари не происходит, а поскольку концентрация атомарной формы (Hg_{aq}^0) не достигает насыщения ($pK_{50^\circ\text{C}} = 5,76$), то и выпадения $\text{Hg}_{\text{ж}}$ также не происходит. Однако, как отмечает В.И. Сорокин с соавторами [Сорокин и др., 1988], причиной формирования сульфида ртути иногда может быть локальное концентрирование сульфидной серы. Из модельных растворов, соответствующих водам Сульфур-Бэнка, Уилбер-Спрингса и Ньявы, содержащих сульфидную серу, при охлаждении от 250 до 100 °С осаждаются те же минералы и киноварь ($\alpha\text{-HgS}$). Раствор, отвечающий по химическому составу гидротермам Узона, содержащим Sb, As и Hg, при охлаждении от 250 до 150 °С отлагает кварц, карбонаты Ca и Mg и антимонит (Sb_2S_3), а при дальнейшем охлаждении раствора до 100 °С и ниже осаждаются аурипигмент (As_2S_3) и киноварь ($\alpha\text{-HgS}$).

Таким образом, совместный транспорт в гидротермах Узона сурьмы, мышьяка в виде гидрокомплексов ($\text{Sb}(\text{OH})_3$, HAsO_2 , H_2AsO_3^-) и ртути в виде атомарной формы (Hg_{aq}^0), переходящей в сульфидно-гидросульфидный HgSHS^- комплекс, сохраняется до весьма низких температур (150 °С и ниже) вплоть до образования сульфидов сурьмы, мышьяка и ртути.

Для выяснения возможности переноса ртути в газовой фазе был проведен расчет поведения ртути в данных растворах при повышенных температурах на основе модели изопентического кипения ($P = f(T)$). Оказалось, что флюид Ньявы способен транспортировать ртуть в виде $\text{Hg}_{\text{газ}}$ накопление которой в газовой фазе происходит вследствие перехода в нее сульфидных форм $\text{Hg}(\text{II})$ и Hg_{aq}^0 и составляет до 90 % от общей ее концентрации в растворе, что соответствует наблюдениям Н.А. Davey [Davey, van Moort, 1986].

РУДООБРАЗОВАНИЕ С УЧАСТИЕМ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Анализ известных данных по содержанию ртути в различных типах природных вод показывает, что наиболее высокие ее концентрации установлены не в вулканических газах и растворах современных термальных источников областей активного вулканизма, а в экзогенных хлоридных рассолах, нефтяных водах ряда артезианских бассейнов и нефтегазовых залежах [Озерова, 1986; Fein, William-Jones, 1997; Борисенко, 1999]. Причем такие высокие концентрации характерны лишь для артезианских бассейнов и нефтегазовых структур, располагающихся над крупными разломами. Например, хлоридные рассолы Данакильской впадины, приуроченной к Восточно-Африканскому рифту, содержат до 10 мг/кг Hg; нефть и нефтяные воды месторождения Цимрик (разлом Сан-Андреас) — 20,0 и 0,41 мг/л соответственно и т. д. По данным Н.А. Озеровой [1986], содержание Hg в ряде газовых залежей Центральной Европы достигает предела насыщения ($>3 \text{ мг/м}^3$), и она отлагается в самородном виде и в виде амальгам в эксплуатационных трубах, а на месторождении Цимрик при откачке нефтяных вод отлагается киноварь. Высокие содержания ртути установлены в артезианских водах Предкавказского и Предкарпатского прогибов. Возникновение таких высокометаллоносных в отношении Hg экзогенных вод и газов, сопоставимых по концентрации ртути с рудообразующими растворами ртутных месторождений, связано с ее накоплением в экзогенных водах и газах за счет глубинных газовых потоков этого элемента [Озерова, 1986; Борисенко, 1999]. Судя по экспериментальным исследованиям и термодинамическим расчетам [Белеванцев и др., 1982, 2004], наиболее „металлоемкими“ в этом отношении являются кислые ($\text{pH} = 3,5\text{—}5$) хлоридные рассолы галогенных отложений. В них, по термодинамическим оценкам, при 200° С (верхний предел образования HgS в ртутных рудах, по данным изучения флюидных включений) может растворяться до 0,1 г/л ртути. Природными примерами накопления ртути являются хлоридные рассолы Данакильской впадины (Восточно-Африканский рифт) и нефтяного месторождения Цимрик (Калифорния).

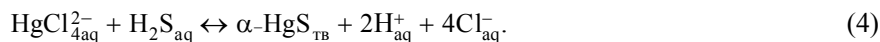
Кроме экзогенных вод, ртуть может накапливаться под соответствующими экранами в газообразной форме в виде „сухих“ газовых залежей. Как было показано Н.А. Озеровой [1986], ртуть в значительных количествах (до 3 мг/м^3 и выше, до предела насыщения) присутствует на ряде газовых месторождений Европы, располагающихся над крупными трансконтинентальными разломами. Причем предел насыщения ее в таком газе определяется температурой, при которой происходит концентрирование ртути, и может составлять $0,02 \text{ мг/м}^3$ при 25; $23,3$ при 100; $115,5$ при 200 °С. Это свидетельствует о том, что в таких экзогенных обстановках формируются вторичные резервуары (очаги) металлоносных (ртутоносных) растворов и газов, являвшиеся корневой частью и основой для зарождения вторично-гидротермальных рудообразующих систем, продуцирующих месторождения ртути. Ее содержания в экзогенных водах

сопоставимы с концентрацией ртути в рудообразующих растворах ртутных месторождений, а запасы Hg в некоторых газовых залежах оцениваются в 3—5 тыс. т, что сопоставимо со средними по масштабу ртутными месторождениями.

Таким образом, в природе существуют два типа геологических обстановок накопления ртути в экзогенных водах и газах: 1) артезианские бассейны хлоридных рассолов, связанные с различного рода синклинальными структурами (прогибы, впадины, грабены) и 2) нефтегазовые залежи с газообразной ртутью и связанные с ними экзогенные воды в различного рода антиклинальных структурах. Это соответствует двум главным структурным позициям размещения ртутных месторождений: их приуроченности к структурам обрамления различного рода синклинальных структур, с которыми были связаны палеоартезианские бассейны хлоридных рассолов (Тувинский, Минусинский прогибы, месторождения Словацкого Рудогорья, Пфальца в Германии и др.); и локализации киноварных и антимонит-киноварных месторождений в антиклинальных структурах (антиклинали, брахиантиклинали, куполовидные выступы поверхности надвиговых структур и т. д. — Донбасс, Тянь-Шань, Монте-Амиата, Идрия и др.).

