

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

УДК 549.01

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕЗИСА СУЛЬФИДОВ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЮНОЕ (Магаданская область, Россия)

Г.А. Пальянова, Н.Е. Савва*

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

** Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН,
682000, Магадан, ул. Портовая, 16, Россия*

Выявлены гипогенные минеральные ассоциации ютенбогаардтита, акантита и самородного золота на золото-серебряном эпitherмальном месторождении Юное (Магаданская область, Россия). С целью выяснения роли гидротермальных растворов в образовании сульфидов золота и серебра выполнены термодинамические расчеты в системе Si—Al—Mg—Ca—Na—K—Fe—Pb—Zn—Cu—Ag—Au—S—Cl—H₂O в интервале температур 25—400 °C и давлений 1—1000 бар. Рассмотрены несколько наиболее вероятных сценариев рудообразующих процессов на исследуемом объекте: 1 — взаимодействие холодных и подогретых метеорных вод, просачивающихся с поверхности по трещинам вглубь и реагирующих с рудовмещающей породой — риолитом; 2 — эволюция восходящего постмагматического флюида, приводящая к образованию хлоридно-углекислого раствора, взаимодействующего с риолитом при температурах 100—400 °C; 3 — ступенчатое охлаждение гидротермальных рудоносных растворов; 4 — быстрое охлаждение гидротермальных рудоносных растворов при смешении с холодными поверхностными водами. В качестве исходной рудовмещающей породы был задан риолит с фоновыми количествами Pb, Zn, Cu, Cl, S, Ag и Au. Результаты расчетов по модели ступенчатого охлаждения высокотемпературных гидротермальных рудоносных растворов показали возможность образования ютенбогаардтита и петровскаита на низкотемпературных стадиях. Отложение сульфидов золота и серебра может происходить при смешении кислых рудоносных хлоридно-углекислых гидротермальных растворов с поверхностными щелочными водами.

Ютенбогаардтит, минеральные ассоциации, гипогенный генезис, гидротермальный рудоносный раствор, термодинамическое моделирование.

SPECIFIC GENESIS OF GOLD AND SILVER SULFIDES AT THE YUNOE DEPOSIT
(Magadan Region, Russia)

G.A. Pal'yanova and N.E. Savva

Hypogene uytenbogaardtite, acanthite, and native gold parageneses have been revealed at the epithermal Yunoe gold-silver deposit, Magadan Region, Russia. Thermodynamic calculations in the system Si—Al—Mg—Ca—Na—K—Fe—Pb—Zn—Cu—Ag—Au—S—Cl—H₂O were carried out at 25—400° C and 1—1000 bars to elucidate the role of hydrothermal solutions in the formation of gold and silver sulfides. Several most probable scenarios for ore-forming processes in the deposit are considered: (1) interaction between cold and heated meteoric waters percolating along cracks from surface to depth and reacting with the host rock, rhyolite; (2) evolution of ascending postmagmatic fluid resulting in chloride-carbonic acid solution, which interacts with rhyolite at 100—400° C; (3) stepwise cooling of hydrothermal ore-bearing solutions; (4) rapid cooling of ore-bearing solutions on their mixing with cold surface waters. Rhyolite with Pb, Zn, Cu, Cl, S, Ag, and Au clarke contents was taken as an initial host rock. Calculations by model 3 showed the possible formation of uytenbogaardtite and petrovskaita at low-temperature stages. Gold and silver sulfides can be deposited during the mixing of ore-bearing acid chloride-carbonic acid hydrothermal solutions with surface alkaline waters.

Uytenbogaardtite, parageneses, hypogene formation, ore-bearing hydrothermal solution, thermodynamic modeling

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существуют три гипотезы происхождения сульфидов золота и серебра — ютенбогаардтита (Ag₃AuS₂) и петровскаита (AgAuS), базирующиеся на результатах исследования природных парагенезисов и экспериментальных данных: 1) при окислении Au(Ag)-содержащих пирита и арсенипи-

рита в корях выветривания [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984; Castor, Sjöberg, 1993; Greffié et al., 2002; Сможевская, Савва, 2004; Pal'yanova, Savva, 2007; Савва, Пальянова, 2007]; 2) в гидротермальных низкотемпературных процессах [Некрасов и др., 1988, 1990; Warmada et al., 2003; Tagirov et al., 2006; Пальянова, Савва, 2007]; 3) при метаморфизме руд [Barton, 1980; Савва, 1995]. Ранее [Савва, Пальянова, 2007] на основе минералого-геохимических исследований руд месторождения Улахан (Северо-Восток России) и термодинамических расчетов была разработана модель образования ютенбогаардтита за счет самородного золота и серы из пирита или других сульфидов в зонах окисления. Эта модель может быть применена к тем объектам, на которых развита зона окисления, например, к месторождениям Назарено (Перу), Понгкор (Индонезия) [Greffié et al., 2002; Warmada et al., 2003], Монинг Стар (США) [Sheets et al., 1995], Майкаин (Казахстан) [Нестеренко и др., 1984], Караулхан, Кызылалма (Узбекистан) [Конеев и др., 1986, 1996], Дорожное, Агатовское, Школьное [Альшевский, 2001], Задержинское и Бадран [Анисимова и др., 2008] и Хопто (Россия) [Гаськов и др., 2006], где сульфиды золота и серебра ассоциируют с гипергенными минералами — гетитом, ярозитом и лимонитом. Однако на таких месторождениях, как Широ-тан, Тамбанг Сейво (Индонезия), Комсток (США) [Barton et al., 1978], Кубака, Джульетта [Савва, 1995], Якутское, Альфа [Некрасов и др., 1988; Самусиков и др., 2002], ютенбогаардтит или петровскит обнаружены в минеральных гипогенных парагенезисах. Месторождение Юное может рассматриваться как аналог некоторых месторождений указанной выше группы. Исследуемый объект уникален тем, что ютенбогаардтит встречается в виде достаточно крупных кристаллов и их сростков размером до 4—5 мм [Савва, 1996]. Кроме того, содержание этого сульфида золота и серебра в рудах является значимым и сопоставимо с содержаниями самородного золота. Цель данного исследования — изучить минералого-геохимические особенности рудообразования на месторождении Юное и выявить на основе результатов термодинамического моделирования возможное участие гидротермальных растворов при образовании сульфидов золота и серебра.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Месторождение Юное расположено в Магаданской области в южной части Ушельнинского поднятия Омолонского массива. Рудное поле сложено осадочно-вулканогенными и вулканогенными породами кедонской серии (D_{2-3}) — агломератовыми, псефитовыми и псаммитовыми туфами, про-
 рванными некками риолитов (рис. 1). Бурением юго-восточного фланга рудного поля на глубине 150–160 м вскрыто пересечение одного из некков базальтами, возраст которых 323 ± 1 млн лет (раннекарбоновые) по К-Аг изотопному анализу [Котляр и др., 2001]. Вулканические образования рудного поля представлены литокластическими туфами и риолитами среднего—позднего девона. Содержания Au и Ag в рудах месторождения Юное составляют 1—40 и 20—1200 г/т соответственно при вариациях Au/Ag от 10^{-1} до 10^{-3} .

