

КОМПЬЮТЕРНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА И ОТЛОЖЕНИЯ СУРЬМЫ И ЗОЛОТА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ Au-Sb МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А.А. Оболенский, Л.В. Гущина, А.С. Борисенко, А.А. Боровиков, П.А. Неволько

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптога, 3, Россия

Приводятся результаты моделирования возможных механизмов совместного переноса и отложения Au и Sb для разнообразных по составу рудообразующих растворов при формировании Au-Sb месторождений, представленные с помощью компьютерной программы Chiller тремя моделями: простого охлаждения, изохлальной кипения ($P = f(T)$) и взаимодействия раствор—порода на примере Удерейского Au-Sb месторождения на Енисейском кряже. Исследовано поведение Sb(III) и Au(I) в системе Au—Sb—Fe—Cu—Pb—Zn—As—H₂O—Cl—H₂S—CO₂ в гидротермальных условиях, и выявлена важная роль не только слабощелочных—близейтральных, но и восстановленных кислых, обогащенных Fe_{aq}⁺⁺, низкохлоридных с высоким содержанием CO₂ и высокохлоридных гидротермальных растворов в образовании золотоносных минеральных парагенезисов Au-Sb руд.

Золото-сурьмяные месторождения, термодинамические модели, рудообразующие системы, состав гидротермальных растворов, формы переноса золота и сурьмы, металлоносность растворов.

COMPUTER THERMODYNAMIC MODELING OF THE TRANSPORT AND DEPOSITION OF Sb AND Au DURING THE FORMATION OF Au-Sb DEPOSITS

A.A. Obolenskiy, L.V. Gushchina, A.S. Borisenko, A.A. Borovikov, and P.A. Nevol'ko

Using the Chiller computer program, we performed modeling of the mechanisms of the joint transport and deposition of Au and Sb from various ore-forming solutions during the formation of Au-Sb deposits. Three models are considered by the example of the Uderei Au-Sb deposit in the Yenisei Ridge: (1) simple cooling (cooling only), (2) iso-enthalpy boiling ($P = f(T)$), and (3) solution—rock interaction (rock titration model). The behavior of Sb(III) and Au(I) in the system Au—Sb—Fe—Cu—Pb—Zn—As—H₂O—Cl—H₂S—CO₂ under hydrothermal conditions was studied. It is shown that both weakly alkaline (near-neutral) and reduced acidic Fe_{aq}⁺⁺-enriched low-chloride high-CO₂ and high-chloride hydrothermal solutions play a crucial role in the formation of gold parageneses of Au-Sb ores.

Au-Sb deposits, thermodynamic models, ore-forming systems, composition of hydrothermal solutions, Au and Sb transport species, metal transport capacity of solutions

ВВЕДЕНИЕ

В существующих классификациях рудных месторождений кварцево-жильные Au-Sb месторождения относятся к золото-сурьмяной или золото-антимонитовой березитовой рудной формации [Оболенский, Оболенская, 1972; Шер, 1972, 1974; Дистанов и др., 1975, 1977; Индолев, 1975; Бергер, 1977, 1978; Индолев и др., 1980; Obolenskiy et al., 2003]. На самостоятельность Au-Sb месторождений впервые обратил внимание Е.Е. Захаров [1953], выделив группу «золото-антимонит-кварцевых» месторождений как рудную формацию среди других золото-кварцевых рудных формаций, вместе с тем эти месторождения всегда рассматривались как важнейший источник сурьмяной руды [Wang, 1952; Miller, 1973; Федорчук, 1985; и др.]. Месторождения золото-сурьмяной рудной формации известны во многих металлогенических провинциях и рудных поясах разного возраста — от раннедокембрийских до мезозойских, однако наиболее типичные крупные месторождения располагаются в рифтогенных структурах древних кратонов в Южно-Африканской (Гравелот, Юнайтед-Джек, Вейгель, Индарама, Готик), Австралийской (Блу-Спек, Вилуна), Енисейской (Удерей, Раздольнинское) и Южно-Китайской (Воси, Сигуаньшань) провинциях. Золото-сурьмяные месторождения известны в герцинидах Центрального французского массива (Ла-Люссет, Шателье, Брауд-Массиак, Шарм), Восточной Австралии (Кастерфилд, Хиллгров), Боливии (Чилко-Кобиха) и Урала (Арамашевское, Аятское), а также в мезозоидах Яно-Колымского складчато-над-

вигового пояса (Сарылах, Сентачан, Малтан) и Забайкалья (Апрелковское). Таким образом, Au-Sb месторождения образуют довольно однородную устойчивую группу, генетически обособленную от других типов как сурьмяных эпитермальных, так и жильных золоторудных месторождений, как правило, являющихся закономерным звеном при формировании рудных комплексов, связанных с развитием плутогенных Sn-W, W-Mo, Cu-Mo и Cu порфировых рудообразующих систем [Groves et al., 1998; Sillitoe, Thompson, 1998; Thompson et al., 1999]. Не обнаруживают они связей и с золоторудными месторождениями, связанными с гранитами и выделенными в последнее время в самостоятельную генетическую группу [Sillitoe, 1991; Lang, Baker, 2001]. Определенные пространственно-временные связи Au-Sb месторождений в ряде провинций установлены с кварцево-жильными Au-малосульфидными и Au-шеелито-кварцевыми месторождениями, которые относят к орогенным золоторудным месторождениям [Groves et al., 1998]. Такие соотношения Au-Sb, Au-кварцевых и Au-шеелит-кварцевых жильных гидротермально-метаморфогенных месторождений известны, например, в Южно-Африканской, Восточно-Австралийской, Енисейской и Яно-Колымской провинциях [Дистанов и др., 1977; Бергер, 1978; Groves et al., 1998]. Размещение Au-Sb месторождений, как правило, контролируется крупными разломами, что предопределяет формирование протяженных рудных поясов и зон, а вмещающими породами месторождений, как правило, являются метаморфизованные черносланцевые толщи, слагающие внутриконтинентальные рифтовые структуры или тектонически активизированные пассивные окраины кратонов (складчато-надвиговые пояса).

Именно для таких структур установлено локальное развитие зон коллизионного метаморфизма [Вершинин, 2008] вдоль глубинных разломов и надвигов, контролирующих, как правило, размещение Au-малосульфидно-кварцевых и Au-Sb месторождений (Адыча-Тарынский рудный пояс в Якутии, Ишимбинская рудная зона в Енисейском кряже и др.).

Типичные Au-Sb месторождения характеризуются довольно простым минеральным составом руд. В процессе минералообразования различается несколько этапов и стадий. Главные рудные минералы двух ранних стадий — арсенопирит-пиритовой и пирит-арсенопирит-антимонитовой: антимонит, бертьерит, пирит, арсенопирит, золото; среди жильных преобладают кварц, реже анкерит. В небольших количествах отмечаются кальцит, сидерит, доломит, мусковит, гидрослюда, альбит, хлорит, более характерные для вмещающих оруденение березитов.

Состав минеральных ассоциаций последующих стадий минерализации усложняется. В рудах в больших количествах появляются сфалерит, галенит, халькопирит, тетраэдрит, халькостибит, гудмундит, самородные серебро и сурьма, джемсонит, буланжерит, шеелит, пирротин, марказит, ульманнит, коринит, пентландит, герсдорфит и другие более редкие минералы. Контроль рудной минерализации разрывными структурами предопределяет жильную форму рудных тел, выдержанных по простиранию и падению. Среди магматических образований близкими по времени к формированию Au-Sb месторождений в ряде провинций установлены дайковые комплексы щелочных базитов, локализованные в тех же разрывных структурах [Индолев и др., 1980; Ashley, Graw, 2004].

Геохимической особенностью Au-Sb месторождений является развитие в рудах типичной ассоциации Sb-As-Au(\pm Ag)-Cu-Se-Zn-W, отсутствие в рудах минералов ртути и ее крайне низкие содержания в отдельных минералах руд: пирите ($1-2 \cdot 10^{-4}$ %), антимоните ($2 \cdot 10^{-6}-5.6 \cdot 10^{-5}$ %) и золоте (<1 %) [Озерова, 1986; Ashley et al., 2000], что, в первую очередь, объясняется разными уровнями источников рудного вещества (мантийных для ртутных и коровых для Au-Sb месторождений) и типом рудообразующих систем [Оболенский, 1985; Борисенко, 1999, Lang, Baker, 2001].

Для руд этих месторождений характерна линейная корреляция между Au и As в ранней сульфидной стадии, а также Au и Sb для поздних стадий [Gao et al., 1995; Ashley et al., 2000; Амузинский и др., 2001]. В ранней сульфидной ассоциации золото тонкодисперсное и в основном концентрируется в арсенопирите (до 0.16—0.3 мас.%), пирите (0.02 мас.%), а также в виде отдельных золотин в сростании с рудными минералами. Содержание Au составляет *n*, г/т, и оно имеет высокую пробность (900—1000 %) [Бергер, 1978; Федорчук, 1985; Madu et al., 1990]. Золотоносность минеральных ассоциаций с бертьеритом и антимонитом повышается при их пространственном совмещении с минеральными парагенезисами ранней золото-сульфидно-кварцевой ассоциации [Дистанов и др., 1975, 1977; Индолев и др., 1975; Peters et al., 1990; Buchholz et al., 1994], хотя общее его содержание в этой минеральной ассоциации также не превышает первых г/т, а примесь золота устанавливается и в антимоните (месторождение Нагамби) [Gao et al., 1995].

На ряде Au-Sb месторождений (Мари Роз в Испании, Карма в Боливии, Вест Гор в Канаде, Терек в Киргизии, Сентачан, Сарылах и др. в Якутии, Бужад в Марокко и др.) в составе руд, кроме ранних золотоносных минеральных ассоциаций (золото-сульфидно-кварцевой и кварц-антимонит-бертьеритовой), проявлена поздняя ассоциация сурьмяных сульфосолей Pb, Cu, Bi, Ag. Для руд этих месторождений корреляция между Au и Sb отсутствует и золотоносность сурьмяных руд линейно зависит от количества сурьмяных сульфосолей Cu, Pb в их составе [Индолев и др., 1980; Амузинский и др., 2001]. Для руд на

Таблица 1. Температура гомогенизации и концентрация растворов флюидных включений в минералах руд Au-Sb месторождений

Месторождение, район	T, °C гомогенизации	Концентрация NaCl-экв. (мас. %); состав газовой фазы	Источник
<i>Архей—Неопротерозой</i>			
Мурчисон, ЮАР	380—250	8.0	[Schoch, Killic, 1991]
Вилуна, Австралия	370—270 335—145	6.0; CO ₂ , CH ₄ 26.0	[Hagemann et al., 1990, 1992a,b; Hagemann, Luders, 2003]
Удерей, Енисейский край	350—200 180—120	до 1.0; CO ₂ , CH ₄ до 30.0; CO ₂	Данные авторов; [Дистанов и др., 1975]
<i>Палеозой</i>			
Хиллгров, Австралия	250—195 195—100	4.8 1.8	[Ashley, Graw, 2004] »
Хот Алье, Франция	386—261	8.4—0.4	[Bril, Beaufort, 1989]
Вильоранж, Франция	400—150 240—140	4.0—0.5 6.0—2.0; CO ₂ , CH ₄	[Boiron et al., 1988, 1989, 2001]
Бриод (рудный район), Франция	350—250 260—150		[Bril, Beaufort, 1989; Boiron et al., 2001]
Ходжкинсон, Австралия	340—120	8.0—2.0	[Peters et al., 1990]
Мари Роз, Испания	390—150	9.0; CO ₂ , CH ₄ , N ₂	[Ortega et al., 1996]
Эль Джанкалон, Испания	350—150	5.0—0.5	[Ortega, Vindel, 1995]
Вест Гор, Канада	400—350 280—250	28.0—0.5	[Kontak et al., 1996]
<i>Мезокайнозой</i>			
Сарылах, Якутия	380—270 250—180 180—130	5.0—0.5	[Манучарянц, Маркова, 1977] » Данные авторов
Сентачан, Якутия	325—200	7.9—3.4	»
Сноуберд, Канада	258—200	4.3	[Madu et al., 1990, 1995]
Карма, Боливия	400—300 230—130 350—100	8.0—3.0	[Dill et al., 1994, 1995] » »

этих месторождениях характерно Au разной пробы: 900—1000 и 890—750 ‰, отвечающее двум стадиям минералообразования — кварц-золото-антимонитовой и сульфидно-сульфосольной [Индолев и др., 1980]. Для руд таких месторождений типична ассоциация антимонита и золота с аурустибитом и другими интерметаллическими соединениями Au и Sb и высокое (до 500 г/т) содержание золота в рудах месторождений Мурчисон Сарылах, Сентачан, Вест Гор [Бергер, 1978; Kontak et al., 1996; Амузинский и др., 2001].