Дальнейшее развитие рудообразующих систем, связанных с артезианскими бассейнами хлоридных рассолов, протекает по схеме: деструкция артезианских бассейнов → возникновение структур разгрузки артезианских вод → смешение термодинамически неравновесных вод разных гидродинамических уровней (глубокозалегающих, восстановленных, металлоносных (с Hg±Sb±As, Ba, Sr, Cu, Pb, Zn) рассолов с сернистыми или сульфатными водами верхних горизонтов) → рудоотложение. Такая модель ртутного рудообразования корректно описывается термодинамической моделью смешения растворов.

В результате компьютерного моделирования (рис. 4) было установлено, что для слабокислых (pH ≅ 5) низко-(1m) и высоко-(4,4m) хлоридных растворов, содержащих низкие концентрации сульфидной серы (0,0001m) (раствор I, см. табл. 5), преобладающими формами переноса ртути при высоких температурах (250—150 °С) являются хлоридные комплексы (HgCl₄²⁻), но в то же время концентрация атомарной формы (Hg_{aq}⁰) достигала равновесной с Hg_ж и поэтому на всем протяжении охлаждения раствора отлагалась самородная ртуть. Поскольку осаждения киновари из этого раствора при столь малых концентрациях сульфидной серы не достигалось, была применена модель смешения металлоносного раствора с холодным сероводородным раствором (0,001m), что привело к возрастанию содержания сульфидной серы в растворе, а дальнейшее его охлаждение вызвало отложение киновари (в основном за счет хлоридных форм ртути, HgCl₄²⁻, HgCl₃⁻, HgCl₂), согласно уравнению реакции:



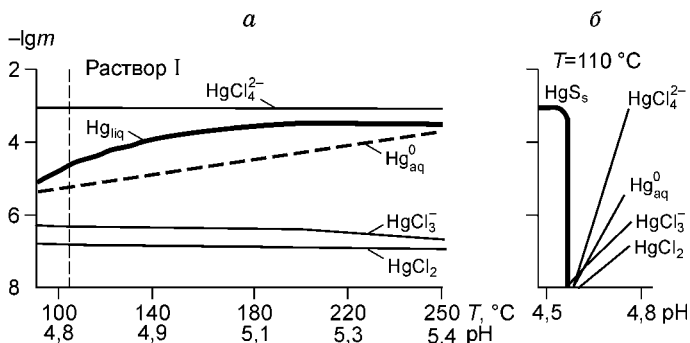
Модель смешения растворов описывает наиболее продуктивный процесс минералообразования: хлоридные растворы могут удерживать в растворенном состоянии и набирать большие количества ртути и при смене условий интенсивно отлагать киноварь. Такая модель развития рудообразующего процесса типична для многих ртутных месторождений, в формировании которых установлено смешение хлоридных высокотемпературных ртутеносных растворов с холодными сероводородными водами. Это обуславливает существенное значение хлоридных комплексов в переносе ртути (II) и других металлов этими растворами при высоких температурах, особенно при низких концентрациях в них сульфидной серы [Наумов и др., 2002; Белеванцев и др., 2004; Павлова и др., 2004; Борисенко и др., 2006б]. Осаждение киновари из этих растворов происходит при их охлаждении и связано с повышением содержания сульфидной серы за счет смешения с холодными сероводородными растворами либо при метасоматическом замещении вмещающих пород, обогащенных сульфидами.

В тех случаях, когда разгрузка рудообразующих систем происходит в трещинных структурах, что типично для большей части эпитермальных месторождений, использована модель изоэнтальпического кипения.

Расчет поведения ртути в растворах как натриево-бикарбонатно-хлоридного (раствор II), так и натриево-карбонатно-хлоридного составов (раствор III, см. табл. 5) выполняется на основе модели изоэнтальпического кипения ($P = f(T)$) (рис. 5). Данные растворы близнейтральные или щелочные, и перенос ртути ими осуществляется в виде

Рис. 4. Концентрация ртути в растворе сульфидно-хлоридного состава (раствор I):

При $C_{\text{HS}^-} = 0,0001$ моль/л (см. табл. 5) в зависимости от pH и температуры (модель охлаждения *a*) и в зависимости от pH при $T = 110$ °С (модель смешения *б*). Жирными линиями выделена образующаяся твердая фаза (α -HgS, Hg_ж).



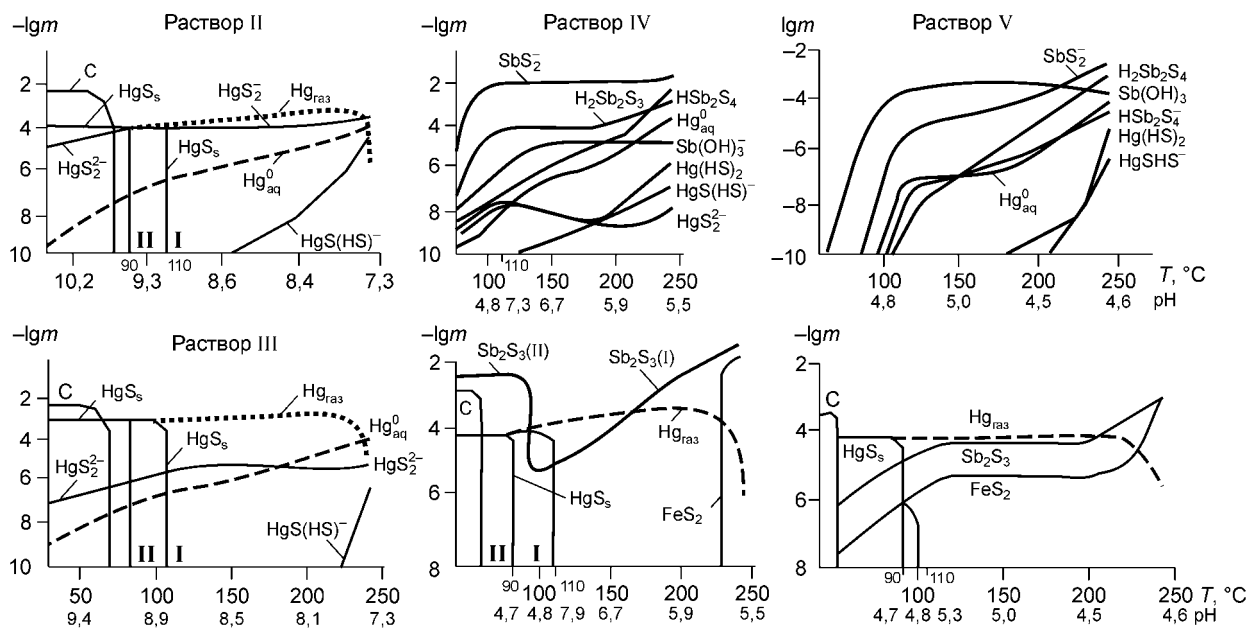


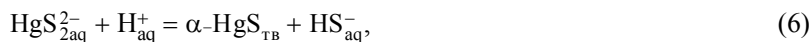
Рис. 5. Концентрация ртути в растворе натриево-бикарбонатно-хлоридного состава