Схема строения месторождения Юное в вертикальном и горизонтальном сечениях показана на рис. 2. Рудная минерализация локализована в трубчатых телах (см. рис. 2, а) — некках среднепозднедевонских риолитов

Схема строения месторождения Юное в вертикальном и горизонтальном сечениях показана на рис. 2. Рудная минерализация локализована в трубчатых телах (см. рис. 2, а) — некках среднепозднедевонских риолитов

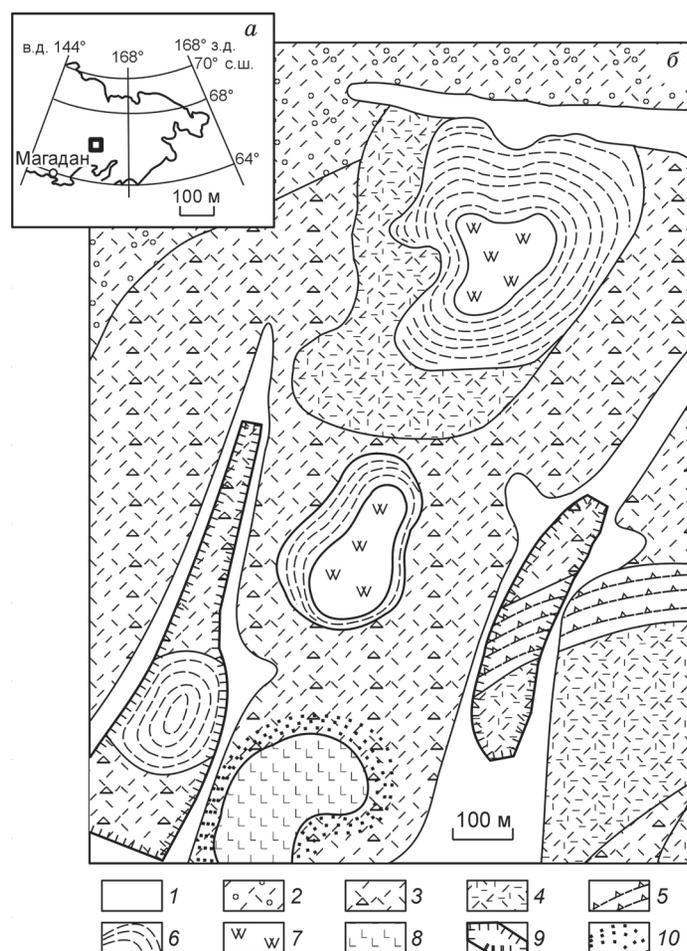


Рис. 1. Географическое положение (а) и схематическая геологическая карта месторождения Юное (б).

1 — аллювиальные галечники, пески, супеси, илы современной поймы (Q); 2—7 — вулканогенно-осадочные образования кедонской серии (D_{2-3} , Kd^3): 2 — псаммитовые туфы риолитов, 3 — агломератовые туфы риолитов, 4 — риолиты, 5 — туфопесчаники, 6 — краевые фации риолитов, 7 — ствольные фации риолитов; 8 — базальты (C_1); 9 — контуры отработанных россыпей; 10 — контактовые изменения пород.