На Au-Sb месторождениях, в рудах которых распространены сульфосоли, установлено наложение поздней сульфосольной минеральной ассоциации на более раннюю кварц-золото-антимонитовую [Индолев и др., 1980; Ortega et al., 1995; Kontak et al., 1996]. Возникновение сульфосольного парагенезиса минералов связывается с воздействием высокохлоридных гидротермальных растворов, содержащих Cu, Pb, Ag, Zn, Sn, на кварцево-антимонитовую минеральную ассоциацию ранних стадий. Таким образом, на этих Au-Sb месторождениях установлено две различающиеся по физико-химическим условиям образования и составу минеральные ассоциации: ранняя кварц-золото-антимонитовая и поздняя кварц-антимонит-сульфосольная с аурустибитом.

Исследование флюидных включений в минералах руд показало, что в процессе образования Au-Sb месторождений участвуют рудообразующие растворы, различающиеся по составу, физико-химическим параметрам и как следствие — металлоносности (табл. 1). Ранние минеральные ассоциации Au-Sb месторождений, подобно минеральным ассоциациям месторождений малосульфидной золото-рудной формации, формировались при участии низкоконцентрированных (NaCl = 10.2—0.4 мас. %) гетерогенных растворов, содержащих преимущественно CO₂, CH₄ и N₂, при температурах 418—206 °C и давлениях 1.2—1.0 кбар.

Следующая по времени отложения кварц-золото-(бертьерит)-антимонитовая ассоциация формировалась при участии практически таких же по составу растворов, но характеризующихся более низкими температурами (389—129 °C), концентрациями солей (NaCl = 8—2 мас. %) и давлениями (1.0—0.3 кбар.).

Таблица 2.

Изотопный состав кислорода и углерода в гидротермальных растворах Au-Sb месторождений [Борщевский и др., 1984]

Месторождение, провинция	Минерал	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	T , °C гомогенизации	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ H_2O гидротермального раствора
Удере́й, Енисейский кряж	Кварц	+18.0	—	250—320	+4.4
	CO ₂ из кварца	+16.8	-5.3		+4.4
	Кальцит	+16.0	-5.0	140—180	+4.4
	Кварц	+19.6	—	180—270	+4.4
	CO ₂ из кварца	+16.8	-5.7	—	+4.4
Сары́лах, Якутия	Кварц	+16.7	—	170—240	+4.5
	CO ₂ из кварца	+0.1	-13.0	—	-12.3
Ита́ка, Забайкалье	Кварц	+12.7	—	180—230	+0.2
	Кальцит	+1.6	-2.0	140	-14.6
	Кварц	+12.2	—	180—230	+0.2
	Кальцит	12.8	-0.9	140	+0.2
Апрелковское, Забайкалье	Кварц	+14.7	—	160—260	+1.0
	CO ₂ из кварца	+13.4	-7.0	—	+1.0
	Кальцит	+11.7	-0.6	140—150	+1.0
Майское, Забайкалье	Кварц	+18.3	—	160—200	+4.6
	Кальцит	+18.3	-0.5		+4.6
Кускунугское, Тува	Кварц	+18.2	—	180—260	+7.2
	CO ₂ из кварца	+9.6	-6.2	—	-2.8

Минеральные парагенезисы, сформированные такими растворами, характеризуются содержаниями Au в рудах $n=10$ г/т. Основываясь на имеющихся изотопных данных $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, для этих рудообразующих растворов наиболее вероятно предположить их метаморфогенное происхождение [Дистанов и др., 1977; Madu et al., 1990; Cox et al., 1991; Gao et al., 1995; Оболенский и др., 2007]. В подтверждение такого вывода о природе гидротермальных растворов, формировавших Au-Sb месторождения, свидетельствуют довольно высокие значения $\delta^{18}\text{O}$ (4.4—7.2 ‰), которые позволяют допустить существенную роль метаморфогенных растворов, возникших на «зеленосланцевой стадии» регионального метаморфизма черносланцевых толщ, в процессах гидротермального рудообразования в Енисейском кряже и Забайкалье (табл. 2). Исходные значения $\delta^{18}\text{O}$ закономерно уменьшаются до 0.2—1.0 ‰ по мере изменения глубины процессов рудообразования и перемещения гидротермальных растворов в верхние структурные этажи, где одновременно происходит более интенсивное разбавление исходных растворов изотопно-легкими вадозными водами, что одновременно понижает их общую концентрацию (см. табл. 1, 2). Метаморфогенная природа рудообразующих растворов по изотопным данным ($\delta^{18}\text{O} = 3.5—16.3$ ‰) предполагается и на Pb-Au-Sb месторождениях Северного Корнуолла [Clayton, Spiro, 2000].

В пользу метаморфогенной природы гидротермальных рудообразующих растворов свидетельствует выдержанный и довольно однородный изотопный состав серы сульфидов в рудах Au-Sb месторождений Енисейского кряжа, для которой характерно постоянное утяжеление ($\delta^{34}\text{S} = 6.7—9.0$ ‰), в отличие от преобладания легкого изотопа серы в сульфидах вмещающих пород ($\delta^{34}\text{S} = -11.0...+1.5$ ‰), участие которой в процессе рудообразования было ограниченным [Озерова и др., 1976].

Появление среди антимонит-бертьеритовых руд Au-Sb месторождений (Карма в Боливии, Мари Роз в Испании и др.) минеральных парагенезисов, в состав которых входят ауристибит, интерметаллиды Au и Sb, самородная сурьма, а также Pb, Cu-сульфосоли, объясняют воздействием на ранее сформированные минеральные ассоциации высокохлоридных концентрированных гидротермальных растворов поздней стадии или этапа минералообразования [Дистанов и др., 1975, 1977; Индолев и др., 1975; Belhaj et al., 1992; Dill et al., 1994; Ortega et al., 1996; и др.]. Концентрация (NaCl-экв.) этих растворов менялась от 28.1 до 2.5 мас.%, а температура от 360 до 160 °C. Возможно их проявление связано с участием в рудообразовании формационных вод артезианских бассейнов глубокой циркуляции.

Таким образом, в формировании Au-Sb месторождений принимали участие полигенные гидротермальные растворы, по своим физико-химическим свойствам и металлоносности способные к высокопродуктивному рудообразованию в рудолокализирующих структурах. Приведенные в табл. 3 составы гидротермальных растворов приняты нами в качестве модельных рудообразующих растворов для термодинамического моделирования процессов рудообразования на Au-Sb месторождениях.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
РУДООБРАЗОВАНИЯ**

В работе [Оболенский и др., 2007] было проведено изучение поведения Sb(III) в системе Sb—Cl—H₂S—H₂O на основании имеющихся данных о составе рудоносных гидротермальных растворов и параметрах процессов рудообразования на различных сурьмяных и сурьмо-содержащих месторождениях. Полученные результаты послужили теоретической основой данного исследования, главной задачей которого являлось термодинамическое моделирование условий совместного переноса и отложения золота и сурьмы и расчет ряда равновесных состояний гидротермальной системы, по составу близкой к природным рудообразующим системам Au-Sb месторождений. Подобные исследования с применением программных пакетов Селектор, Гиббс и Chiller были ранее проведены для построения физико-химических моделей рудообразования на Au-Ag, Ag-Sb, Hg и Hg-Sb месторождениях [Карпов и др., 2001; Павлова и др., 2004; Пальянова, Колонин, 2004; Оболенский и др., 2006; Павлова, Боровиков, 2008; Пальянова, 2008].

Нами для термодинамического моделирования использовалась компьютерная программа Chiller (Solveq) [Reed, 1982, 1998] и сопутствующая ей термодинамическая база данных Soltherm-98, составленная на основе базы данных SUPCRT'92 и [Johnson et al., 1992] и дополненная термодинамическими параметрами хлоридных, сульфидных и смешанных комплексов сурьмы [Белеванцев и др., 1998а,б]. Состав модельной термодинамической системы определялся особенностями минерального состава руд Au-Sb месторождений и данными изучения флюидных включений в кварце рудных жил с использованием LA-ICP-MS. Таким образом, поведение Sb(III) и Au(I) было рассмотрено в рамках системы Au—Sb—Fe—Cu—Pb—Zn—As—H₂O—Cl—H₂S—CO₂. Для моделирования процессов рудообразования использованы модели: простого охлаждения, изопитического кипения и взаимодействия раствор—порода [Reed, 1998], отражающие формирование жил и штокверков простого выполнения на верхних (1) и средних (2) уровнях развития рудообразующей системы и интенсивного метасоматического изменения пород на более глубоких горизонтах (3).

Концентрация (моль/кг H₂O) основных компонентов в исходных растворах

Компонент	I (300 °C)	II (300 °C)	III (300 °C)	IV (300 °C)	V (300 °C)	VI (300 °C)	VII (300 °C)	VIII (250 °C)	IX (150 °C)	Xa (150 °C)	Xб (300 °C)
pH	3.6	6.0	6.5	6.0	5.9	5.5	5.8	5.4	6.4	6.7	6.4—5.6
HS ⁻	1.0·10 ⁻³	1.0·10 ⁻²	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻¹	1.0·10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	1.0·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	2.0·10 ⁻⁵	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁵
Na ⁺	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.0	2.3·10 ⁻¹	2.3·10 ⁻¹
Cl ⁻	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.2	1.1	4.0	4.4	1.3	1.3
Sb(OH) ₃	1.0·10 ⁻³	2.0·10 ⁻³	1.0·10 ⁻²	6.4·10 ⁻³	4.0·10 ⁻²	6.4·10 ⁻³	6.4·10 ⁻³	4.0·10 ⁻²	3.7·10 ⁻²	1.1·10 ⁻²	1.7·10 ⁻²
Au ⁺	2.0·10 ⁻⁵ —8·10 ⁻²	2.5·10 ⁻⁵ —8·10 ⁻³	2.7·10 ⁻⁴	2.5·10 ⁻⁴	2.5·10 ⁻⁴	2.5·10 ⁻⁴	2.5·10 ⁻⁴	4.5·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁵	3.0·10 ⁻⁵	5.5·10 ⁻⁵
Ag ⁺	—	—	—	—	—	—	—	1.0·10 ⁻⁶	1.0·10 ⁻⁵	—	—
HCO ₃ ⁻	1.8·10 ⁻²	2.9·10 ⁻³	1.4·10 ⁻³	1.6·10 ⁻³	1.6·10 ⁻³	1.6·10 ⁻³	1.6·10 ⁻²	5.0·10 ⁻³	3.8·10 ⁻²	7.9·10 ⁻²	2.4·10 ⁻²
Fe ⁺⁺	1.0·10 ⁻²	2.0·10 ⁻³	6.0·10 ⁻³	2.0·10 ⁻²	6.0·10 ⁻²	6.0·10 ⁻²	6.0·10 ⁻²	5.0·10 ⁻¹	2.0·10 ⁻¹²	1.4·10 ⁻¹² —1·10 ⁻⁹	4.1·10 ⁻⁸ —6.1·10 ⁻²
SiO _{2(aq)}	9.5·10 ⁻²	9.5·10 ⁻³	9.5·10 ⁻³	9.5·10 ⁻³	9.5·10 ⁻³	9.5·10 ⁻³	9.5·10 ⁻³	6.0·10 ⁻³	2.0·10 ⁻³	2.0·10 ⁻³	9.6·10 ⁻³
H ₂ AsO ₃ ⁻	1.0·10 ⁻³	1.0·10 ⁻³	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	—	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴
Pb ⁺⁺	2.0·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵
Zn ⁺⁺	2.0·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵
Cu ⁺	2.0·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁶	—	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁴	4.0·10 ⁻⁴	4.0·10 ⁻⁴	4.0·10 ⁻⁴
Ca ⁺⁺	—	—	—	—	—	—	—	8.0·10 ⁻¹	1.0	3.1·10 ⁻¹	2.6·10 ⁻¹
K ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0·10 ⁻¹	3.0·10 ⁻¹	3.0·10 ⁻¹
Al ⁺⁺⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0·10 ⁻²	1.0·10 ⁻²	1.0·10 ⁻²
Mg ⁺⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0·10 ⁻¹	1.5·10 ⁻¹	1.5·10 ⁻¹
Ti(OH) ₄	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0·10 ⁻⁴	1.0·10 ⁻⁴	—