при $C_{HS^-} = 0,1$ моль/л (раствор II) и натриево-карбонатно-хлоридного состава при $C_{HS^-} = 0,01$ моль/л (раствор III) в зависимости от pH и температуры (от 250 до 110 °С (изоэнтальпическая модель, $P = f(T)$); от 110 до 90 °С (модель охлаждения при $P = 1$ бар) и от 90 °С и ниже (конденсация)). Концентрация сурьмы и ртути в натриево-бикарбонатно-хлоридных растворах при $C_{HS^-} = 0,1$ моль/л (раствор IV) и при $C_{HS^-} = 0,01$ моль/л (раствор V) в зависимости от pH и температуры (от 250 до 110 °С (изоэнтальпическая модель, $P = f(T)$); от 110 до 90 °С (модель смешения) и от 90 °С и ниже (конденсация)).

сульфидных комплексов HgS_2^{2-} , $HgSHS^-$ и атомарной формы Hg^0_{aq} . При достижении в растворе ($T = 250$ °С) давления газового насыщения происходит его вскипание с обособлением газовой фазы (CO_2 , CH_4 , H_2S , N_2 и др.), содержащей $Hg_{газ}$ (табл. 7). Накопление газообразной ртути является следствием перехода в нее растворимых химических форм Hg(II) и Hg^0_{aq} . Дальнейшее охлаждение раствора вдоль P - T кривой двухфазового равновесия приводит к изменению pH растворов и осаждению киновари (в основном за счет комплекса $HgSHS^-$), согласно уравнению реакции:



Последующее охлаждение остаточных растворов, еще достаточно насыщенных ртутью (за счет сульфидной формы HgS_2^{2-}), и конденсация при охлаждении несущей газовой фазы приводят к образованию киновари по уравнениям реакций:



Из табл. 7 и рис. 5 следует, что газовая фаза, образовавшаяся при изоэнтальпическом кипении раствора натриево-бикарбонатно-хлоридного состава (раствор II), менее насыщена CO_2 и $Hg_{газ}$ (только 42 % ртути от общей ее концентрации), чем при кипении натриево-карбонатно-хлоридного раствора III, из которого произошла возгонка ртути уже до 81 %. Характерно, что раствор II более щелочной и сульфидной серы в нем присутствует на порядок выше, чем в растворе III, а это приводит к более интенсивному образованию сульфидного комплекса ртути (HgS_2^{2-}) и его большей устойчивости в растворе II (см. рис. 5). Таким образом, именно эта модель наиболее полно отражает развитие процессов рудообразования на большинстве ртутных месторождений, поскольку она учитывает взаимосвязанное изменение двух основных физико-химических параметров рудоотложения — температуры и давления, происходящее в зоне интенсивного рудоотложения на разных типах ртутных месторождений.

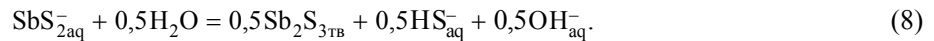
В рамках рассмотренных моделей был оценен совместный перенос и отложение сульфидов Hg и Sb в натриево-хлоридных растворах. Моделирование процесса рудообразования на Sb-Hg месторождениях было проведено для сульфидных слабоминерализованных (до 10 %) натриево-бикарбонатно-хлоридных

Таблица 7. Концентрация ($-lg m$) некоторых компонентов в растворах II, III, IV, V и соответствующих газовых фазах при падении температуры (от 250 до 110 °С) и давления (модель изобарического кипения ($P = f(T)$))

Компонент	Давление, бар															
	39,7—1				38,4—1				40,5—1				39,0—1			
	Раствор II		Газ II		Раствор III		Газ III		Раствор IV		Газ IV		Раствор V		Газ V	
CO ₂	2,14	5,37	4,67	2,23	2,09	4,86	4,61	1,80	2,54	5,45	5,07	2,40	1,90	4,95	4,42	1,89
CH ₄	4,03	6,47	5,93	2,29	5,13	7,07	6,96	2,81	2,62	7,05	4,52	2,87	3,58	8,93	5,41	4,67
H ₂	4,02	6,44	5,79	2,23	4,36	6,77	6,05	2,48	3,57	6,56	5,34	2,35	4,02	7,21	5,71	2,92
H ₂ S	2,34	4,28	5,15	1,65	3,50	5,22	6,23	2,51	2,00	4,43	4,80	1,79	2,79	5,43	5,53	2,71
Hg	3,61	3,67	6,23	3,77	3,76	4,15	5,83	3,15	3,60	6,71	6,17	3,75	3,96	7,19	6,02	3,955

растворов (см. табл. 5, р-ры IV, V), характерных для этих месторождений. Газовая фаза для исходных растворов представлена CO₂ и CH₄, а минеральная — кварцем, антимонитом и киноварью (см. рис. 5).