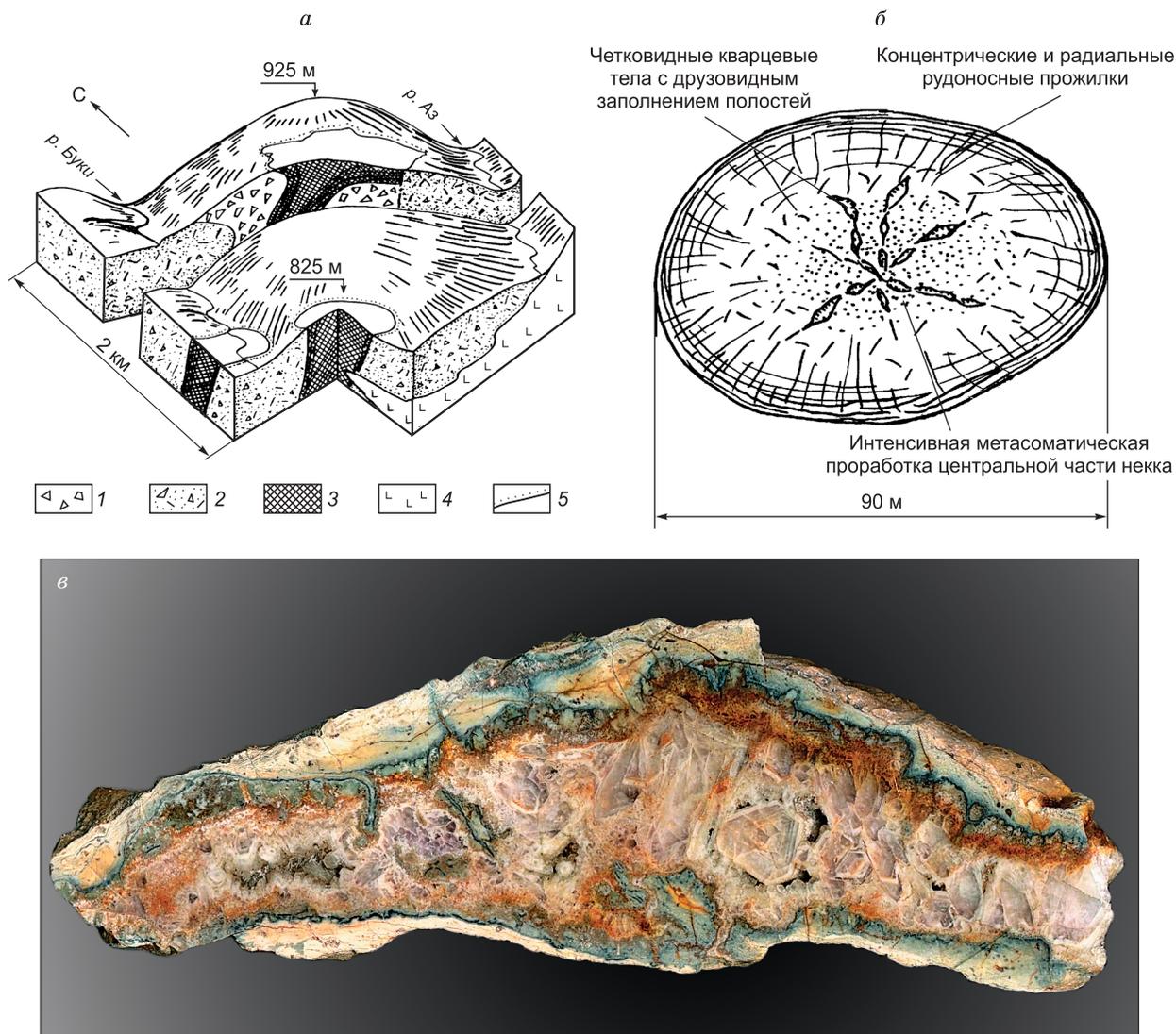


Рис. 2. Строение нецков.

a — положение во вмещающих породах на блок-диаграмме месторождения Юное: 1—3 — вулканогенные образования ($D_{2,3}$): 1 — туфобрекчии риолитов, 2 — литокластические туфы риолитов, 3 — тела нецков риолитов с тонкофлюидальной структурой в эндоконтактных частях; 4 — базальты (C_1); 5 — контактовые изменения вмещающих пород на границах нецков; *б* — поперечное сечение нецка; *в* — строение фрагмента (длина 20 см) четковидного кварцевого прожилка.

диаметром от 90 до 200 м. В телах нецков установлены два типа рудовмещающих трещин (см. рис. 2, *б*). Рудовмещающие трещины первого типа фактически являются зонами сетчатого кварцевого прожилкования. Прожилки мощностью 3—10 мм минерализованы микровыделениями сульфидов. При сгущении прожилков в зонах появляются гнездовые обособления рудных минералов (2—7 мм) и участки брекчиевидного строения, причем иногда мелкие блоки вмещающих пород бывают смещены на 1—5 см. Распространение этих зон приурочено к периферийной части нецков. Рудовмещающие трещины второго типа представлены прерывистыми кварцевыми жилами с раздувами до 30—40 см и протяженностью не более 50 см. Такие жилы ориентированы радиально и расположены в центральных частях нецков. На рис. 2, *в* хорошо видно строение фрагмента кварцевой жилы. Рудная минерализация сосредоточена в темных участках.

Строение нецка риолита на контакте с литокластическими туфами показано на рис. 3, *a* (расчистка 1, горизонт 825 м, фрагмент полотна южного фланга). Отчетливо проявлена концентрическая зональность по латерали: зоны прожилкования и прожилковые текстуры приурочены к эндоконтактам, а жилы с раздувами — к центральным частям. Минеральный состав руд по латерали практически не меняется, однако варьируют количественные соотношения минералов (см. рис. 3, *б*). От внешней к внутренней части нецка возрастает содержание каолинита, серицита, адуляра, галенита и уменьшается содержание

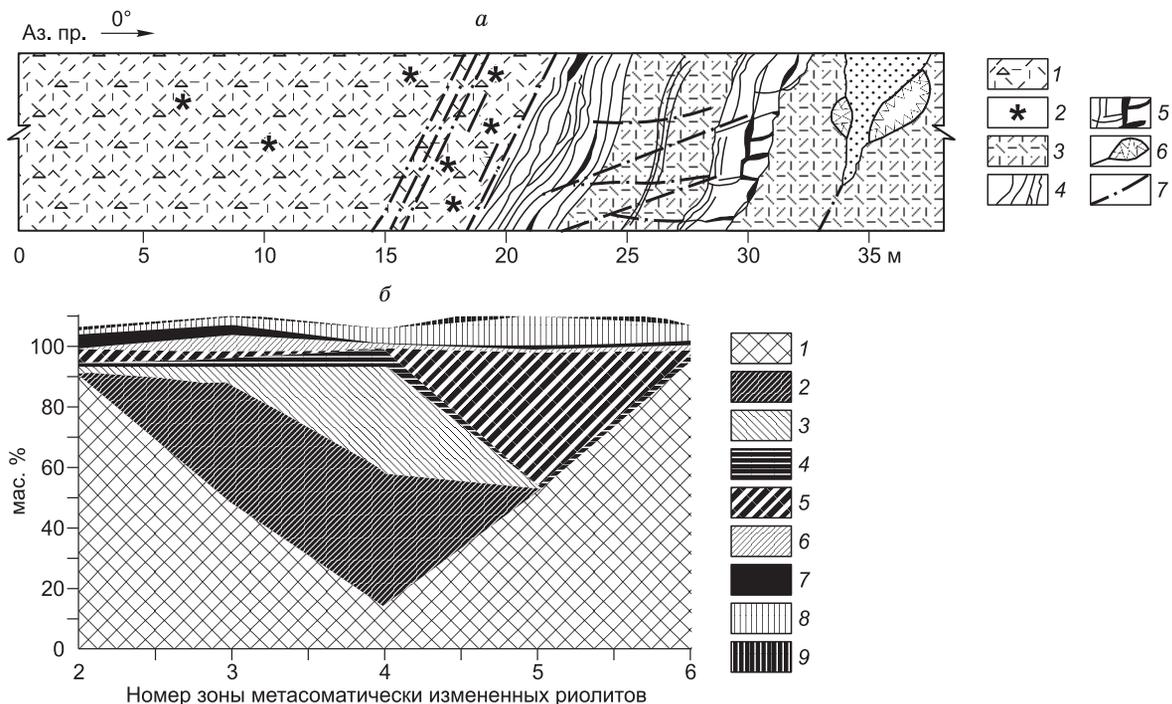


Рис. 3. Строение некка риолита на контакте с литокластическими туфами (а).