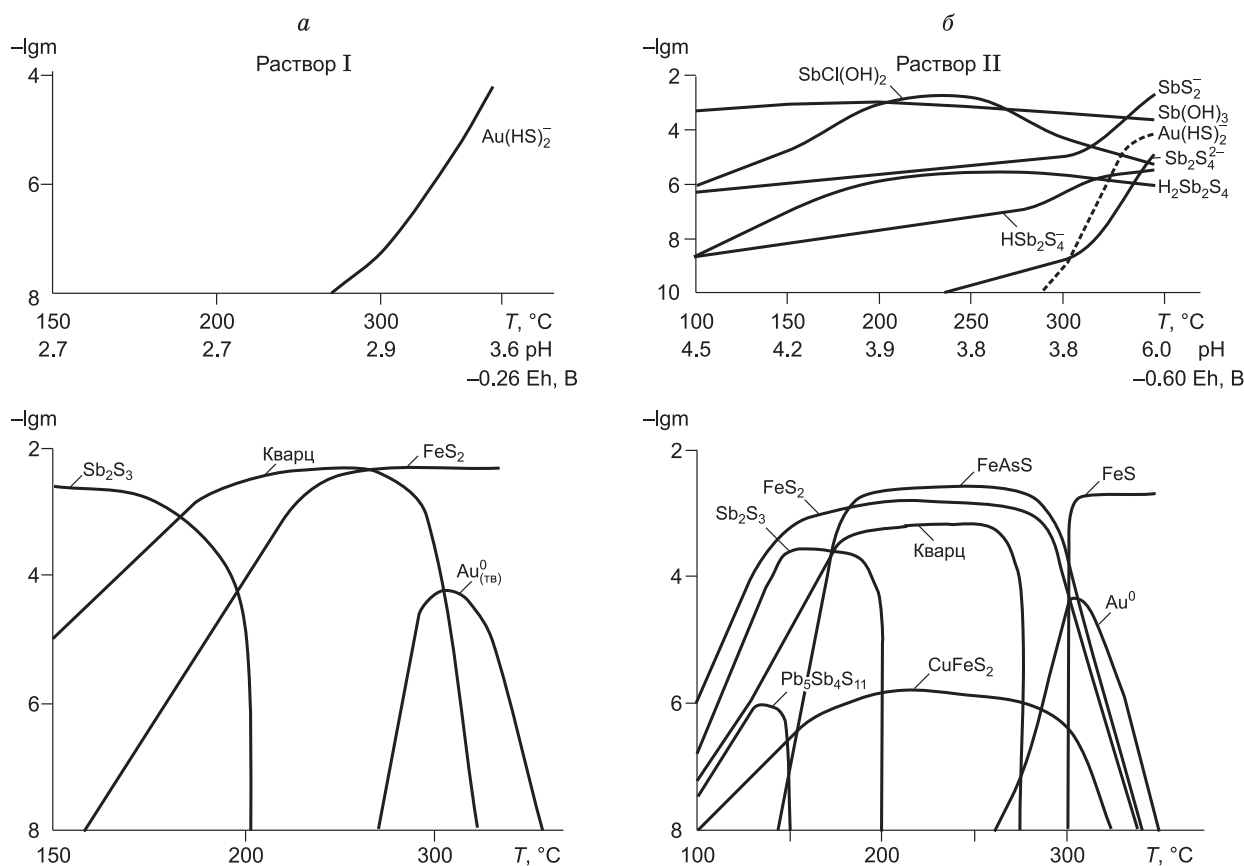
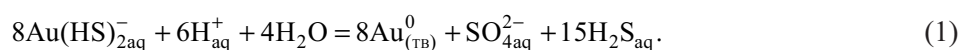


Рис. 1. Концентрация золота (I) и сурьмы (III) в низкочлоридно-сульфидных растворах (I, II; см. табл. 3) при $m_{\text{Cl}^-} = 1$; $m_{\text{HS}^-} = 0.001\text{—}0.01$ в зависимости от pH и температуры (модель охлаждения).

Отложение минеральных фаз: а — золото-кварцевых жил, б — золотоносного пирит-арсенопиритового парагенезиса.

Для формирования ранних рудных парагенезисов Au-Sb месторождений из флюидов с низкой концентрацией солей в качестве базовой основы гидротермальной системы был выбран 1.0 m раствор NaCl, содержащий Si, S и преобладающие, по данным изучения газовой-жидких включений, CO_2 и CH_4 (см. табл. 3, растворы II, III, IV, V, VI, VII). Этот базовый состав растворов был дополнен элементами, доминирующими в рудах Au-Sb месторождений: Fe, Sb, As и Au, при соотношениях Sb:As = (50—100):1 и Sb: Au = (25—50):1. Исходные концентрации Sb и Fe в модельных растворах взяты на основе оценки содержания этих элементов в природных рудообразующих флюидах [Борисенко и др., 1994, 1997, 2006; Heinrich et al., 1999; Audetat et al., 2000a,b; и др.]. Такие элементы, как Cu, Zn и Pb, в целом определяющие лишь геохимические особенности руд Au-Sb месторождений, были введены в состав системы с целью определения последовательности отложения минералов Sb, антимонита и Sb-сульфосолей при формировании минеральных парагенезисов в различных условиях. Растворы принятого состава ($m_{\text{HS}^-} = 0.01\text{—}0.1$) при температуре 300 °C и давлении 500 бар находились в равновесии (программа Solveq) с кварцем, золотом, антимонитом и характеризовались значениями pH = 6.6—5.5 и Eh = -0.67...-0.56 В, изменение которых зависело от увеличения в химическом составе системы общего содержания $\text{Fe}_{\text{aq}}^{++}$ от $0.6 \cdot 10^{-2}$ до 0.6 m.

Для термодинамического моделирования формирования ранних золото-сульфидно-кварцевых жил (1) и золотоносного пирит-арсенопиритового парагенезиса (2) нами была применена модель простого охлаждения от температуры 300 до 100 °C при давлении 500 бар, (1) из малосульфидного ($m_{\text{HS}^-} = 0.001$) кислого (углекислого) раствора при pH = 3.6 и Eh = -0.26 В и (2) из близонейтрального при pH = 6.0 и Eh = -0.60 В (табл. 3, растворы I, II). При понижении температуры из кислого раствора (I) отлагаются золото, пирит и кварц, а из (II) — последовательно осаждаются пирротин, арсенопирит, пирит (с понижением pH до 3.8), золото, кварц и буланжерит (см. рис. 1, а, б). Золото в рассматриваемых растворах находится в основном в дигидросульфидной форме, Au(HS)_2^- (см. рис. 1, а, б), и его осаждение в кислой среде при 300 °C происходит по уравнению реакции:



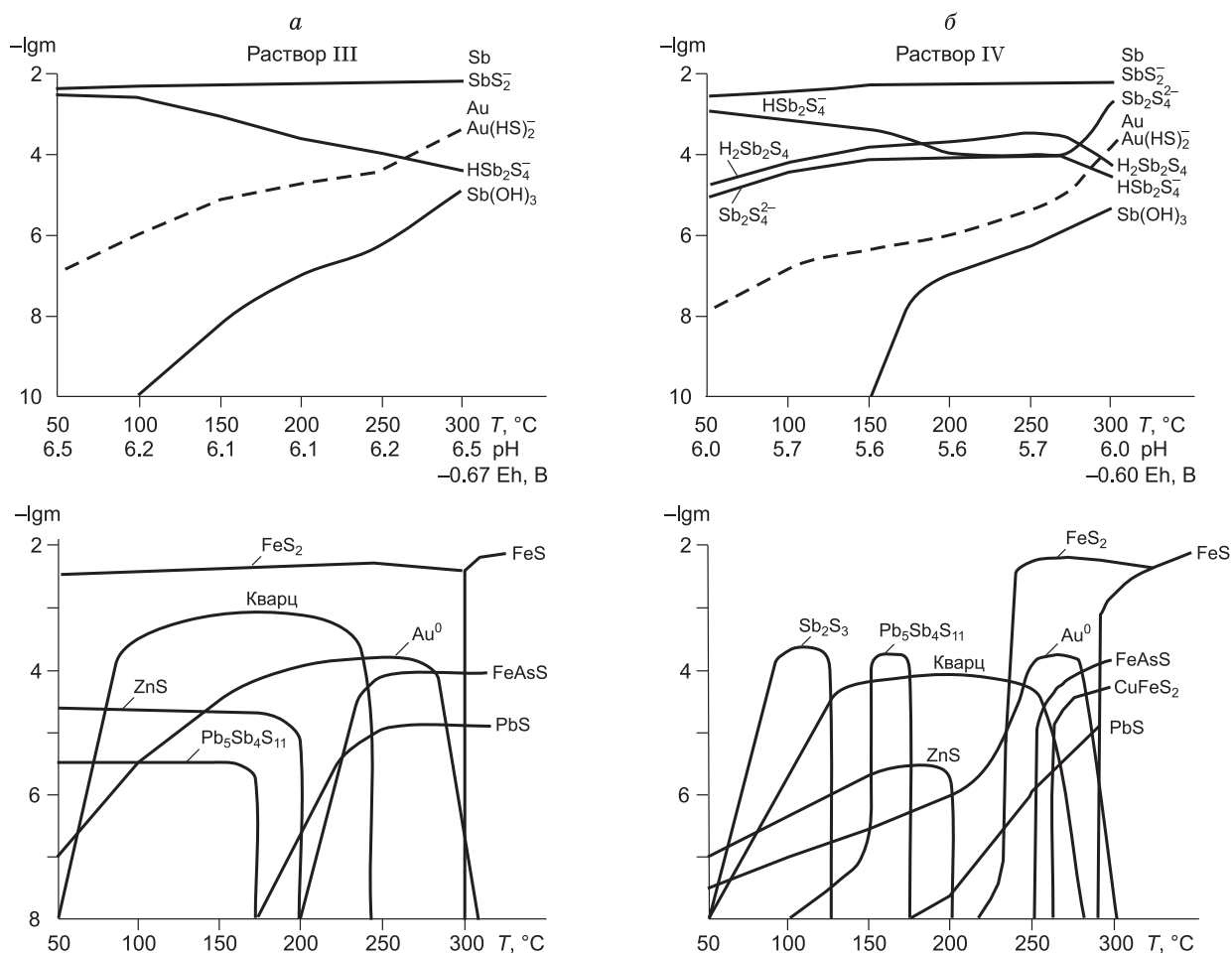


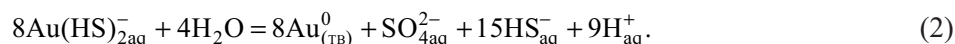
Рис. 2. Концентрации золота (I) и сурьмы (III) в хлоридно-сульфидных растворах (III, IV; см. табл. 3) при $m_{\text{Cl}^-} = 1.0$; $m_{\text{HS}^-} = 0.1$ в зависимости от pH, Eh и температуры (модель охлаждения).

Отложение минеральных фаз; а, б — пояснения в тексте.

Моделирование формирования кварц-бертьерит-антимонитовой минеральной ассоциации.