Основным фактором совместного отложения антимонита и киновари из слабоминерализованных хлоридно-бикарбонатных гидротермальных растворов является снижение pH при температуре ниже 180 °С. Понижение значения pH происходит при использовании модели смешения, а простое охлаждение раствора не приводит к его существенному изменению. Совместное осаждение антимонита и киновари из раствора происходит при смешении гидротермального раствора с холодными (25 °С) кислыми (pH = 5) метеорными водами, что приводит к понижению температуры и pH раствора до 4,8 и осаждению сульфидов ртути и сурьмы, согласно уравнениям реакций (5) и (8):



Формирование монометалльных сурьмяных минеральных парагенезисов из сульфидных слабоминерализованных хлоридно-бикарбонатных гидротермальных растворов, содержащих Sb и Hg, реализуется при изобарическом кипении ($P = f(T)$). Транспорт Hg в составе газовой фазы (CO₂, H₂S, CH₄) и ее конденсация в гидротермальных условиях дают возможность для отложения киновари обособленно от антимонита. Накопление ртути в газовой фазе происходит в связи с переходом растворимых химических форм Hg(II) и Hg_{aq}⁰. Дальнейшее охлаждение раствора до 110 °С приводит к повышению pH от 5,5 до 7,3 (обособление CO₂ и H₂S в газовую фазу на фоне снижения общего давления) и большей устойчивости моносурьмяного SbS₂⁻ комплекса и сульфидного комплекса ртути HgS₂²⁻ в щелочной области. Конденсация при охлаждении газовой фазы, содержащей Hg_{газ} и H₂S_{газ}, также приводит к осаждению киновари (уравнение 7). Важно отметить, что и в модельных растворах с более низкой концентрацией сульфидной серы сохраняется механизм изобарического кипения, но доминирующими формами переноса сурьмы являются уже не сульфидные, а гидроксокомплекс Sb(OH)₃ (см. рис. 5), который и привносит Sb в зону отложения антимонита (уравнение 3). Кроме того, в результате моделирования был подтвержден факт резкого понижения значения pH (от 7,3 до 5,5 и 4,6) и концентрации ртути в растворах при совместном нахождении ее с сурьмой (в 1,5—7,5 раза) по сравнению с системой Hg—H₂S—Cl⁻—H₂O—CO₂. Понижение pH растворов в результате насыщения их сурьмой в системе Hg—Sb—H₂S—Cl⁻—H₂O—CO₂ и является, вероятно, главной причиной понижения содержания ртути в растворах, поскольку происходит заметное снижение концентрации сульфидного HgS₂²⁻ и сульфидно-гидросульфидного HgSHS⁻ комплексов ртути, которые становятся в более кислых условиях менее устойчивы (см. рис. 5). Характерно, что газовые фазы, образовавшиеся при изобарическом кипении исследуемых растворов, содержащих Hg и Sb, более насыщены CO₂ и Hg_{газ} (до 67—99 % ртути от общей ее концентрации), чем при кипении аналогичных растворов, содержащих только одну Hg, из которых произошла возгонка ртути в количестве 42—81 % (см. табл. 5, 7).

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ВМЕЩАЮЩИМИ ПОРОДАМИ

Как известно, рудообразование на многих ртутных месторождениях сопровождается формированием ореолов окорудных метасоматитов, возникающих в результате взаимодействия вмещающих пород с гидротермальными растворами. Наиболее типичными являются метасоматиты формации аргиллизитов и лиственитов, развитые соответственно по алюмосиликатным породам кислого и основного составов. В качестве примеров для моделирования процесса взаимодействия раствор—порода нами взяты достаточно детально изученные ртутные месторождения Терлиг-Хая в Туве и Чаган-Узунское в Горном Алтае [Кузнецов и др., 1970; Оболенский, 1985].

Процесс взаимодействия раствор—порода был смоделирован с помощью компьютерных программ „Chiller“ (Rock titration) [Reed, 1998] и „Селектор“ [Karpov et al., 1997] только для ассоциации нерудных

Таблица 8.

Результаты химических анализов свежих и измененных вмещающих пород некоторых ртутных месторождений [Кузнецов и др., 1978]

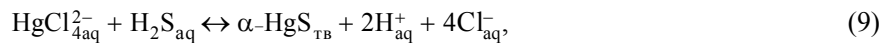
Порода, месторождение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п.	H ₂ O	Σ (мас.%)
Неизменный андезит-дацитовый порфирит (Телиг-Хая)	69,60	0,20	12,45	1,03	2,45	—	0,11	3,76	2,12	1,96	5,47	0,40	99,55
Аргиллизированный порфирит, гидрослюдастая зона	69,0	0,20	16,15	1,70	1,07	—	—	0,94	3,10	2,01	5,02	0,70	99,89
Аргиллизированный порфирит, каолиновая зона	58,00	0,40	26,20	0,82	0,31	—	—	0,94	0,20	2,24	10,00	1,40	100,52
Аргиллизированный порфирит, кварцевая зона	81,80	0,20	10,85	0,47	0,61	—	—	—	0,20	0,67	4,57	0,60	99,97
Неизменный серпентинит (Чаган-Узун)	33,82	0,48	3,58	6,48	2,82	35,40	0,22	2,57	—	—	15,35	—	100,72
Карбонатно-талловая порода	26,54	0,07	1,62	8,12	1,94	29,74	0,19	10,03	—	—	21,34	—	99,59
Лиственит	22,57	0,04	1,16	5,84	2,88	29,66	0,10	3,76	0,07	0,10	33,90	—	100,08
Окварцованный доломитизированный известняк	26,39	0,06	1,26	7,31	4,23	0,10	24,29	4,43	0,12	0,13	31,02	—	99,34

минералов на Чаган-Узунском ртутном месторождении. Моделирование проходило с использованием метода проточного реактора, когда изменение состава системы выражается как функция отношения вода/порода, являющаяся отношением общего количества исходного раствора к общему количеству прореагировавшей породы.

Аргиллизация и рудоотложение. Особенности процесса аргиллизации пород кислого состава были рассмотрены на примере гидротермального изменения андезитодацитового порфирита ртутного месторождения Терлиг-Хая (Тува) (табл. 8).

Моделирование состава инфильтрационной колонки проводилось с растворами, содержащими разные концентрации сульфидной серы (см. табл. 5) и при меняющемся соотношении количества раствора к породе (w/r) при 150 °С (рис. 6, а, б). При взаимодействии исходных кислых (рН = 4,7) высокохлоридных (4,2m) с содержанием сульфидной серы (0,0001m — VI а) и (0,001m — VI б) растворов с андезит-дацитовым порфиритом отмечается периодичность в осаждении киновари (α -HgS_{тв}) и металлической ртути (Hg_ж) и в их растворении в зависимости от прохождения свежих порций высокохлоридных гидротермальных растворов и повышения значения рН от 1,9 до 5,4 при полном растворении каолинита и осаждения в системе хлоритов Fe.