1 — литокластические туфы риолитов, 2 — зона пиритизации, 3 — окварцованные риолиты с тонкофлюидальной структурой, 4 — зоны интенсивной метасоматической проработки, 5 — минерализованные трещины, 6 — четковидные кварцевые прожилки, 7 — тектонические нарушения. б — массовые соотношения минералов в зонах 2—6. 1 — кварц, 2 — серицит, 3 — каолинит, 4 — адуляр, 5 — пирит, 6 — цеолит, 7 — акантит, 8 — галенит, 9 — сфалерит + халькопирит. Количества цеолитов, акантита, галенита и сфалерита с халькопиритом увеличены в 10 раз.

кварца, пирита и акантита. Следует отметить укрупнение рудных минеральных частиц в прожилках от периферии к центру некков. Кроме того, отчетливо прослеживается изменение минеральных агрегатов от скрыто- и тонкокристаллических на периферии к среднекрупнозернистым и друзовидным в центральных частях.

Для некков также характерна вертикальная зональность. С глубиной заметно уменьшается количество серицита, каолинита, адуляра и сфалерита, при этом возрастает количество кварца, пирита, галенита и акантита. На верхних горизонтах широко распространены друзовые пустоты в кварцевых жилах с раздувами, в то время как на нижних горизонтах они отсутствуют.

На месторождении преимущественно развиты текстуры замещения, коррозионные и ограниченно — текстуры катаклаза, т.е. текстурные особенности руд свидетельствуют об относительно спокойной тектонической обстановке при формировании.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ РУД И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

К настоящему времени в рудах месторождения Юное установлено около 30 минеральных видов (табл. 1). Метасоматиты, развивающиеся по риолитам, состоят в основном из кварца, каолинита, серицита и адуляра в различных соотношениях. В эндоконтактах некков отмечается широкое распространение кварцевых прожилков, а в центральной части — зон каолинитизации и серицитизации (см. рис. 2, б; 3, а). Сульфидность руд определяется главным образом пиритом, образующим в метасоматически измененных риолитах вкрапления от 0.1 до 3.0 мм, концентрация которых может достигать 5 %, составляя в среднем 1—3 %. Большая часть рудных минералов находится в сростании с кварцем. Принимая их общее количество за 100 %, распространенность рудных минералов оценивается следующим образом: пирит — 80 %, акантит — 15 %, галенит — 4 %, сфалерит + халькопирит — 1 %, все остальные — меньше 1 %.

Основные рудные минералы и Au-Ag минерализация. Пирит (FeS_2). На месторождении выделено две генерации пирита. Первая генерация представлена кристаллами кубического габитуса размером 1—3 мм, образующими вкрапленность в телах некков, составляющую 3—5 мас.%. У пирита отчетливо проявлена блочная отдельность, подчеркнутая тонкими зазорами между блоками, при этом трещины катаклаза в пирите заполнены галенит-акантитовым агрегатом. Для пирита с ромбовидной формой блоков характерно расположение акантита и ютенбогаардтита в межблоковом пространстве. Пирит второй

генерации (можно условно назвать «пылевидным») представлен микроскопическими выделениями, которые установлены в корочках и прослоях халцедоновидного кварца. Нередко катаклазированный пирит находится в сростании с акантитом, ютенбогаардитом и фазой X, точный состав последней определить не удалось.

Акантит (Ag_2S). После пирита акантит является самым распространенным минералом в рудах. В зонах повышенного прожилкования размеры его обособлений достигают 7 мм. На месторождении выделено две генерации сульфида серебра. Акантит первой генерации образует обособления в интерстициях кварца, акантит второй генерации заполняет трещины катаклаза

в пирите, а также образует каймы на галените (рис. 4), пирсците, сфалерите, халькопирите, ютенбогаардите и других рудных минералах. Округлые образования галенита, встречающиеся в пирите, обязательно окружены акантитовой оболочкой. На рис. 5, а показаны псевдоморфозы акантита по аргентиту. В составе акантита ранней генерации установлены примеси Se, Cu и Au, отсутствующие в поздней генерации (табл. 2). Акантит в сростании с ютенбогаардитом часто образуют каймы вокруг самородного золота (см. рис. 5, в), толщина которых варьирует от 50 до 500 мкм. В мелких друзовых пустотках наблюдаются сростки кристаллов акантита, размеры образующих их отдельных индивидов достигают 2.5 мм в длину и 0.5—0.8 мм по толщине таблички.