Результаты компьютерного моделирования показали, что при простом охлаждении растворов наибольшая масса компонентов системы осаждается в виде минеральных фаз (пирротин, пирит, арсенопирит, галенит, халькопирит, бертьерит и золото) при температуре выше 250 °С, при этом высокая растворимость компонентов в модельных растворах сохраняется и при температурах ниже 250 °С, обеспечивая достаточную рудопродуктивность восстановленных низкоконцентрированных гидротермальных растворов при низких температурах в разных средах от слабощелочной—близьнейтральной до кислой (рис. 2, 3).

Из слабощелочного ($T = 300$ °С, pH = 6.5) раствора (III) (табл. 4) при понижении температуры последовательно осаждаются пирит, золото, галенит, арсенопирит, кварц, сфалерит и буланжерит (см. рис. 2, а). Растворимость Au в этой среде достаточно высока, и его осаждение происходит на всем протяжении изменения температур от 300 до 50 °С и, поскольку в этом растворе доминирует химическая форма HS_{aq}^- , то за осаждение $\text{Au}_{(\text{ТВ})}^0$ ответственна реакция:



Осаждения антимонита из данного модельного раствора (III) не происходит, хотя концентрации сурьмы и сульфидной серы в нем остаются довольно высокими, что связано с большой устойчивостью сульфидных комплексов Sb (III) в этой области значений pH. Отложение буланжерита обеспечивается в основном за счет гидроксидной ($\text{Sb}(\text{OH})_3$) формы сурьмы (см. рис. 2, а).

Растворимость компонентов в близьнейтральной среде (см. табл. 4, раствор IV) существенно ниже по сравнению с раствором (III), но понижение температуры раствора также приводит к осаждению в

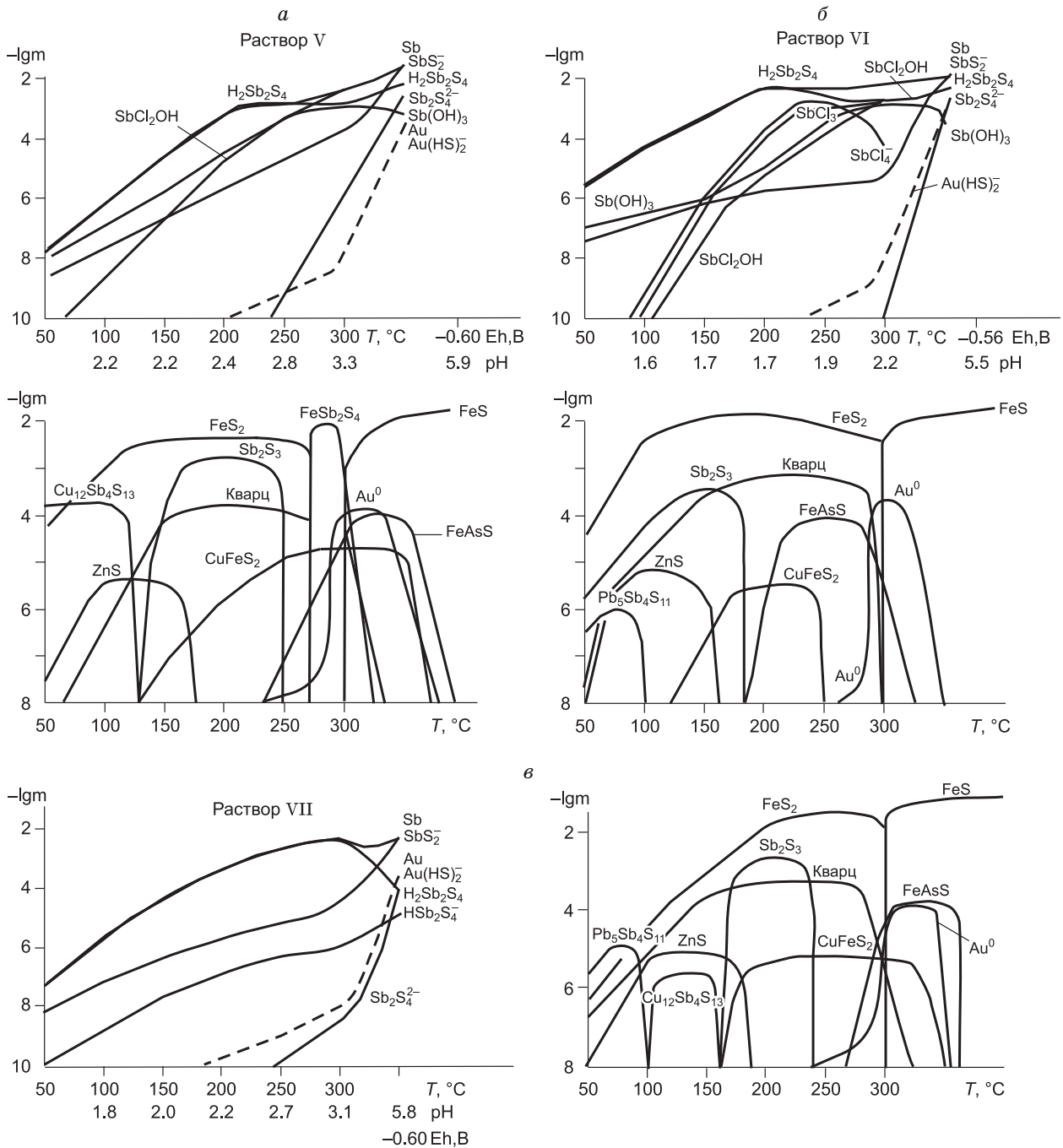


Рис. 3. Концентрации золота (I) и сурьмы (III) в хлоридно-сульфидных растворах (V, VI, VII; см. табл. 3) при $m_{HS^-} = 0.1$ в зависимости от $m_{Fe^{++}}$, m_{CO_2} , pH, Eh и температуры (модель охлаждения).

Отложение минеральных фаз; пояснения в тексте.

высокотемпературной области значительной доли Fe в виде пирротина, арсенопирита и пирита, а также Pb в виде галенита и Cu в виде халькопирита (см. рис. 2, б). Значительная масса золота также осаждается из раствора до 250 °C (разложение комплекса $Au(HS)_2^-$ по уравнению (2)), но некоторое его количество остается в растворимой форме и отлагается на всем интервале понижения температуры, что обеспечивает золотоносность низкотемпературных минеральных парагенезисов с галенитом, сфалеритом, буланжеритом и антимонитом, хотя и более слабую, чем при высокой температуре (см. рис. 2, б). Образование буланжерита происходит вследствие разложения сульфидной ($H_2Sb_2S_4$) и гидроксидной ($Sb(OH)_3$) форм сурьмы, а антимонит отлагается за счет разложения сульфидных ($H_2Sb_2S_4$ и $Sb_2S_4^{2-}$) комплексов. При

Таблица 4. Концентрация (моль/кг H₂O) основных компонентов в равновесных растворах при 300 °С (растворы III—VII), 250 °С (раствор VIII) после отложения минеральных фаз (–lgm)

Компонент	III	IV	V	VI	VII	VIII при 250 °С
pH	6.5	6.0	3.3	2.2	3.1	3.7
HS ⁻	8.9·10 ⁻²	7.0·10 ⁻²	1.4·10 ⁻²	2.0·10 ⁻²	3.0·10 ⁻²	7.4·10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	1.5·10 ⁻³	3.2·10 ⁻³	5.8·10 ⁻⁴	1.1·10 ⁻²	1.0·10 ⁻²	4.1·10 ⁻²
Na ⁺	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Cl ⁻	9.5·10 ⁻¹	9.8·10 ⁻¹	1.0	1.0	1.0	2.0
Sb _{общ.}	1.0·10 ⁻²	6.4·10 ⁻³	5.6·10 ⁻³	6.4·10 ⁻³	6.4·10 ⁻³	2.4·10 ⁻³
Au ⁺	6.5·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	4.1·10 ⁻⁹	1.1·10 ⁻⁸	6.8·10 ⁻⁹	4.3·10 ⁻¹⁰
HCO ₃ ⁻	1.4·10 ⁻³	1.6·10 ⁻³	1.6·10 ⁻³	1.6·10 ⁻³	1.6·10 ⁻²	4.9·10 ⁻³
Fe ⁺⁺	4.8·10 ⁻⁸	3.1·10 ⁻⁸	2.7·10 ⁻²	5.5·10 ⁻¹	2.0·10 ⁻²	1.2·10 ⁻²
SiO _{2aq}	9.5·10 ⁻³	9.4·10 ⁻³	9.4·10 ⁻³	9.4·10 ⁻³	9.4·10 ⁻³	5.9·10 ⁻³
H ₂ AsO ₃ ⁻	1.6·10 ⁻⁵	8.7·10 ⁻⁷	1.5·10 ⁻⁵	9.4·10 ⁻⁶	8.2·10 ⁻⁶	—
Pb ⁺⁺	5.1·10 ⁻⁶	5.2·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	1.99·10 ⁻⁵
Zn ⁺⁺	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	2.0·10 ⁻⁵	1.99·10 ⁻⁵
Cu ⁺	—	1.5·10 ⁻⁶	3.4·10 ⁻⁶	2.0·10 ⁻⁵	3.1·10 ⁻⁶	1.3·10 ⁻⁶
Ag ⁺	—	—	—	—	—	6.8·10 ⁻⁷
Ca ⁺⁺	—	—	—	—	—	4.9·10 ⁻¹
K ⁺	—	—	—	—	—	—
Al ⁺⁺⁺	—	—	—	—	—	—
Mg ⁺⁺	—	—	—	—	—	—
Ti(OH) ₄	—	—	—	—	—	—
Пирротин	—	2.14	1.73	2.21	—	4.34
Пирит	2.23	1.90	1.88	1.38	1.40	1.80
Арсенопирит	4.08	4.00	4.07	4.04	4.04	—
Золото	3.69	3.65	3.61	3.61	3.61	5.46
Антимонит	—	—	1.76	—	—	1.67
Халькопирит	—	4.73	4.74	—	4.77	3.70
Галенит	4.83	4.83	—	—	—	—
Кварц	—	4.08	3.85	3.80	3.82	4.20
Серебро	—	—	—	—	—	6.50
Сурьма	—	—	—	—	—	1.40

Примечание. Полу жирным выделены количества пирротина и антимонита, которые соответствуют стехиометрии бертьерита (FeSb₂S₄), что не противоречит данным П. Бартона [Barton, 1971].

этом растворы (III, IV) остаются еще достаточно металлоносными по Sb(III) и при $T = 50$ °С за счет сульфидного комплекса сурьмы, SbS₂⁻ (см. рис. 2, а, б).

Можно отметить, что основными факторами осаждения Au из растворов (III, IV) являются их охлаждение и понижение концентрации сульфидной серы, а для отложения антимонита необходимо не только понижение температуры, но и изменение pH раствора, что может достигаться при взаимодействии растворов с вмещающими породами. При развитии процессов взаимодействия раствор—порода заметное влияние на состояние гидротермальной системы оказывает Fe (II), экстрагируемое из вмещающих пород [Павлов, Оболенский, 1970, 1972; Yigit et al., 2006].

На начальном этапе моделирования процесса охлаждения гомогенных растворов (по программе Chiller) в результате повышения концентрации Fe_{aq}⁺⁺ (за счет выщелачивания на глубоких горизонтах) происходит резкое понижение значений pH растворов от 5.9—5.5 до 3.3—2.2 с отложением пирротина и пирита (см. рис. 3) и уменьшение концентрации сульфидной серы (m_{HS⁻}) в растворе. Это свидетельствует о том, что исходная общая концентрация Fe_{aq}⁺⁺ в системе является важным фактором, определяющим кислотно-щелочные свойства гидротермальных растворов, равновесных с твердыми фазами.