Отложение киновари при взаимодействии гидротермального раствора (VI а) с породой при температуре 150 °С происходит прежде всего за счет хлоридных комплексов (HgCl₂, HgCl₃⁻, HgCl₄²⁻), а раствора (VI б) — вследствие разложения дигидросульфидного комплекса ртути, Hg(HS)₂, согласно уравнениям реакции:



Осаждение самородной ртути из этих растворов связано с атомарной формой (Hg_{ақ}⁰), концентрация которой достигает равновесной с Hg_ж ($K_{150^\circ\text{C}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$). Исходя из проведенной нами ранее экспериментальной работы по изучению роли растворенной атомарной формы ртути (Hg_{ақ}⁰) в переносе ртути природными гидротермами [Гушина и др., 1990; Gushchina et al., 1994] выявилась возможность определения значительных концентраций Hg_{ақ}⁰ в хлоридно-сульфидных растворах в условиях высоких температур. При взаимодействии этих растворов с андезит-дацитовым порфиритом при прохождении последующих порций кислого высокохлоридного раствора (VI а) через породу (до 10 г) отмечается растворение киновари и образование тетрахлорида ртути (по уравнению 9), а при воздействии модельных растворов на породу (от 10 до 1000 г и более) данный комплекс ртути (раствор VI а) и киноварь превращаются в атомарную

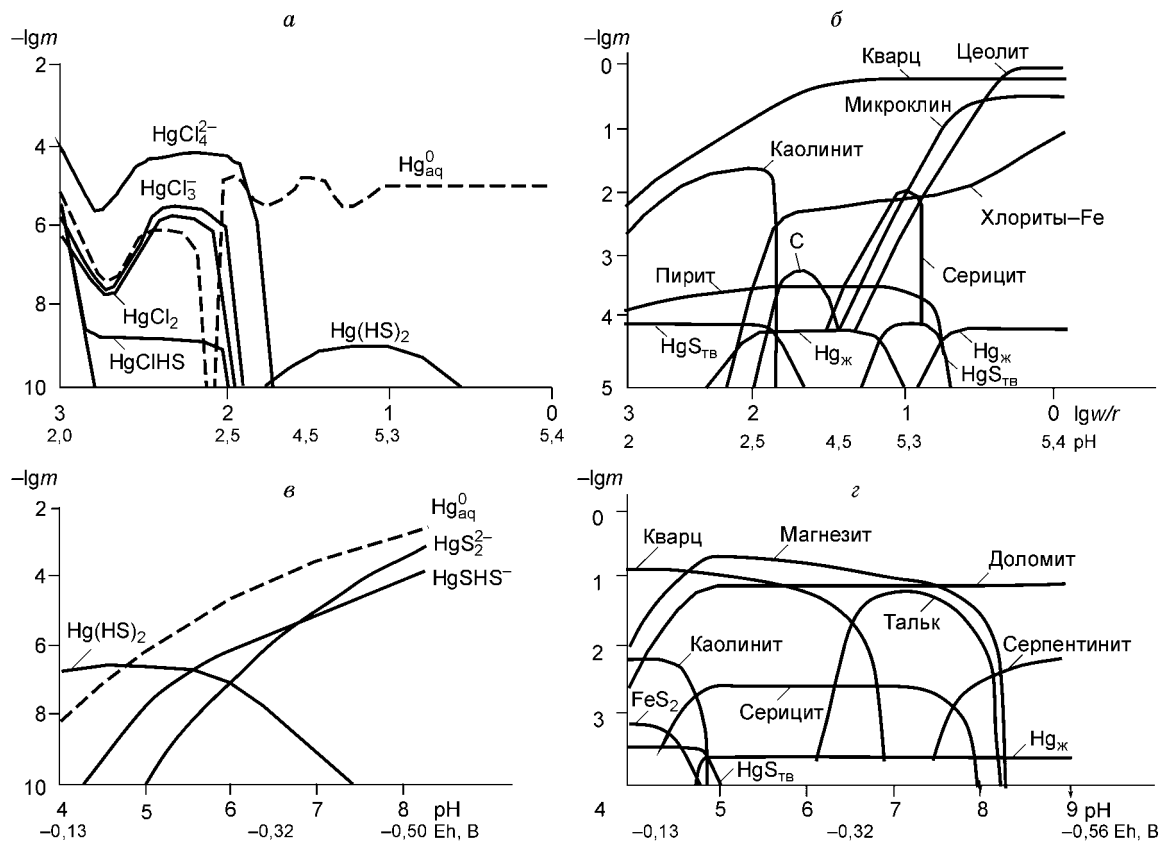
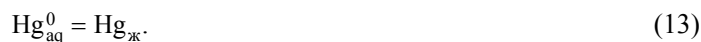
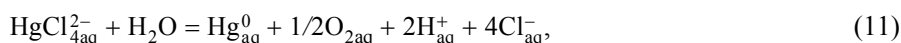


Рис. 6. Результат моделирования процессов аргиллизации и лиственизации.

При 150 °С (растворы VI а, б; см. табл. 5) андезитодацитового порфирита ртутного месторождения Терлиг-Хая (Тува) (а, б) и лиственизации при взаимодействии сульфидно-хлоридно-углекислого раствора при 150 °С (раствор VII; см. табл. 5) с серпентинитом Чаган-Узунского ртутного месторождения (в, з).

форму ртути (Hg_{aq}^0) под влиянием температуры (150 °С) и при резком повышении pH растворов от 2 до 5,4 (при полном растворении каолинита и осаждении хлоритов (дафнит и клинохлор), что приводит к насыщению ею минералообразующих растворов и отложению из них $Hg_{ж}$):



Самородные металлы в восстановленных растворах при высоких температурах становятся более устойчивыми в сравнении с их сульфидами [Колонин, Птицын, 1974; Fein, William-Jones, 1997].

Можно отметить, что последовательность отложения этих минералов во времени отражает возрастание щелочности минералообразующих растворов в ходе развития гидротермального процесса и изменение химического состава порфиритов в процессе их аргиллизации [Кузнецов и др., 1978; Борисенко, Гречищева, 1982]. Мольные количества элементов в растворе по мере продвижения модельных растворов при взаимодействии их с породой выразились в резком снижении содержания Fe и Al (на несколько порядков), в уменьшении концентрации K, Ca и Ba, но в повышении содержания Na и Si.

Наблюдаемая во вмещающих породах горизонтальная метасоматическая зональность и одновременность рудоотложения и рудосопровождающего метасоматоза (осаждение киновари в определенных зонах метасоматических колонок) подтверждается результатами проведенного термодинамического моделирования. Теоретическая колонка кислотного выщелачивания андезитодацитового порфирита, полученная при компьютерном моделировании, выглядит следующим образом: Кв + Каол + Пир + Кин → Кв + Хл + Сер + $Hg_{ж}$ (Кин) → Кв + Мк + Хл + Цеол + $Hg_{ж}$.