Таблица 1. Минеральный состав руд месторождения Юное по степени распространенности

Группа минералов	Главные	Распространенные	Редко встречающиеся
Метасоматическая	Кварц Каолинит Диккит Пирит	Адуляр Серицит Тальк	Пирофиллит
Жильная	Халцедон Кварц	Серицит Кальцит Аметистовидный кварц	Барит Хлорит Адуляр Цеолииты
Рудная	Пирит Акантит Галенит	Сфалерит Халькопирит Агвиларит Пирсцит Ютенбогаардит Самородное Au	Самородное Ag Прустит Пирротин Ag-теннантит Фрейбергит

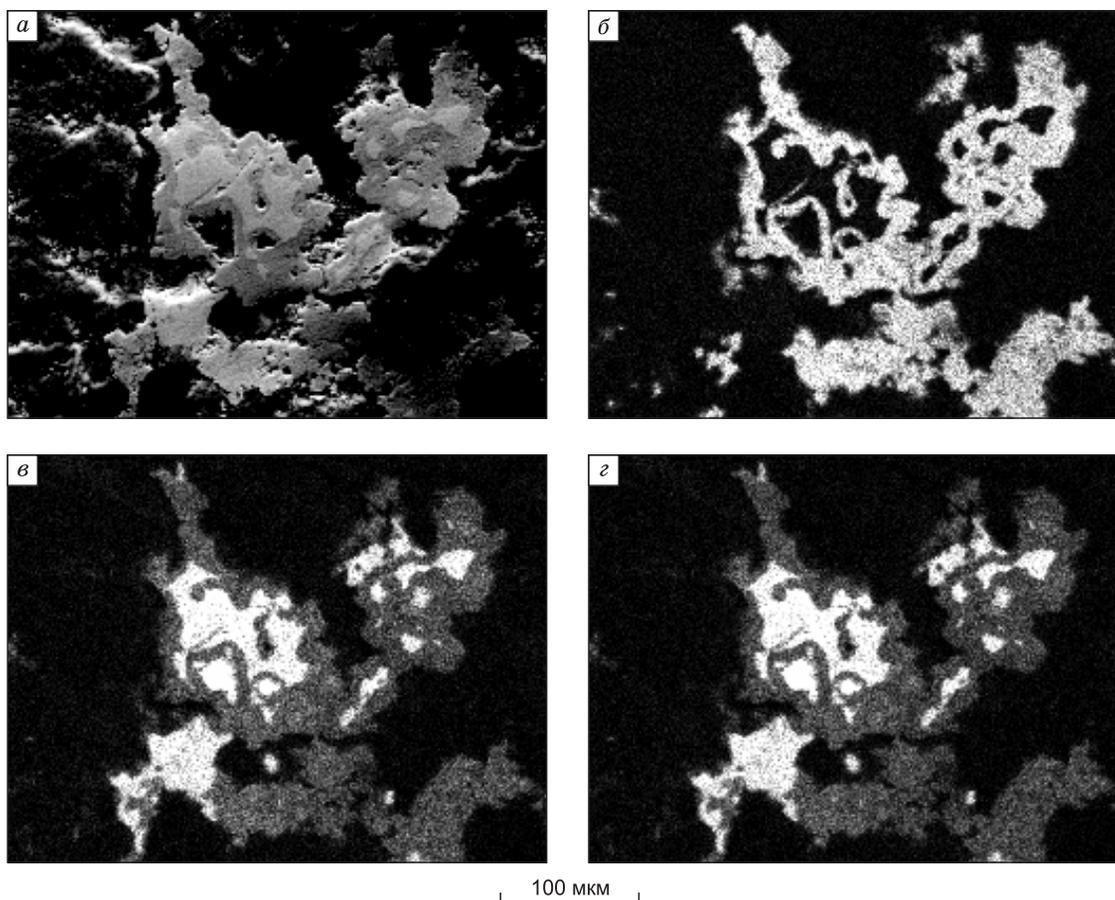


Рис. 4. Каймы акантита по галениту месторождения Юное.

а — в отраженных электронах. Распределение Ag, S и Pb в минеральных обособлениях; б—г — в характеристических лучах AgL_{α} , SK_{α} и PbM_{α} . Фото выполнены на растровом электронном микроскопе LEO 1430VP (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск).

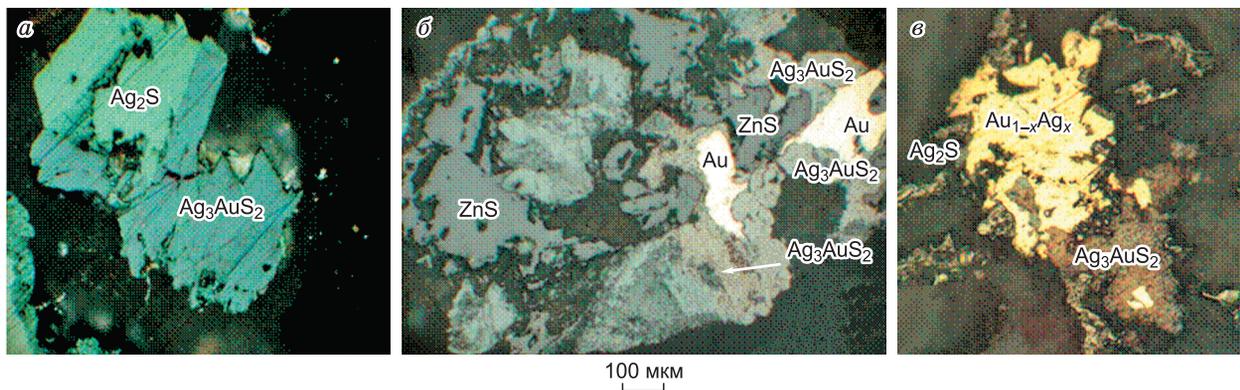


Рис. 5. Минеральные ассоциации с ютенбогардитом.

а — ютенбогардит с акантитом и псевдоморфоза акантита по аргентиту. Фотография выполнена с анализатором. Аншлиф; *б* — сростания ютенбогардита со сфалеритом и самородным золотом; *в* — неоднородный состав самородного золота и сростания высокопробного золота с ютенбогардитом и акантитом.

Галенит (PbS). В рудах месторождения установлены две генерации минерала. Ранний галенит широко развит в прожилковых зонах. Здесь он находится в интерстициях кварца (0.1—1.5 мм), формирует тонкие (0.1—0.2 мм) прожилки в трещинах катаклаза в пирите, а также образует в нем округлые выделения. При этом галенит слагает центральные части прожилков и округлых выделений, а акантит — периферические. Установлены также единичные сростания галенита с халькопиритом и акантитом. Галенит ранней генерации обогащен примесями Ag, Se, Zn и Cu. Высокие концентрации Ag в галените связаны с дисперсным акантитом (см. табл. 2). Поздний галенит располагается в трещинах, секущих межблоковое пространство в пирите, не сростается с акантитом и не содержит примесей серебра.