Таблица 5. Зависимость температуры отложения антимонита от концентрации Sb (III) (моль/кг H₂O) в исходных растворах (рН ~ 3)

Sb(III)	0.04	0.01	0.006	0.0006	0.00006
T, °C	290	230	220	130	50

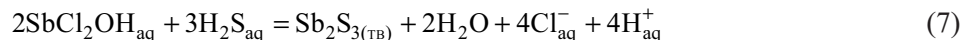
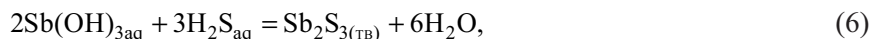
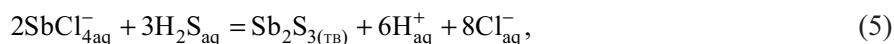
Понижение температуры восстановленных кислых, обогащенных Fe_{aq}⁺⁺ (за счет взаимодействия с вмещающими породами) растворов (V, VI, VII) (см. табл. 4), равновесных при T = 300 °C с кварцем, пиротином, пиритом, арсенопиритом и золотом, приводит к осаждению из них большей части Sb в виде антимонита в интервале температур 250—100 °C в основном за счет сульфидных (H₂Sb₂S₄, Sb₂S₄²⁻ и SbS₂⁻), гидроксидного (Sb(OH)₃), хлоридных (SbCl₄⁻, SbCl₂⁺) и хлоридно-гидроксидного (SbCl₂OH) комплексов сурьмы. Причем температура начала массового отложения антимонита непосредственно зависит от исходной концентрации Sb в растворе: чем она больше, тем выше температура начала осаждения антимонита Sb₂S_{3(тв)} из раствора (табл. 5). Эта закономерность прослеживается и для других компонентов (Fe, As, Cu) и связанных с ними минеральных фаз (см. рис. 3).

По данным термодинамического расчета, в пределах поля пирротина в интервале температур 300—275 °C оказывается возможным существование антимонита. Такая высокотемпературная ассоциация (см. рис. 3, а) определяет вероятные параметры отложения бертьерита из раствора V (см. табл. 4, где выделены количества пирротина и антимонита, соответствующие стехиометрии FeSb₂S₄, термодинамические характеристики которого не приведены в базе данных Soltherm-98). На фоне понижения концентрации Sb в растворах (V, VI, VII) при дальнейшем понижении температуры (T = 150—50 °C) происходит отложение небольших количеств тетраэдрита и буланжерита (см. рис. 3). Большая часть Au выпадает из кислых растворов при температуре выше 250 °C, при этом только в кислой области системы существуют условия для совместного обособления Sb и Au в виде минеральных фаз и образования богатого Au парагенезиса золото + бертьерит (антимонит) (см. рис. 3, а), Au в рассматриваемых растворах находится в дигидросульфидной форме (Au(HS)₂⁻), и его осаждение в кислой среде при 300 °C происходит по уравнению реакции (1).

Присутствие Cu и Zn в кислых модельных растворах обуславливает образование минеральных парагенезисов, содержащих халькопирит и сфалерит (см. рис. 3). Галенит отсутствует в этой области системы в связи с высокой растворимостью Pb в кислых средах. Таким образом, в качестве основных реакций осаждения антимонита для растворов (V, VI, VII) можно рассмотреть, например, реакции разложения сульфидных комплексов сурьмы (III):



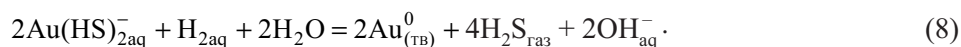
и реакции образования Sb₂S_{3(тв)} из хлоридных, гидроксо- и смешанной хлоридно-гидроксидной форм Sb (III):



для области рН, где преобладает H₂S_{aq}.

Поскольку при изучении газовой-жидких включений установлено гетерогенное состояние рудообразующих растворов при образовании руд Au-Sb месторождений, то для выяснения возможной роли этих процессов в образовании минеральных парагенезисов Au-Sb руд были использованы модели изотермического кипения (P = f(T)) слабощелочного раствора (раствор III, табл. 3) и простого охлаждения раствора с повышенным (0.016 м) содержанием CO₂ (раствор VII, см. табл. 3).

Модельный раствор (III) при T = 300 °C и P = 85.7 бар (газовое насыщение: H₂O, CO₂, CH₄, H₂) находится в равновесии с пиротином, пиритом, арсенопиритом и золотом (рис. 4). При понижении температуры раствора вдоль P-T кривой двухфазового равновесия до 100 °C и падении давления до 1 бара происходит увеличение значения рН-раствора от 6.5 до 8.9 (удаление CO₂, H₂S и паров H₂O) (табл. 6). Как и в первом варианте моделирования (простое охлаждение раствора (III)), золото отлагается на протяжении всего интервала температур согласно реакции, характерной уже для щелочной области:



Осаждения антимонита в такой обстановке не происходит в связи с устойчивостью гидроксидного, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, моно- SbS_2^- и дисульфидного $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ комплексов сурьмы в щелочной области (высокометаллоносный по $\text{Sb}(\text{III})$ раствор), а буланжерит выпадает при температуре ниже 100°C в основном вследствие разложения неустойчивых в данной среде сульфидных ($\text{H}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$ и HSb_2S_4^-) форм сурьмы (III) (см. рис. 4). При реализации модели кипения раствора происходит заметное расширение поля устойчивости $\text{PbS}_{(\text{тв})}$, которое ведет к образованию низкотемпературных парагенезисов золота с галенитом, и вследствие потери воды — повышение концентрации в растворе основных компонентов (Na^+ от 1.0 до 1.6 м; Cl^- от 1.0 до 1.7 м).

Из модельного раствора (VII) (см. табл. 3, 4), так же как и из растворов (V и VI) при осаждении пирротина, пирита и арсенопирита и снижении pH от 5.8 до 3.1 при $T = 300^\circ\text{C}$, происходит интенсивное осаждение Au по уравнению реакции (1), но увеличение содержания $\text{CO}_{2\text{aq}}$ (0.016 м) в растворе ведет к понижению растворимости Sb и Cu и сужает температурный интервал отложения их минеральных фаз, смещая его в более высокотемпературную область (см. рис. 3, в). В качестве основных реакций образования и осаждения антимонита из этого раствора можно рассмотреть реакции (3)—(7). Отложение тетраэдрита и буланжерита происходит вследствие разложения оставшейся в растворе сульфидной ($\text{H}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$) формы сурьмы (III) (см. рис. 3, в). Высокие содержания в растворе $\text{Fe}_{\text{aq}}^{++} \geq 0.6$ м и $\text{CO}_{2\text{aq}} \geq 0.2$ м делают возможным образование сидерита.

Обобщение имеющихся литературных данных показало, что формирование Au-Sb месторождений в основном происходило в два этапа: ранний — из восстановленных слабоминерализованных растворов в интервале температур $380\text{—}150^\circ\text{C}$ при высоких давлениях, рассмотренный выше, и поздний, когда в минералообразовании участвовали восстановленные близнеутральные, но уже высокохлоридные металлоносные растворы, активно взаимодействующие с минералами раннего парагенезиса в интервале температур от 280 до 100°C и ниже.

Для моделирования условий образования сульфосольных парагенезисов с ауристибитом, образование которых рассматривается как результат взаимодействия хлоридных высококонцентрированных металлоносных растворов с кварц-антимонитовыми рудами ранних стадий, был взят гомогенный сульфидный ($m_{\text{HS}^-} = 0.1$) кальциево-натриево-хлоридного состава ($m_{\text{Cl}^-} = 4.0$) раствор с достаточно высокими концентрациями $\text{Fe}_{\text{aq}}^{++}$ и $\text{CO}_{2\text{aq}}$ при 250°C и давлении 500 бар, имеющий pH = 5.4; Eh = -0.47 В (см. табл. 3, раствор VIII). Модельный раствор (при соотношении Au:Ag = 5:1) был уравновешен с кварцем, пиритом, золотом и антимонитом и его взаимодействие с антимонитовыми рудами и вмещающими породами приводит к увеличению в нем концентрации $\text{Fe}_{\text{aq}}^{++}$ и осаждению халькопирита и пирротина при понижении pH раствора до 3.7 (см. табл. 4, рис. 5), а также отложению самородных Ag (за счет хлоридных форм AgCl_4^{3-} и AgCl_3^{2-}), Au (разложение комплекса $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ по уравнению реакции (1)) и самородной Sb. Важно отметить, что $\text{Ag}_{(\text{тв})}^0$ осаждается из хлоридных форм серебра (I) согласно реакции:

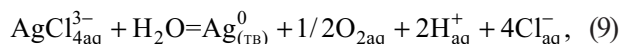


Рис. 4. Концентрации золота (I) и сурьмы (III) при охлаждении раствора (III; см. табл. 3) по T-P кривой (изоэнтальпическая модель кипения).

Отложение минеральных фаз.

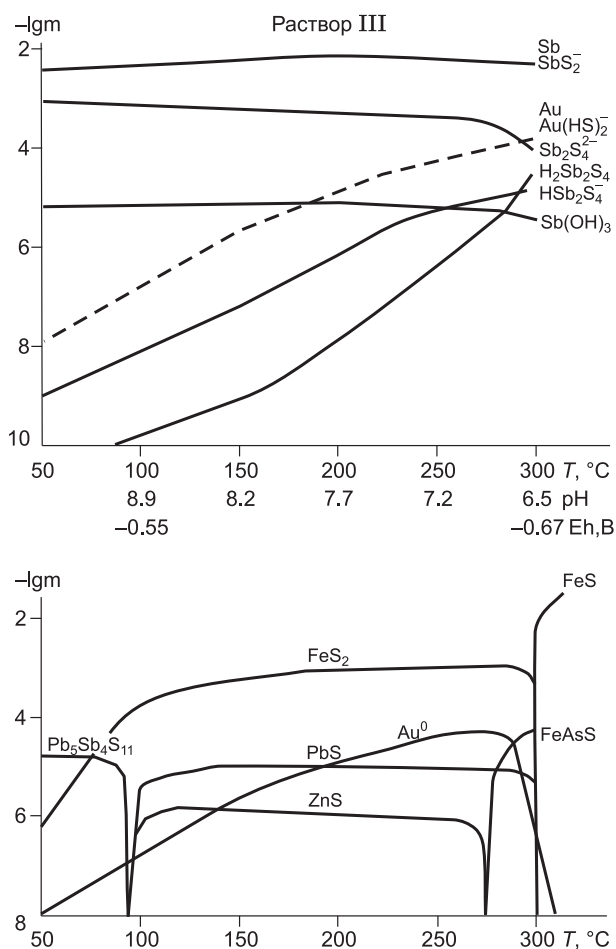


Таблица 6. Концентрации (–lgm) некоторых компонентов в растворе (III) и сопутствующей ей газовой фазе при снижении температуры от 300 до 100 °С и падении давления от 85.7 до 1 бар соответственно (модель изотермического кипения)

Компонент	Водная фаза		Газовая фаза	
CO ₂	3.40	6.76	6.28	3.43
CH ₄	3.02	7.66	5.47	3.12
H ₂ S	1.41	4.25	4.51	1.29
H ₂	2.75	6.65	4.97	2.07

а в осадении $Sb_{(ТВ)}^0$ участвовали только сульфидные (SbS_2^- , $Sb_2S_4^{2-}$ и $HSb_2S_4^-$) комплексы Sb(III) (см. рис. 5), и она может осаждаться, к примеру, по уравнению реакции:



Анализ ряда равновесных состояний такой системы (см. рис. 5) показывает, что минеральный парагенезис самородных Sb и Au может образовываться при температуре 250 °С из кислого (pH = 3.7) восстановленного раствора, содержащего высокие концентрации Sb ($4.5 \cdot 10^{-2}$ м) и Au ($3.5 \cdot 10^{-6}$ м). Это дает основание считать такие условия наиболее вероятными для возникновения аурустибита [Barton, 1971].