Итак, киноварь может образовывать мелкую метасоматическую вкрапленность во внутренних частях этих колонок, если она не вся превратилась в самородную ртуть при воздействии хлоридно-сульфидного

гидротермального раствора на неизменные порфириты. Для эффективного осаждения киновари необходимо смешение горячего высокохлоридного металлоносного раствора с холодными сероводородными водами, как было показано выше при описании модели смешения.

Лиственизация и рудоотложение. Из числа известных ртутных месторождений благоприятным объектом для термодинамического моделирования процесса взаимодействия сульфидно-хлоридно-углекислых растворов с серпентинитами является Чаган-Узунское месторождение [Оболенский, Борисенко, 1978; Кузнецов и др., 1978].

Моделирование состава метасоматической колонки гидротермально измененных серпентинитов проводилось с раствором сульфидно-хлоридно-углекислого состава (VII) (см. табл. 5) при 150 °С. Результаты расчета приведены для системы, когда отношения $MgO:CaO:SiO_2 = 2:1:1$ (т. е. при некотором недостатке кремнезема) (см. рис. 6, в, з). При воздействии исходного щелочного ($pH = 8,4$) сульфидно-хлоридного флюида, содержащего $CO_{2газ}$, на неизменный серпентинит происходит частичное его преобразование в тальк и нейтрализация раствора, наблюдается осаждение доломита, магнезита, серицита и кварца, а поскольку металлоносный раствор насыщен атомарной формой Hg_{aq}^0 , то и возможно осаждение самородной ртути (по уравнению 13), что указывает на умеренно-восстановительную обстановку в растворе. Взаимодействие растворенного H_2S_{aq} с вмещающими породами приводит к осаждению пирита (FeS_2) и дальнейшему понижению pH раствора до 4,5 и ниже, что способствует образованию каолинита, пирита, графита и киновари. В этой зональной метасоматической колонке наблюдается совместное нахождение в лиственицах пирита и киновари. Изменение серпентинита сопровождается резким привнесением углекислоты, Ca и некоторым выносом Mg [Кузнецов и др., 1978]. За перенос ртути при воздействии гидротермального раствора на серпентиниты ответственны сульфидные формы (HgS_2^{2-} , $HgSHS^-$ и $Hg(HS)_2$), по мере проявления кислотно-щелочной эволюции минералообразующего раствора, а осаждение α - $HgS_{тв}$ происходит из слабокислого раствора за счет разложения этих комплексов (уравнения 5, 6, 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение минерального состава руд, околорудных метасоматитов и состава гидротермальных рудонных растворов, сформировавших различные типы ртутных месторождений, позволяет рассматривать процессы их образования в системах: $Hg-H_2O-Cl-H_2S-CO_2$ и $Hg-Sb-H_2O-Cl-H_2S-CO_2$ в пределах изменения установленных природных физико-химических параметров протекания этих процессов.

Характерным для вод современных термальных источников является отсутствие хлоридных форм ртути, и за ее перенос ответственны при низких температурах сульфидно-гидросульфидный комплекс $HgSHS^-$, а при повышенных (>200 °С) — атомарная форма Hg_{aq}^0 , которая остается ведущей даже и при низких температурах в бессероводородных водах. Оказалось, что флюиды способны транспортировать ртуть в виде $Hg_{газ}$, накопление которой в газовой фазе происходит вследствие перехода в нее сульфидных форм $Hg(II)$ и Hg_{aq}^0 . Отложение киновари из растворов источников происходит при понижении температуры и концентрации сульфидной серы. Поскольку перенос Sb и As гидротермами осуществляется в основном гидрокомплексами $Sb(OH)_3$ и $HAsO_2$, то для осаждения сульфидов сурьмы и мышьяка, в отличие от ртути, помимо снижения температуры необходимо присутствие растворенного H_2S .

Для кислых хлоридных растворов, содержащих низкие концентрации сульфид-иона, доминирующими формами переноса ртути при высоких температурах являются хлоридные комплексы ($HgCl_n^{2-n}$). Отложение киновари из этих растворов происходит при их охлаждении и связано с повышением концентрации сульфидной серы за счет смешения с растворами, содержащими H_2S , либо при метасоматическом замещении вмещающих пород, обогащенных сульфидами.

Растворы натриево-бикарбонатно-хлоридного и натриево-карбонатно-хлоридного составов — близонейтральные или щелочные, и перенос ртути ими осуществляется в виде сульфидных комплексов HgS_2^{2-} , $HgSHS^-$ и отчасти Hg_{aq}^0 , а сурьмы — в виде моносульфидного SbS_2^- или гидрокомплекса $Sb(OH)_3$. Основными факторами отложения киновари из растворов являются их охлаждение и понижение концентрации сульфидной серы, а для осаждения сульфида сурьмы помимо снижения температуры необходимо понижение pH и присутствие растворенного H_2S . Изотермическое кипение ($P = f(T)$) растворов и конденсация при охлаждении несущей газовой фазы ($Hg_{газ}$ и $H_2S_{газ}$) приводят также к осаждению киновари.

Таким образом, этим типам растворов, по-видимому, и принадлежит ведущая роль в формировании большинства известных гидротермальных месторождений ртути, поскольку они имеют наиболее широкое распространение в природных гидротермальных системах и с ними связано отложение концентрированных руд.

На рассмотренных выше ртутных месторождениях, различающихся по составу формирующих их гидротермальных растворов, развитие околорудного метасоматоза протекает по-разному. На месторождениях, созданных сульфидно-хлоридными растворами, слабо проявлен предрудный и весьма интенсивно рудосопровождающий метасоматоз. Отложение основной массы руд завершает рудосопровождающий метасоматоз. На месторождениях, созданных сульфидно-хлоридно-углекислыми растворами, одинаково интенсивно проявлены дорудные и сорудные метасоматиты. Отложение первых генераций киновари происходит в начале рудосопровождающего метасоматоза, основная же масса руд отлагается в заключительную его стадию вместе с каолинитом (диккитом). На месторождениях, в формировании которых принимают участие сульфидно-бикарбонатно-карбонатные растворы, метасоматиты предрудной стадии резко преобладают над рудосопровождающими метасоматитами. Отложение основной массы руд завершает рудосопровождающий метасоматоз.