Сфалерит (ZnS) встречается значительно реже галенита. Ксеноморфные обособления сфалерита наблюдались на нижней расчистке в зоне прожилкования. Здесь сфалерит образует сростания с самородным золотом и ютенбогардитом (см. рис. 5, *б*). Причем следует отметить, что при относительно широком развитии галенита в рудах его сростания с самородным золотом отмечаются гораздо реже, чем золото-сфалеритовые. Размеры обособлений сфалерита не превышают 0.2—0.4 мм, иногда они содержат тонкую вкрапленность акантита (или ютенбогардита?). По составу сфалерит относится к маложелезистой разновидности — клейофану (см. табл. 2).

Самородное золото (Au_xAg_{1-x}) находится в кварце. Его пробность варьирует в интервале от 820 до 100 ‰ (высокопробное золото, электрум, кюстелит). Иногда встречается самородное серебро (0-100 ‰). Рис. 5, *в* иллюстрирует неоднородный состав самородного золота и сростания высокопробного золота с ютенбогардитом и акантитом. Важно отметить, что от нижних горизонтов к верхним уменьшаются размеры зерен самородного золота и расширяется интервал его пробности. На горизонте 825 м ютенбогардит образует каймы по самородному золоту. Последнее нередко ассоциирует не только с кварцем, пиритом, акантитом и ютенбогардитом, но и сфалеритом, пирсеитом ($(Ag,Cu)_{16}As_2S_{11}$) и агвиларитом (Ag_4SeS).

Ютенбогардит (Ag_3AuS_2) встречается в рудах месторождения Юное в заметных количествах на всех участках. Наиболее крупные скопления установлены в расчистке 1 (горизонт 825 м) на южном фланге месторождения (см. рис. 3). Монокристаллы и кристаллические сростки ютенбогардита размером до 4—5 мм являются уникальными [Савва, 1996]. Цвет минерала темно-серый со слабым розовато-фиолетовым оттенком, отражение ниже, чем у акантита. Ютенбогардит ассоциирует с самородным золотом, акантитом, реже — со сфалеритом (клеюфаном) (см. рис. 5, *б, в*). Он часто образует каймы на самородном золоте толщиной до 0.2 мм. Ютенбогардит и акантит имеют резкие прямолинейные границы, не обнаруживающие признаков замещения (см. рис. 5, *а*).

Химический состав ютенбогардита нестабилен — содержания S и Ag варьируют в широких пределах. В целом же отмечается постоянный дефицит S и избыток Ag по сравнению с теоретическим составом Ag_3AuS_2 (см. табл. 2). Кроме того, ютенбогардит размером до 5 мм установлен в интерстициях и на друзовых щетках кварца. Результаты анализов составов его крупных зерен (больше 1 мм) показали относительно устойчивые соотношения Au, Ag и S. Рентгенограмма ютенбогардита из месторождения Юное совпадает с рентгенограммой природного ютенбогардита [Barton et al., 1978] при отсутствии линии 2.124(8). Отмечается близость ряда линий с акантитом. Не исключено, что ютенбогардит из руд Юного содержит субмикроскопические включения акантита, что

Таблица 2. Химический состав основных рудных минералов месторождения Юное

№ анализа	Ag	Au	Sb	As	S	Se	Cu	Pb	Zn	Fe	Σ
<i>Пирит (с блоковой отдельностью)</i>											
1*	0.04	0	0	0	66.57	0	0.07	0.02	0.12	33.19	100
1**	0.1	0	0	0	53.76	0	0.11	0.08	0.19	46.69	100.94
<i>Акантит (ранняя генерация)</i>											
1*	60.28	0.82	0	0	36.85	1.43	0.63	0	0	0	100
1*	80.90	2.00	0	0	14.70	1.40	0.50	0	0	0	99.50
2*	66.10	0.08	0	0	32.81	0.74	0.26	0	0	0	100
2*	85.40	0.20	0	0	12.60	0.70	0.20	0	0	0	99.10
<i>Акантит (поздняя генерация)</i>											
1*	62.65	0	0	0	37.09	0	0.25	0	0	0	100
1*	84.10	0	0	0	14.80	0	0.20	0	0	0	99.10
2*	63.86	0	0	0	35.89	0	0.26	0	0	0	100.00
2*	85.00	0	0	0	14.20	0	0.20	0	0	0	99.40
<i>Акантитовая кайма на галените</i>											
1*	71.85	0	0	0.24	27.77	0	0.14	0	0	0	100
1*	87.90	0	0	0.20	10.10	0	0.10	0	0	0	98.30
<i>Галенит (ранняя генерация)</i>											
1*	1.86	0	0	0	46.86	0.16	0.20	50.76	0.19	0	100
1*	1.60	0	0	0	12.00	0.10	0.10	84.00	0.10	0	97.80
2*	2.29	0	0	0	47.39	0.16	0.19	49.78	0.19	0	100
2*	2.00	0	0	0	12.30	0.10	0.10	83.50	0.10	0	98.10
<i>Галенит (поздняя генерация)</i>											
1*	0	0	0.10	0	45.72	0.16	0	54.01	0	0	100
1*	0	0	0.10	0	11.50	0.10	0	87.80	0	0	99.50
2*	0	0	0	0	47.37	0.16	0.20	52.09	0.19	0	100
2*	0	0	0	0	12.20	0.10	0.10	86.70	0.10	0	99.00
3*	0.34	0.06	0	0	48.61	1.07	0	49.92	0	0	100
3**	0.30	0.10	0	0	12.90	0.70	0	85.60	0	0	99.50
<i>Сфалерит</i>											
1*	0.05	0	0	0	50.43	0.00	0.10	0.01	48.70	0.70	100
1**	0.10	0	0	0	33.01	0.00	0.13	0.06	65.00	0.80	99.10
<i>Халькопирит</i>											
1*	0.75	0.01	0	0	50.89	0.00	24.30	0.02	0.08	23.95	100
1*	1.72	0.04	0	0	34.81	0.00	32.95	0.11	0.11	28.53	98.26
<i>Ютенбогардит</i>											
1*	71.23	10.64	0	0	17.94	0	0	0	0	0.18	100
1*	74.80	20.40	0	0	5.60	0	0	0	0	0.10	100.90
2*	60.82	11.65	0	0	27.53	0	0	0	0	0.00	100
2*	66.90	23.40	0	0	9.00	0	0	0	0	0.00	99.30
3*	59.38	12.89	0	0	27.73	0	0	0	0	0.00	100
3*	64.10	25.40	0	0	8.90	0	0	0	0	0.00	99.40
4*	65.85	14.53	0	0	25.64	0	0	0	0	0.00	100
4*	64.80	26.10	0	0	7.50	0	0	0	0	0.00	98.40
5*	62.90	9.81	0	0	25.73	0	0	0	0	1.56	100
5*	69.90	19.90	0	0	8.50	0	0	0	0	0.90	99.20