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РАСТВОРА С ВМЕЩАЮЩИМИ ПОРОДАМИ

Для моделирования процесса рудообразования с применением модели взаимодействия раствор—порода выбрано Удережское Au-Sb месторождение в Енисейском кряже на юге Сибири, разведанное на глубину и детально изученное [Дистанов и др., 1975, 1977; Злобин, 1989; и др.]. Месторождение представлено сложными крутопадающими жилами и минерализованными зонами дробления среди метамор-

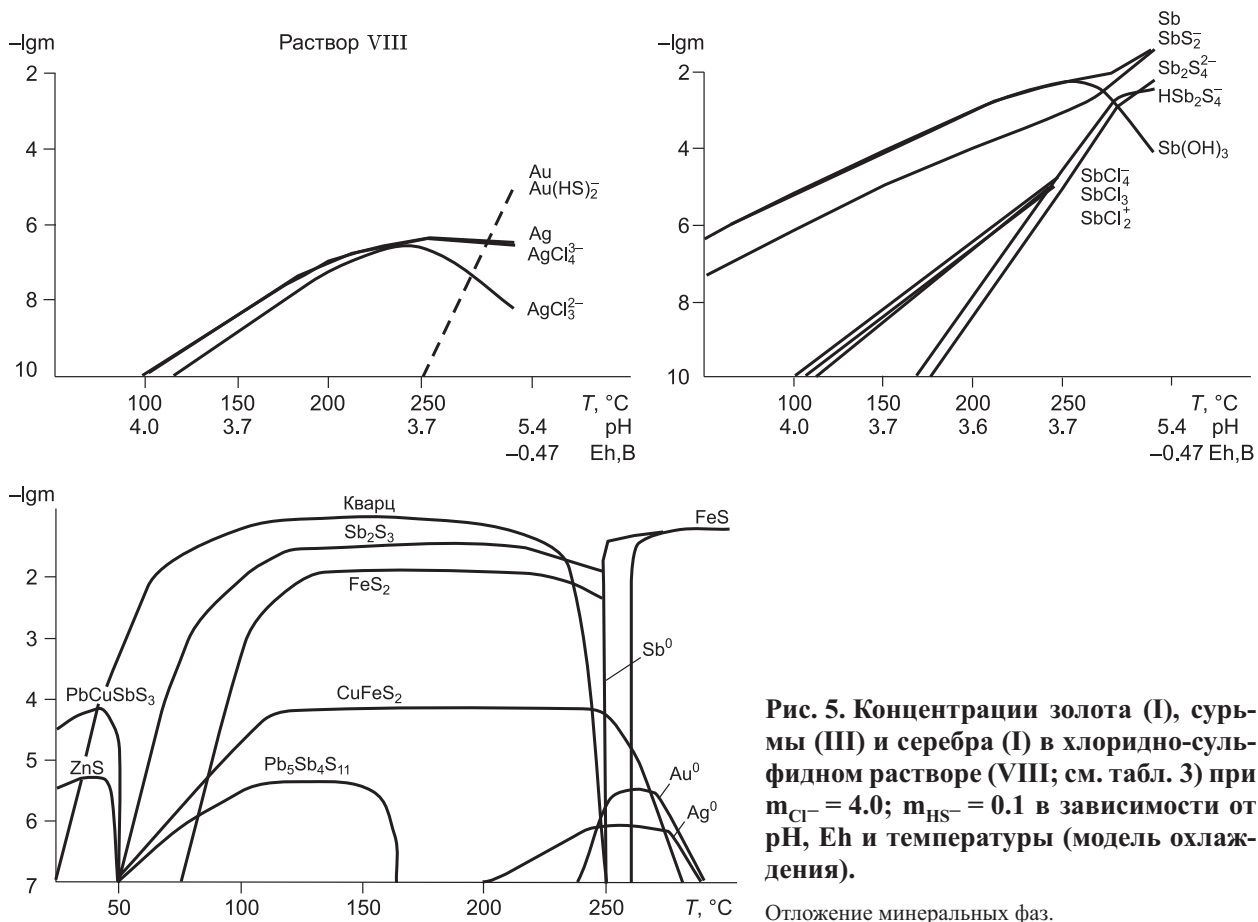


Таблица 7. Состав черных сланцев, вмещающих золоторудные проявления Удерейского золотого-сурьмяного месторождения Енисейского кряжа [Злобин, 1989]

Порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	П.пл.	Σ (мас.%)	C _{опр.}	CO ₂	S _{общ.}	S _{сульф.}	As	Sb	Au	Ag	Pb	Zn	Cu	Sr
Сульфидизирующая	57,35	0,98	18,31	н.о.	8,0	0,17	1,37	0,58	0,35	3,88	8,75	99,74	0,16	2,58	6,69	6,49	2593	480	1058	77	10	61	20	40
Несульфидизированная	54,68	0,97	18,05	0,77	8,37	0,20	1,97	0,25	0,36	4,01	10,4	100,03	0,12	3,58	0,18	0,08	12	72	7,3	26	2	28	29	32

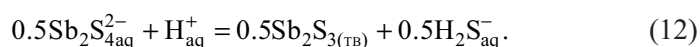
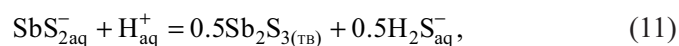
Примечание. Концентрации породообразующих элементов выражены в %, остальные — в г/т, Au и Ag — мг/т.

физованных глинистых и карбонатно-глинистых отложений удерейской свиты верхнего протерозоя. Размещение рудных зон контролируется разрывными структурами Ишимбинского регионального разлома субмеридионального простирания [Ли и др., 1971; Злобин, 1989]. В последовательности его формирования различаются два этапа: ранний этап образования малосульфидных Au-кварцевых жил (см. рис. 1, а) и рудный этап Au-кварц-антимонитовой минерализации, образующей основную массу руд (см. рис. 3). Околорудные изменения вмещающих глинисто-сланцев представлены окварцеванием, серицитизацией, сульфидизацией и локально проявленной гидрослюдазацией [Дистанов и др., 1977].

Моделирование состава метасоматической колонки 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 (w/r) [Reed, 1998]. 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. При взаимодействии слабощелочного (pH = 6.4) высокохлоридно-сульфидного ($m_{Cl^-} = 4$, $m_{HS^-} = 0.1$) модельного раствора (IX) при $T = 150$ °C и $P = 100$ бар (см. табл. 3) с вмещающими породами как с повышенной, так и с пониженной первичной сульфидизацией (табл. 7) отмечается рост концентрации Fe_{aq}^{++} в растворе и снижение значения pH-раствора до 5.4 и ниже с отложением пирита, доломита, кварца, серицита, хлорита Fe, но осаждения Au не происходит (рис. 6, а), а отмечается повышение его концентрации в растворе от $2 \cdot 10^{-5}$ м (0.004 г/кг) до $3 \cdot 10^{-4}$ м (0.06 г/кг). Эта модель по условиям соответствует развитию рудообразующей системы и метасоматическому изменению пород на глубоких горизонтах. Для более высоких уровней воздействие слабощелочного (pH = 6.7) низкокхлоридно-сульфидного ($m_{Cl^-} = 1$, $m_{HS^-} = 0.1$) модельного раствора (Xa) при $T = 150$ °C и $P = 10$ бар (см. табл. 3) на те же самые вмещающие породы (см. табл. 7) вызывает аналогичные метасоматические изменения пород, но уже с отложением в них Au (по уравнению 2) вследствие пересыщения раствора металлическим золотом (см. рис. 6, б). Причиной снижения концентрации исходного гидротермального раствора может быть его разбавление метеорными водами в приповерхностных условиях.

Взаимодействие хлоридно-сульфидного ($m_{Cl^-} = 1$, $m_{HS^-} = 0.01$) раствора (Xб) при $T = 300$ °C с этими же породами повышает концентрацию Fe_{aq}^{++} уже на несколько порядков (см. табл. 3) с еще большим понижением его pH до 3.1 при отложении пирротина, Au и халькопирита. Это подтверждает возможность заимствования Fe из вмещающих пород на более глубоких уровнях развития процесса рудообразования. Металлоносность таких растворов по Fe (II) может быть значительной и, в зависимости от температуры гидротермального раствора и содержания Fe во вмещающих породах, может достигать 3.4 г/кг H₂O (0.06 м) (см. табл. 3).

В процессе взаимодействия высокохлоридно-сульфидного раствора с вмещающей породой на глубоких горизонтах происходит выщелачивание из нее как Fe, так и Au, а в близповерхностных условиях, когда возможно разбавление его метеорными водами, имеет место осаждение Au при разложении дигидросульфидного комплекса $Au(HS)_2^-$ (уравнение 2), находящегося в растворе, в гидротермально измененной породе, независимо от степени ее сульфидизации. Как видно на рис. 6, а, б, перенос Sb(III) в таких растворах происходит в форме сульфидных комплексов, SbS_2^- , $Sb_2S_4^{2-}$, $HSb_2S_4^-$, за счет которых и отлагается антимонит согласно уравнениям реакций (3) и



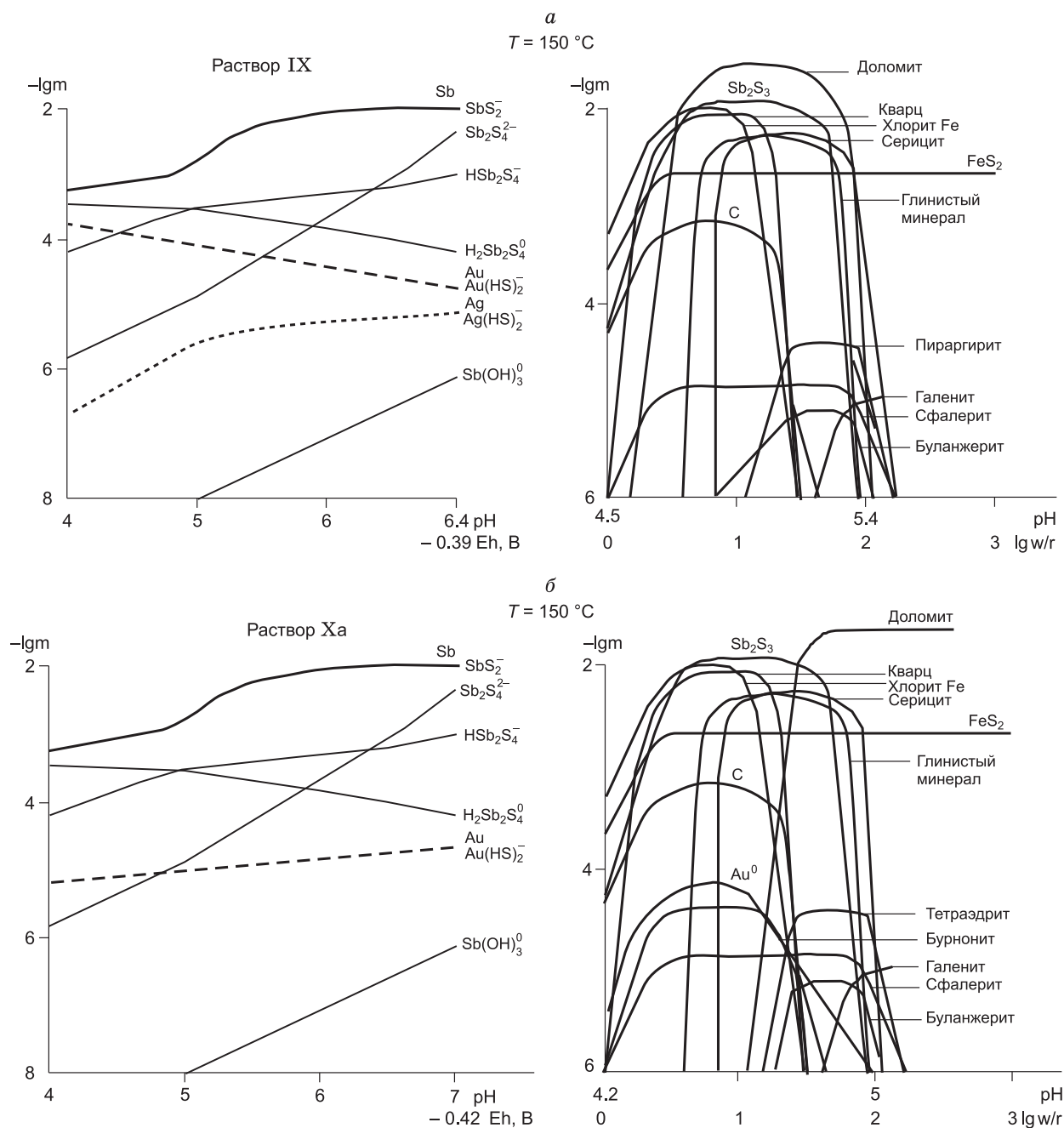


Рис. 6. Результат моделирования процесса взаимодействия хлоридно-сульфидных растворов:

a — IX — $m_{\text{Cl}^-} = 4.4$, *б* — Xa — $m_{\text{Cl}^-} = 1.3$ при $T = 150$ °C (см. табл. 3) с черносланцевыми толщами (см. табл. 7) Удерейского Au-Sb месторождения (модель раствор—порода, где (w)-кг раствора, (r)-кг породы с шагом ее титрования 0.1—1 г). Отложение минеральных фаз (метасоматические колонки).