Рассмотренные модели формирования ртутных месторождений объясняют многие спорные вопросы их генезиса: пространственную обособленность от других типов оруденения и проявлений магматизма, высокую металлоносность и пестроту химического состава рудообразующих растворов, как правило, соответствующего составу тех или иных типов экзогенных вод, мантийный источник Hg (Sb, As,) и заимствованный из пород для S, Ba, Sr, Ni, Co, Pb, что следует из изотопно-геохимических данных.

Важная роль участия экзогенных вод в формировании ртутных месторождений выражается в том, что они являются не только средой для накопления Hg, но и источником целого ряда элементов (Ba, Sr, S и др.), а также служат в качестве эффективного геохимического барьера для отложения руд (H_2S , SO_4^{2-} , O и др.). В геологическом отношении их участие в рудообразовании выражается в палеогидрогеологическом контроле ртутного оруденения на региональном и локальном уровнях [Борисенко, 1990].

Авторы выражают благодарность д-ру хим. наук В.И. Белеванцеву за совместные исследования миграции ртути в гидротермальных растворах и профессору Орегонского Университета (США) М. Риду за возможность использования программы „Chiller“.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (04-05-64399, 04-05-64485) и НШ (4933. 2006. 5) и Минобрнауки РФ РНП. 2.1.1.720.

ЛИТЕРАТУРА

Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. Гидротермальные растворы и миграция ртути // Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. Новосибирск, Наука, 1982, с. 3—49.

Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. Растворимость антимонита Sb_2S_3 : экспертиза известных интерпретаций и уточнения // Геохимия, 1998а, № 1, с. 65—72.

Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. Сурьма в гидротермальных растворах: анализ и обобщение данных о хлорокомплексах сурьмы (III) // Геохимия, 1998б, № 10, с. 1033—1038.

Белеванцев В.И., Малкова В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. Равновесие и электронные спектры хлорокомплексов ртути (II) в перхлоратно-водной среде // Журн. координационной химии, 2004, т. 30, № 7, с. 499—506.

Борисенко А.С. Палеогидрогеологический контроль эпитептермального оруденения Алтае-Саянской складчатой области // Источники рудного вещества и физико-химические условия эпитептермального рудообразования. Новосибирск, Наука, 1990, с. 74—84.

Борисенко А.С. Рудообразующие системы низкотемпературных гидротермальных месторождений (типы систем, генетические модели, факторы рудопродуктивности): Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. Новосибирск, ОИГГМ СО РАН, 1999, 97 с.

Борисенко А.С., Гречищева В.Н. Формации околорудных метасоматитов ртутных месторождений Тувы // Гидротермальное низкотемпературное рудообразование и метасоматоз. Новосибирск, Наука, 1982, с. 43—82.

Борисенко А.С., Васильев В.И., Оболенский А.А., Шугурова Н.А. Состав газовой-жидких включений в минералах руд ртутных месторождений и химизм растворов // Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 673—676.

Борисенко А.С., Сотников В.И., Изох А.Э., Поляков Г.В., Оболенский А.А. Пермотриасовое оруденение Азии и его связь с проявлением плюмового магматизма // Геология и геофизика, 2006а, т. 47 (1), с. 166—182.

Борисенко А.С., Наумов Е.А., Оболенский А.А. Типы золото-ртутных месторождений и условия их образования // Геология и геофизика, 2006б, т. 47 (3), с. 342—354.

Гущина Л.В., Белеванцев В.И., Оболенский А.А. Определение растворимости $Hg_{ж}$ в воде методом высокотемпературной спектrophотометрии // Геохимия, 1989, № 2, с. 274—281.

Гущина Л.В., Белеванцев В.И., Колонин Г.Р., Оболенский А.А. О роли атомарной растворенной формы Hg_{aq}^0 в природных гидротермах // Источники рудного вещества и физико-химические условия эпитептермального рудообразования. Новосибирск, Наука, 1990, с. 113—123.

Гущина Л.В., Боровиков А.А., Шебанин А.П. Экспериментальное изучение комплексобразования сурьмы (Ш) в сульфидных щелочных растворах при повышенных температурах методом КР-спектроскопии // *Геохимия*, 2000, № 5, с. 565—568.

Дистанов Э.Г., Сотников В.И., Оболенский А.А., Борисенко А.С., Берзина А.П., Ковалев К.Р. Основные факторы формирования больших и уникальных месторождений мантийно-коровых рудообразующих систем (на примере Сибири) // *Геология и геофизика*, 1998, т. 39 (7), с. 870—881.

Карпов Г.А. Современные гидротермы и ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение. М., Наука, 1988, 183 с.

Колонин Г.Р., Птицын А.Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Новосибирск, Наука, 1974, 102 с.

Кузнецов В.А. Чаган-Узунское ртутное месторождение на Алтае // *Вестник Зап.-Сиб. геол.-гидрогеод. треста*, 1934, № 5, с. 26—36.

Кузнецов В.А. Пезасское месторождение киновари на западном склоне Кузнецкого Алатау // *Вестн. Зап.-Сиб. геол. упр.*, 1939, № 3, с. 18—26.

Кузнецов В.А. Геологическое строение и полезные ископаемые Тайдоно-Терсинского района западного склона Кузнецкого Алатау // *Материалы по геологии Западной Сибири*. Томск, 1940, вып. 10, № 52, с. 1—102.

Кузнецов В.А. Западно-Сибирская ртутная провинция // *Вестн. Зап.-Сиб. геол. упр.*, 1943, № 5, с. 1—22.

Кузнецов В.А. Закономерности образования и пространственного размещения ртутных месторождений в Алтае-Саянской складчатой области // *Закономерности размещения полезных ископаемых*, Т. 1. М., 1958, с. 275—288.

Кузнецов В.А. Центрально-Азиатский ртутный пояс // *Геология и геофизика*, 1974 (5), с. 103—112.

Кузнецов В.А., Мухин А.С. Новое месторождение ртути в Горном Алтае // *Вестник Зап.-Сиб. геол. треста*, 1936, № 1/2, с. 16—22.

Кузнецов В.А., Оболенский А.А. Вопросы генезиса ртутных месторождений и проблема источников рудного вещества // *Геология и геофизика*, 1970 (4), с. 44—56.

Кузнецов В.А., Оболенский А.А., Васильев В.И. Опыт систематики ртутных месторождений Сибири и Дальнего Востока на формационной основе // *Эндогенные рудные формации Сибири и Дальнего Востока*. М., Наука, 1966, с. 197—202.

Кузнецов В.А., Васильев В.И., Оболенский А.А., Щербань И.П. Геология и генезис ртутных месторождений Алтае-Саянской области. Новосибирск, Наука, 1978, 294 с.