Примечание. Эталоны: Zn, S — ZnS; Se — ZnSe; Ag, As — AgAs₂; Fe — FeS; Cu — Cu₂S (CuFeS₂); Au — Au, Pb — PbS, Sb — Sb₂S₃, As — NiAs, Te — Te (PbTe). Жирным шрифтом дана концентрация элементов в ат.%, обычным — в мас.%.

* Sameba, СВКНИИ ДВО РАН, аналитик Е.М. Горячева.

** Sameca, ИГМ СО РАН, аналитик Е.Н. Нигматулина

подтверждается избытком серебра и дефицитом золота по данным микросондового анализа (см. табл. 2).

Стадийность минералообразования. Модель формирования месторождения основана на геолого-минералогических данных. В подготовке рудолокализирующей структуры большую роль играло остывание магматического расплава в теле некка с уменьшением его объема, вызвавшим развитие серии концентрических и радиальных трещин. В периферических частях трубчатых тел образовались более мелкозернистые риолиты, а в центральной части — порфировидные с крупными (до 3 мм) вкраплениями калиевого полевого шпата. Здесь породы максимально подверглись метасоматическим изменениям (окварцеванию, каолинизации, серицитизации и пиритизации), поскольку центральная часть некков оказалась наиболее проницаемой для растворов. Интенсивная циркуляция растворов вызвала незначительное обрушение стенок трещин. На основании изучения взаимоотношений рудных жил и прожилков,

Таблица 3. Схема стадийности минералообразования на месторождении Юное

Минерал	Стадия минерализации		
	метасоматическая	гидротермальная	
	I	II	III
Каолинит	—————	—————	—————
Серицит	—————	—————	—————
Тальк	—————	—————	—————
Кварц	—————	—————	—————
Халцедон	—————	—————	—————
Кальцит	—————	—————	—————
Цеолит	—————	—————	—————
Пирит	—————	—————	—————
Галенит	—————	—————	—————
Сфалерит	—————	—————	—————
Халькопирит	—————	—————	—————
Ag-теннантит	—————	—————	—————
Акантит	—————	—————	—————
Электрум	—————	—————	—————
Кюстелит	—————	—————	—————
Ютенбогаардтит	—————	—————	—————
Пирсеит	—————	—————	—————
Агвиларит	—————	—————	—————
Самородное Ag	—————	—————	—————
Важнейшие текстуры	Пятнистые, вкрапленные	Колломорфные, тонковкрапленные	Распад твердых растворов, камчатые, гребенчатые

зация и значительное укрупнение таких минералов, как кварц, галенит, акантит, сфалерит и самородное золото. Здесь отмечается преобладание акантита и ютенбогаардтита. Вторая и третья стадии, возможно, связаны с пострудной магматической активизацией и внедрением базальтов в околорудное пространство, что привело к прогреву рудных тел и привнесу высокотемпературных растворов, вызвавших переработку рудного вещества, растворение минералов ранних парагенезисов и образование новых.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Исходные термодинамические данные. Термодинамические расчеты выполнены в системе Si—Al—Mg—Ca—Na—K—Fe—Pb—Zn—Cu—Ag—Au—S—C—Cl—H₂O в интервале температур 25—400 °C и давлений 1—1000 бар. Твердые минеральные фазы и растворенные водные частицы Au, Ag, Cu, Pb, Zn и Fe исследуемой системы, учтенные в расчетах, приведены в табл. 4. Термодинамические характеристики минералов и твердых фаз в основном заимствованы из базы UNITHERM. Следует отметить значительный разброс в $\Delta_f G_{298K}$, по данным разных авторов, для ютенбогаардтита, петровскаита и Au₂S, что было показано в нашей предыдущей работе [Савва, Пальянова, 2007]. В расчетах были использованы уточненные данные Au-Ag сульфидов из [Tagirov et al., 2006]. Исходные термодинамические данные золота (Au), серебра (Ag), хлораргирита (AgCl), галита (NaCl), серы (S), графита (C) взяты из [Robie, Hemingway, 1995]. Стандартные термодинамические свойства большинства растворенных водных частиц Si, Al, Mg, Ca, Na, K, Fe, Pb, Zn и Cu приведены в базе SUPCRT98 [Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997]. Отсутствующие в базе SUPCRT98 термодинамические данные для сульфидных комплексов меди взяты из работы [Акинфиев, Зотов, 2001], а для сульфидных комплексов цинка и свинца — из базы UNITHERM [Shvarov, Bastrakov, 1999]. Обзор работ по комплексам золота и серебра и используемые в расчетах исходные данные растворенных частиц этих металлов и других элементов системы Au—Ag—Na—Cl—S—H₂O приведены ранее [Пальянова, Колонин, 2007; Пальянова, 2008; Pal'yanova, 2008]. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью компьютерного программного комплекса HCh [Shvarov, Bastrakov, 1999] и внешнего модуля ELECTRUM, рассчитывающего коэффициенты активности Au и Ag для неидеальных Au-Ag твердых растворов [Пальянова и др., 2005]. При моделировании использовались методы степени протекания реакции или ξ -реактора и ступенчатого охлаждения гидротермальных растворов [Helgeson, 1976; Борисов, 2000; Гричук, 2000]. Некоторые методические приемы заимствованы из работ [Гричук, Борисов, 1983; Борисов и др., 1984; Шваров, 1999; Карпов и др., 2001; Пальянова и др., 2003; Алексеев и др., 2005].