На преобладание сульфидных форм переноса Sb в гидротермальных растворах указывает также развитие околорудной сульфидизации вмещающих пород, парагенезис антимонита с гидрослюдой и существенно сульфидный состав руд.

Наблюдаемая в модельной метасоматической инфильтрационной колонке мусковит(серицит)-доломитовая ассоциация (см. рис. 6) становится устойчивой в тех случаях, когда в растворе при $\text{pH} = 4\text{—}5$ концентрация $\text{CO}_{2\text{aq}} \geq 10^{-2.2}$ м [Ажгирей и др., 1977].

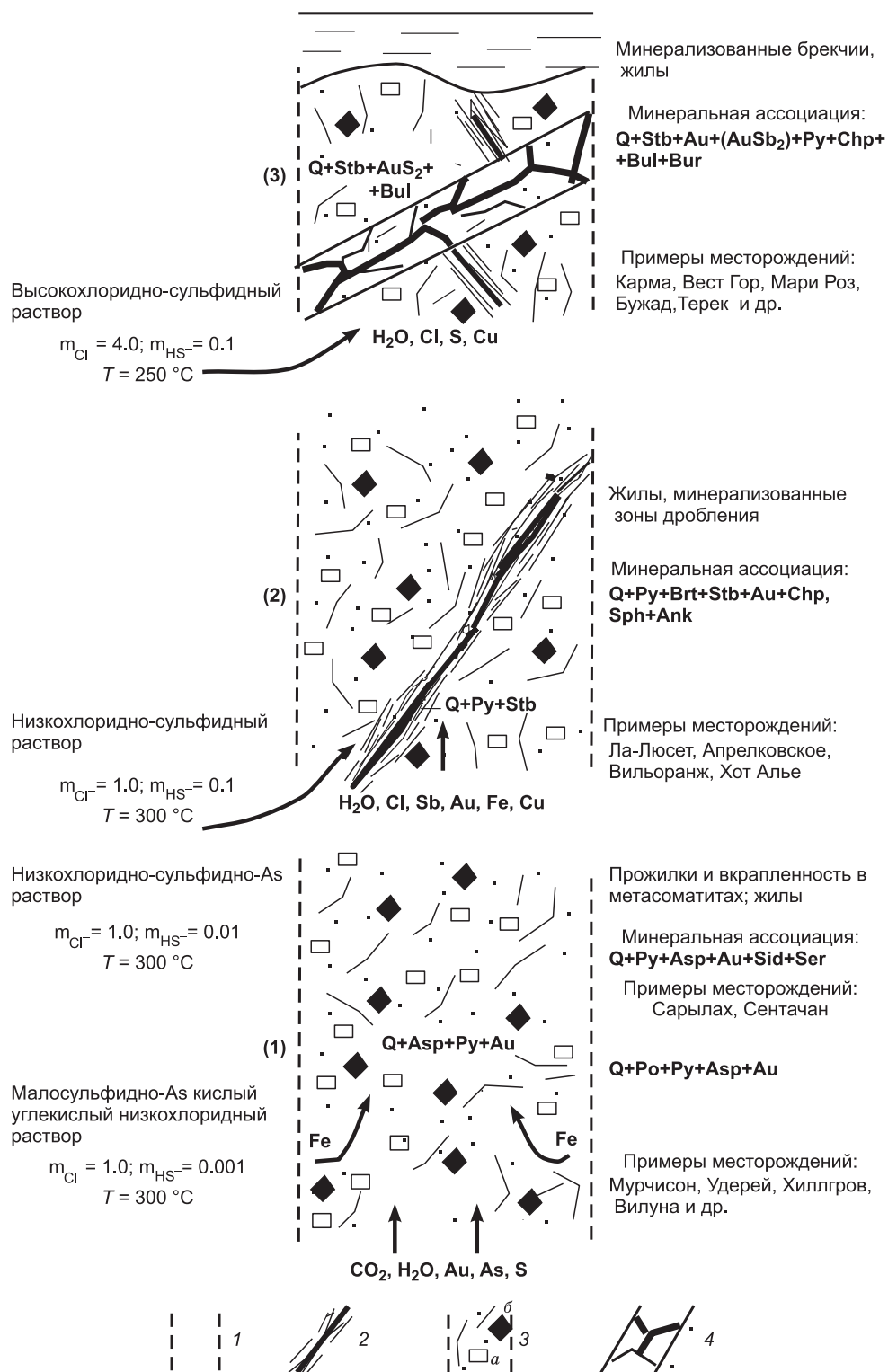


Рис. 7. Схематическая генетическая модель рудообразующей системы Au-Sb месторождений, отражающая последовательность и различные уровни формирования рудной минерализации (1)–(3).

Условные обозначения минералов: Po — пирротин, Py — пирит, Chp — халькопирит, Au — золото, Sb — сурьма, AuSb₂ — ауристобит, Asp — арсенопирит, Brt — бертьерит, Sid — сидерит, Stb — антимонит, Q — кварц, Ser — серицит, Sph — сфалерит, Bul — буланжерит, Bur — бурнонит, Ank — анкерит, As — мышьяк. 1 — границы рудной зоны; 2 — зоны дробления и Q-антимонитовые жилы; 3 — прожилково-вкрапленные Au-As руды: a — пирит, б — арсенопирит; 4 — брекчии с сульфоантимонитовыми рудами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ВЫВОДЫ

Проведенное компьютерное термодинамическое моделирование в системе Au—Sb—Fe—Cu—Pb—Zn—As—H₂O—Cl—H₂S—CO₂ позволило оценить физико-химические условия процессов рудообразования при формировании основных минеральных парагенезисов руд Au-Sb месторождений (рис. 7).

Анализ результатов проведенных исследований состава газовой-жидких включений в минералах руд Au-Sb месторождений и термодинамическое моделирование процесса рудообразования позволяет сделать выводы.

1. Условия образования минеральных парагенезисов с бертьеритом и антимонитом с высоким содержанием Au (до 10 г/т и более) отвечают условиям образования высокотемпературных (300—400 °С) сульфидных (пирротин, арсенопирит, пирит) золоторудных парагенезисов, формировавшихся из кислых насыщенных CH₄, H₂, CO, CO₂ и другими газами, восстановленных гидротермальных растворов. Такие же условия целиком определяют потенциальную золотоносность минерального парагенезиса кварц-бертьерит + антимонит.

2. Отложение антимонита и бертьерита, главных минералов руд Au-Sb месторождений, происходит при температуре выше 250 °С и обусловлено повышенным содержанием Sb (см. табл. 5) в насыщенных CO₂ гидротермальных растворах. Формирование таких парагенезисов возможно преимущественно при условиях существования высоких давлений в гидротермальной системе, препятствующих вскипанию растворов.

3. Особенности физико-химических параметров (высокие температуры, повышенное содержание Fe_{aq}⁺⁺ и сульфидной серы, восстановительный характер, низкие значения pH) рудообразующих флюидов Au-Sb месторождений позволяют предполагать участие определенной доли растворов глубинной циркуляции в рудообразующих флюидах, которые определяют их свойства и делают их неравновесными с породами зеленосланцевой фации метаморфизма на уровне рудоотложения, что согласуется с данными термодинамических расчетов и результатами изотопных исследований флюидных включений (δ¹⁸O, δ¹³C), подтверждающих вероятную метаморфогенную природу гидротермальных растворов.

4. Появление ауристита и других интерметаллидов Au и Sb в рудах золото-сурьмяных месторождений происходит при реакционном взаимодействии поздних высокохлоридных металллоносных, близнейтральных гидротермальных растворов, содержащих высокие концентрации Au и Sb, с ранее отложенными золото-антимонитовыми рудами. С этим же процессом связано существенное обогащение золото-сурьмяных руд Cu, Pb-сульфосолями и минералами Ag, установленное на некоторых месторождениях, так как только высококонцентрированные хлоридные металллоносные гидротермальные растворы способны привнести в область рудоотложения значимые количества Cu, Pb, Zn, Ag, Au, Bi и других элементов.

Авторы выражают благодарность профессору Орегонского Университета (США) М. Риду за возможность использования компьютерной программы Chiller, а также профессору В.Н. Шарипову за конструктивные критические замечания при подготовке статьи к печати.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (06-05-64789; 07-05-00803) и Минобрнауки РФ РНП.2.1.1.702.

ЛИТЕРАТУРА

Ажгирей Д.Г., Лапухов А.С., Щербань И.П., Широких И.Н., Боровикова Г.А. Новые материалы по геологии и генезису Зырянского колчеданно-полиметаллического месторождения в Рудном Алтае // Геология и генезис рудных месторождений юга Сибири. Новосибирск, Наука, 1977, с. 33—72.

Амузинский В.А., Анисимова Г.С., Жданов Ю.Я., Иванов Г.С., Кокшарский М.Г., Недосекин Ю.Д., Полянский П.М. Сарылахское и Сентачанское золото-сурьмяные месторождения. МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001, 217 с.

Белеванцев В.И., Гущина Л.В., Оболенский А.А. Растворимость антимонита Sb₂S_{3(к)}: 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.

Бергер В.И. Региональные и локальные закономерности размещения сурьмяных месторождений. Л., Недра, 1977, 80 с.

Бергер В.И. Сурьмяные месторождения (закономерности размещения и критерии прогнозирования). Л., Недра, 1978, 296 с.

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

Борисенко А.С., Боровиков А.А., Поспелова Л.Н. Исследование состава растворов флюидных включений методами криометрии и микрорентгеноспектрального анализа // Геология и геофизика, 1994, т. 35 (11), с. 22—27.

Борисенко А.С., Холмогоров А.И., Боровиков А.А., Шебанин А.П., Бабич В.В. Состав и металлоносность рудообразующих растворов Депутатского оловорудного месторождения (Якутия) // Геология и геофизика, 1997, т. 38 (11), с. 1830—1841.

Борисенко А.С., Боровиков А.А., Житова Л.М., Павлова Г.Г. Состав магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (12), с. 1308—1325.

Боршевский Ю.А., Оболенский А.А., Борисова С.А., Борисенко А.С., Медведовская Н.И., Оболенская Р.В. Изотопный состав кислорода и углерода в жильных минералах низкотемпературных гидротермальных месторождений Центральной Азии // Генетическая минералогия и геохимия рудных месторождений Сибири. Новосибирск, Наука, 1984, с. 100—113.

Вершинин А.Е. Происхождение и метаморфическая эволюция железисто-глиноземистых метапелитов Енисейского кряжа и Кузнецкого Алатау: Автореф. дис. ... к.г.-м.н. Новосибирск, ИГиМ СО РАН, 2008, 16 с.

Дистанов Э.Г., Стеблева А.Т., Оболенский А.А., Кочеткова К.В., Борисенко А.С. Генезис Удере́йского золото-сурьмяного месторождения в Енисейском кряже // Геология и геофизика, 1975 (8), с. 19—27.

Дистанов Э.Г., Оболенский А.А., Кочеткова К.В., Борисенко А.С. Удере́йское сурьмяное месторождение в Енисейском кряже // Геология и генезис рудных месторождений юга Сибири. Новосибирск, Наука, 1977, с. 5—32.

Захаров Е.Е. К вопросу о классификации месторождений полезных ископаемых // Изв. АН СССР, Сер. геол., 1953, № 5, с. 50—81.

Злобин В.А. Геохимические особенности рудовмещающих черносланцевых толщ Енисейского кряжа // Микроэлементный состав осадочных толщ как показатель условий их формирования. Новосибирск, ИГиГ СО АН СССР, 1989, с. 105—142.