Наумов Е.А., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Задорожный М.В., Мурзин В.В. Физико-химические условия формирования эпитеpmальных золото-ртутных месторождений // *Геология и геофизика*, 2002, т. 43 (12), с. 1055—1064.

Оболенский А.А. Генезис месторождений ртутной рудной формации. Новосибирск, Наука, 1985, 193 с.

Оболенский А.А., Борисенко А.С. О соотношении лиственитизации и рудоотложения на ртутных месторождениях магнезиально-карбонатно-киноварного (лиственитового) типа // *Геология и генезис редкометаллических и полиметаллических месторождений Сибири*. Новосибирск, Наука, 1978, с. 27—42.

Оболенский А.А., Борисенко А.С. Физико-химические параметры и главные факторы рудообразования на эпитеpmальных месторождениях ртути, сурьмы и мышьяка // *Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования*, Т. 2. Новосибирск, Наука, 1979, с. 181—193.

Оболенский А.А., Борисенко А.С., Оболенская Р.В. Природа гидротермальных растворов и источники рудного вещества эпитеpmальных месторождений ртути, сурьмы и мышьяка // *Природа растворов и источники рудообразующих веществ эндогенных месторождений*. Новосибирск, Наука, 1979, с. 42—71.

Оболенский А.А., Берзин Н.А., Дистанов Э.Г., Сотников В.И. Металлогения Центрально-Азиатского орогенного пояса // *Геология и геофизика*, 1999, т. 40 (11), с. 1588—1604.

Озерова Н.А. Ртуть и эндогенное рудообразование. М., Наука, 1986, 231 с.

Павлова Г.Г., Гущина Л.В., Боровиков А.А., Борисенко А.С., Оболенский А.А. Серебро и сурьма в гидротермальных растворах Ag-Sb месторождений // *Геология и геофизика*, 2004, т. 45 (10), с. 1186—1197.

Рожков А.М. Газовый состав, Ra радиоактивность, изотопное соотношение $^3\text{He}/^4\text{He}$ как индикатор условий рудоотложения из термальных вод кальдеры Узон (Камчатка) // *Вулканология и сейсмология*, 1979, № 6, с. 30—40.

Сорокин В.И., Покровский В.А., Дадзе Т.П. Физико-химические условия сурьмяно-ртутного оруденения. М., Наука, 1988, 144 с.

Чудаев О.В., Чудаева В.А., Карпов Г.А., Эдмундс У.М., Шанд П. Геохимия вод основных геотермальных областей Камчатки. Владивосток, Дальнаука, 2000, 157 с.

Шикина Н.Д., Ходаковский И.Л., Озерова Н.А. Новые данные о формах переноса ртути гидротермальными растворами // Геохимия процессов рудообразования. М., Наука, 1982, с. 137—160.

Borisenko A.S., Obolenskiy A.A., Naumov E.A. Global tectonic setting and deep mantle control on Hg and Au-Hg deposits // Mineral deposits research: Meeting the Global Challenge. Springer, 2005, v. 1, p. 3—6.

Davey H.A., van Moort J.C. Current mercury deposition at Ngawha Springs, New Zealand // Appl. Geochem., 1986, № 1, p. 75—93.

Fein J.B., William-Jones A.E. The role of mercury-organic interactions in the hydrothermal transport of mercury // Econ. Geol., 1997, v. 92, p. 20—28.

Giggenbach W.F., Shinohara H., Kusakabe M., Ohba T. Formation of volcanic brines through interaction of magmatic gases, seawater, and rock within the White Island volcanic-hydrothermal system, New Zealand // Special Publications of the Society of Economic Geologists / Eds. S. Simmons, I. Graham, 2003, № 10, p. 19—40.

Gushchina L.V., Belevantsev V.I., Obolenskiy A.A. Hg_{aq}^0 in mercury transport by hydrothermal solutions // Geochem. Intern., 1994, v. 31, № 1, p. 93—99.

Gushchina L.V., Obolenskiy A.A., Naumov E.A. Mercury mineralization in modern hydrothermal systems: computer modeling of ore-forming processes // Metallogeny of the Pacific Northwest: tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins: Proc. Interim IAGOD Conf. Vladivostok, Dalnauka, 2004, p. 634—637.

Higuera P., Oyarzum R., Munha J., Morata D. The Almaden metallogenic cluster (Ciudad Real, Spain): alkaline magmatism leading to mineralization process at an intraplate tectonic setting // Rev. Soc. Geol. Esp., v. 13 (1), 2000, p. 105—119.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. 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 // Comput. Geosci., 1992, v. 18, p. 899—947.

Karpov I.K., Chudnenko K.L., Kulik D.A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibrium and numerical algorithms // Amer. J. Sci., 1997, v. 297, p. 767—806.

Naumov E.A., Airiyants A.A., Borisenko A.S., Borovikov A.A., Kamenskiy I.L., Reutskiy V.N. Helium, carbon and oxygen isotope composition study of the epithermal deposits // Metallogeny of the Pacific Northwest: tectonics, magmatism and metallogeny of active continental margins: Proc. Interim IAGOD Conf. Vladivostok, Dalnauka, 2004, p. 300—303.

Obolenskiy A.A., Gushchina L.V. Antimony in hydrothermal solutions: forms of transfer, metal content, and conditions of stibnite deposition // Mineral deposits: processes to processing. Balcema, Rotterdam, 1999, p. 129—132.

Obolenskiy A.A., Naumov E.A. Global mercury belts and geodynamic position of ore-forming systems of mercury deposits // Mineral exploration and sustainable development. Millpress, 2003, p. 511—515.

Reed H.M. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and aqueous phase // Geochim. Cosmochim. Acta, 1982, v. 46, p. 513—525.

Reed M.H. Calculation of simultaneous chemical equilibrium in aqueous-mineral-gas systems and application to modeling hydrothermal process // Techniques in hydrothermal ore deposits geology. Rev. Econ. Geol., 1998, v. 10, p. 109—124.

Torgersen T., Jenkins W.J. Helium isotopes in geothermal systems: Iceland. The Geysers, Raft River and Steamboat Springs // Geochim. Cosmochim. Acta, 1981, v. 46, p. 739—745.

Torgersen T., Lupton J.E., Sheppard D.C., Giggenbach W.F. Helium isotope variations in thermal areas of New Zealand // J. Volcan. Geotherm. Res., 1981, № 12, p. 283—294.

*Поступила в редакцию
23 июня 2006 г.*