Индолев Л.Н. Золото-антимонитовая рудная формация // Золоторудные формации и геохимия золота Верхояно-Чукотской складчатой области. М., Наука, 1975, с. 154—178.

Индолев Л.Н., Жданов Ю.А., Суплецов В.М. Сурьмяное оруденение Верхояно-Колымской провинции. Новосибирск, Наука, 1980, 232 с.

Карпов И.К., Чудненко К.В., Кравцова Р.Г., Бычинский В.А. Имитационное моделирование физико-химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпите́рмальных золото-серебряных месторождениях северо-востока России // Геология и геофизика, 2001, т. 42 (3), с. 393—408.

Ли Л.В., Михеев В.Г., Дорофеев Н.П., Бычков А.Т. Геолого-структурные условия размещения и соотношение золотого и сурьмяного оруденения в Южно-Енисейском районе (Енисейский кряж) // Рудность и геология Средней Сибири. Красноярск, 1971, вып. 114, с. 60—65. (Тр. СНИИГГиМС).

Манучарянц Б.О., Маркова Э.А. Генетические особенности золото-сурьмяного оруденения Якутии // Сов. геология, 1977, № 1, с. 127—133.

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

Оболенский А.А., Оболенская Р.В. Золото-сурьмяная и ртутная рудные формации Якутии // Геология и генезис эндогенных рудных формаций Сибири. Новосибирск, Наука, 1972, с. 53—64.

Оболенский А.А., Гущина Л.В., Борисенко А.С. Физико-химические модели процессов рудообразования на ртутных месторождениях // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (12), с. 1344—1359.

Оболенский А.А., Гущина Л.В., Борисенко А.С., Боровиков А.А., Павлова Г.Г. Сурьма в гидротермальных процессах: растворимость, условия переноса, металлоносность растворов // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (12), с. 1276—1288.

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

Озерова Н.А., Виноградов В.И., Оболенский А.А., Борисенко А.С. Об источнике серы ртутных и сурьмяных месторождений южной части Сибирской платформы и ее обрамления // Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении. Новосибирск, Наука, 1976, с. 197—210.

Павлов А.Л., Оболенский А.А. Влияние железа вмещающих пород на осаждение киновари при метасоматическом образовании руд на ртутных месторождениях // Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 6, с. 1451—1454.

Павлов А.Л., Оболенский А.А. Роль взаимодействия гидротермальных растворов и вмещающих их пород в образовании ртутных месторождений // Физическое и физико-химическое развитие магматогенных и рудных систем. М., Наука, 1972, с. 158—197.

Павлова Г.Г., Боровиков А.А. Физико-химические факторы формирования Au-As, Au-Sb и Ag-Sb месторождений // Геология рудных месторождений, 2008, т. 50, № 6, с. 494—506.

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.

Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, 220 с.

Пальянова Г.А., Колонин Г.Р. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования // Докл. РАН, 2004, т. 399, № 3 с. 389—392.

Федорчук В.П. Геология сурьмы. М., Недра, 1985, 267 с.

Шер С.Д. Металогения золота. М., Недра, 1972, 296 с.

Шер С.Д. Металогения золота. М., Недра, 1974, 256 с.

Ashley P.M., Graw D. Structural controls on hydrothermal alteration and gold-antimony mineralisation in the Hillgrove area, NSW, Australia // Miner. Deposita, 2004, v. 39, p. 223—239.

Ashley P.M., Creagh C.J., Ryan C.G. Invisible gold in ore and mineral concentration from the Hillgrove gold-antimony deposits, NSW, Australia // Miner. Deposita, 2000, v. 35, p. 285—301.

Audetat A., Gunter D., Heinrich C.A. Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: Fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole Granite, Australia // Econ. Geol., 2000a, v. 96, p. 1563—1581.

Audetat A., Gunter D., Heinrich C.A. Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite. A microchemical study of the Sn-W-F-mineralized Mole Granite (Australia) // Geochim. Cosmochim. Acta, 2000b, v. 64, p. 3373—3393.

Barton P. The Fe—Sb—S system // Econ. Geol., 1971, v. 66, p. 121—132.

Belhaj O., Moine B., Fortune J.P. Mineralogie et caractere des fluides des parageneses successives du gite antimoine de boujaada (Maroc). 14 Reun. sci. terre 'Macro et micro regards terre', Toulouse, 13—15 avr., 1992/Soc. Geol. Fr., Paris, 1992, 19 p.

Boiron M.-C., Cathelineau M. Les alterations hydrothermales et les mineralisations associees des tufs viseens du bassin de Villeranges (Massif Central Francais): donnees geothermometriques dedutes de l'etude des inclusions fluides // Doc. BRGM, 1988, v. 2, № 158, p. 651—665.

Boiron M.-C., Cathelineau M., Trescases J.-J. Conditions of gold-bearing arsenopyrite crystallization in the Villeranges Basin, Marche-Combrailles Shear Zone, France: a mineralogical and fluid inclusion study // Econ. Geol., 1989, v. 84, p. 1340—1362.

Boiron M.-C., Cathelineau M., Banks D.A., Fourcade S. Au-As ore fluids in the Variscan Belt (French Massif Central, North Iberia and Bohemian Massif): comparison of their fluid chemistry and their isotopic signature // XVI ECROFI, Porto, Memoria, 2001, № 7, p. 53—55.

Bril H., Beaufort D. Hydrothermal alteration and fluid circulation related to W, Au, and Sb vein mineralizations, Haut Allier, Massif Central, France // Econ. Geol., 1989, v. 84, № 8, p. 2237—2251.

Buchholz P., Friedrich G., Herzig P. Gold-antimony mineralization in the Zimbabwe craton: the Indarama Mine at Kwekwe and the Belingwe Star Mine at Mberengwa // Geol. Jahrb. Reihe D, 1994, v. 100, p. 343—379.

Clayton R.E., Spiro B. Sulphur, carbon and oxygen isotope studies of Early Variscan mineralisation and Pb-Sb vein deposits in the Cornubian orefield: implication for the scale of fluid movements during Variscan deformation // Miner. Deposita, 2000, v. 35, p. 315—331.

Cox S.F., Wall V.J., Etheridge M.F., Potter T.F. Deformational and metamorphic processes in the formation of mesothermal vein hosted gold deposits—examples from the Lachlan fold belt in central Victoria, Australia // Ore Geol. Rev., 1991, v. 6, p. 391—423.

Dill H.G., Bernhardt I.R., Weiser T. Stibnite-quartz vein-type deposit at Kharma, Bolivia and its gold disseminations // 9th Symp. Int. Assoc. Genes. Ore Deposits, Beijing, Aug. 12—18, 1994: Abstr. v. 1, Beijing, 1994, p. 283—284.

Dill H.G., Weiser T., Bernhardt I.R. The composite gold-antimony vein deposit at Kharma (Bolivia) // Econ. Geol., 1995, v. 90, p. 51—66.

Gao Z.L., Kwak T.A.P., Changkakoti A., Hussein E., Gray J. Supergene ore and hypogene non-ore mineralization at the Nagambie sediment-hosted gold deposit, Victoria, Australia // Econ. Geol., 1995, v. 90, № 6, p. 1747—1763.

Groves D.J., Goldfarb R.J., Gebre-Mariam M., Hagemann S.G., Robert F. Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distributions and relationship to other gold deposits // Ore Geol. Rev., 1998, v. 13, p. 7—27.

Hagemann S.G., Groves D.I., Vearncombe J.R. Near-surface Archean gold mineralization at Wiluna, Western Australia: the brittle end-member of the vein-lode system. 8th IAGOD Symp. in conjunct. with Int. Conf. Miner. Deposit Model., Ottawa, Aug. 12—18, 1990: Program with Abstr., [Ottawa], 1990, 72 p.

Hagemann S.G., Groves D.I., Ridley J.R., Vearncombe J.R. The Archean lode gold deposits at Wiluna Western Australia: high-level brittle-style mineralization in a strike-slip regime // *Econ. Geol.*, 1992, v. 87, № 4, p. 1022—1053.

Hagemann S.G., Luders V. *P-T-X* conditions of hydrothermal fluids and precipitation mechanism of stibnite-gold mineralization at the Wiluna lode-gold deposits, Western Australia: conventional and infrared microthermometric constraints // *Miner. Deposita* 2003, v. 38, № 8, p. 936—967.

Heinrich C.A., Gunter D., Audetat A., Ulrich T., Frischknecht R. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions // *Geology*, 1999, v. 27, p. 755—758.

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.

Kontak D.J., Horne R.J., Smith P. Hydrothermal characterization of the West Gore Sb-Au deposit, Meguma terrane, Nova Scotia, Canada // *Econ. Geol.*, 1996, v. 91, № 7, p. 1239—1262.

Lang J.R., Baker T. Intrusion-related gold systems: the present level of understanding // *Miner. Deposita*, 2001, v. 36, p. 477—489.

Madu B.E., Nesbitt B.E., Muchlenbachs K. A mesothermal gold-stibnite-quartz vein occurrence in the Canadian Cordillera // *Econ. Geol.*, 1990, v. 85, № 6, p. 1260—1268.

Madu B.E., Nesbitt B.E., Muchlenbachs K. A mesothermal Gols-Stibnite-Quartz vein occurrence in the Canadian Cordillera // *Eur. J. Miner.*, 1995, № 7, p. 655—673.

Miller M.N. Antimony // *Geol. Surv. Prof. Pap.* 1973, № 820, p. 45—50.

Obolenskiy A.A., Rodionov S.M., Ariunbileg S., Dejidmaa G., Distanov E.G., Dorjgotov D., Gerel O., Hwang D.H., Sun Fengyue, Gotovsuren A., Letunov S.N., Li Xujin, Nokleberg W.J., Ogasawara M., Seminsky Z.V., Smelov A.P., Sotnikov V.I., Spiridonov A.A., Zorina L.V., Yan H. Mineral deposit models for Northeast Asia / Ed. W.J. Nokleberg: Preliminary Publications. Book 2 from Project on Mineral Resources, Metallogensis, and Tectonics of Northeast Asia // U.S. Geological Survey Open-File Report 03-203, 2003, (CD-ROM), 44 p.

Ortega L., Vindel E. Evolution of ore-forming fluids associated with Late Hercynian antimony deposits in Central, Western Spain: case study of Mary Rosa and El Juncalón // *European J. Miner.*, 1995, № 7, p. 665—673.

Ortega L., Oyarzun R., Gallego M. The Mari Rosa Late Hercynian Sb-Au deposit, western Spain. Geology and geochemistry of the mineralizing processes // *Miner. Deposita*, 1996, 31, № 3, p. 172—187.

Peters S., Golding S., Dowling K. Melange- and sediment-hosted gold-bearing quartz veins, Hodgkinson gold field, Queensland, Australia // *Econ. Geol.*, 1990, v. 85, № 2, p. 312—327.

Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, v. 46, p. 513—528.

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

Schoch A.E., Killick A.M. Fluids associated with antimony deposits in the Murchison Range, South Africa // *ECROFI XI. Plinius*. 1991, № 5, p. 199—200.

Sillitoe R.H. Intrusion-related gold deposits / Ed. R.P. Foster // *Gold metallogeny and exploration*. Blackie, Glasgow, 1991, p. 165—209.

Sillitoe R.H., Thompson J.F.H. Intrusion-related vein gold deposits: types, tectonomagmatic settings and difficulties of distinction from orogenic gold deposits // *Resour. Geol.*, 1998, v. 48, p. 237—250.

Thompson J.F.H., Sillitoe R.H., Baker T., Lang J.R., Mortensen J.K. Intrusion-related gold deposits associated with tungsten-tin provinces // *Miner. Deposita*, 1999, v. 34, p. 323—334.

Wang C.Y. Antimony, its geology, metallurgy, industrial uses and economics. London, 1952, 150 p.

Yigit O., Hofstra A.H., Hitzman M.W., Nelson E.P. Geology and geochemistry of jasperoids from Gold Bar district, Nevada // *Miner. Deposita*, 2006, v. 41, № 6, p. 527—547.