Особенности термодинамического моделирования. В качестве исходной рудовмещающей породы в наших модельных построениях был взят неизменный риолит месторождения Юное [Котляр и др., 2001] (см. табл. 4). Из-за отсутствия данных по содержанию некоторых элементов в рудовмещающих породах исследуемого объекта в наших расчетах были заданы фоновые (кларковые) количества Pb, Zn, Cu, Cl, S, Ag и Au в кислых породах [Краткий справочник..., 1977]. Идеализированная схема геохимичес-

текстурного анализа в штуфах, а также микро-минеральных сростаний процесс оруденения условно разделен нами на три стадии (табл. 3).

С первой метасоматической стадией связаны кварц-каолинит-гидрослюдистые изменения риолитов, слагающих некки, и образование пирита первой генерации. Со второй — связано формирование кварц-пирит-галенитового минерального парагенезиса (название дано по наиболее распространенным нерудным и рудным минералам). Наличие реликтовых минеральных ассоциаций и неоднородная структура самородного золота позволяют предположить, что в составе раннего парагенезиса были широко распространены халцедон с коллоидно-дисперсным золотом и кварц, в интерстициях которого позже отложились серебросодержащие галенит и теннантит в ассоциации с халькопиритом (см. табл. 2). Этот парагенезис максимально развит в центральной части некков, а на периферии рудная вкрапленность встречается реже. Для третьей стадии характерна перекристалли-

Таблица 4. **Исходные составы риолита и водных растворов, а также учтенные в расчетах водные частицы и твердые фазы**

Характеристика модельной системы	Данные, используемые в расчетах
Состав риолита, %	SiO ₂ (74.92), Al ₂ O ₃ (13.74), Fe ₂ O ₃ (0.65), FeO(0.82), CaO (0.06), Na ₂ O(2.62), K ₂ O(5.25) [Котляр и др., 2001]; Pb(0.002), Zn(0.006), Cu(0.002), Ag(0.0005), Au (0.000045), S(0.04), Cl(0.024) [Краткий справочник..., 1977]
Состав метеорных вод	H ₂ O+0.00001m H ₂ CO ₃ +0.0002m O ₂ (25 °C, 1 бар)
Состав гидротермального раствора	Раствор 0.5mKCl+0.1mHCl + 0.5m H ₂ CO ₃ , 0.5m H ₂ CO ₃ + 0.1mHCl, 0.5m H ₂ CO ₃ + + 0.5m KCl, 0.5mH ₂ CO ₃ , 0.5mKCl, 0.1mHCl +0.5mH ₂ CO ₃ , 0.5mKCl +0.1mHCl, 0.01m HCl+0.5m H ₂ CO ₃ +0.5m KCl, 0.01m HCl+0.5m H ₂ CO ₃ , 0.1mHCl и H ₂ O (400—100 °C, 100—1000 бар)
Исходный состав гидротермального рудоносного раствора	Раствор, образующийся при взаимодействии риолита с 0.5mKCl+0.1mHCl + 0.5m H ₂ CO ₃ раствором (400 °C, 1000 бар, R/W = 10)
Состав поверхностных вод	Растворы, образующиеся при взаимодействии риолита с метеорными водами (25 °C, 1 бар, R/W = 10 ⁻⁶ —10)
Учтенные в расчетах частицы Au, Ag, Cu, Zn, Pb и Fe	Au ³⁺ , Au ⁺ , AuCl, AuCl ₂ ⁻ , AuCl ₃ ²⁻ , AuCl ₄ ⁻ , Au(OH) ₂ ⁻ , AuOH, Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ , AuS ₂ O ₃ ⁻ , AuSO ₃ ⁻ , Au(SO ₃) ₂ ³⁻ , Au(SO ₄) ₂ ⁻ , AuHS, Au(HS) ₂ ⁻ , Au ₂ (HS) ₂ S ²⁻ , Ag ²⁺ , Ag ⁺ , AgOH, Ag(OH) ₂ ⁻ , AgCl, AgCl ₂ ⁻ , AgCl ₃ ²⁻ , AgCl ₄ ⁻ , AgCO ₃ ⁻ , Au(CO ₃) ₂ ²⁻ , AgHS, Ag(HS) ₂ ⁻ , Ag ₂ (HS) ₂ S ²⁻ , AgSO ₄ ⁻ , Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ , AgS ₂ O ₃ ⁻ , Ag(SO ₃) ₃ ⁵⁻ , Ag(SO ₃) ₃ ³⁻ , AgSO ₃ ⁻ , Cu ⁺ , Cu ²⁺ , CuOH ⁺ , CuO, HCuO ₂ ⁻ , CuO ₂ ²⁻ , CuCl, CuCl ₂ ⁻ , CuCl ₃ ²⁻ , CuCl ₄ ⁻ , CuCl ⁺ , CuCl ₂ , CuCl ₃ ⁻ , CuCl ₄ ²⁻ , CuHS, Cu(HS) ₂ ⁻ , Zn ²⁺ , ZnOH ⁺ , ZnO, HZnO ₂ ⁻ , ZnO ₂ ²⁻ , ZnCl ⁺ , ZnCl ₂ , Zn(HS) ₂ , Zn(HS) ₃ ⁻ , ZnS(HS) ⁻ , ZnHCO ₃ ⁺ , Pb ²⁺ , PbCl ⁺ , PbCl ₂ , PbCl ₃ ⁻ , PbCl ₄ ²⁻ , PbOH ⁺ , PbO, HPbO ₂ ⁻ , Pb(HS) ₂ , Pb(HS) ₃ ⁻ , Fe ²⁺ , FeOH ⁺ , Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , FeCl ⁺ , FeCl ₂ , FeSO ₄ , Fe ³⁺ , FeOH ²⁺ , FeO ⁺ , HFeO ₂ ⁻ , FeO ₂ ⁻ , FeCl ₂ ⁺ , FeSO ₄ ⁺
Учтенные в расчетах твердые фазы	Au, Ag, AgCl, Au ₂ S, Ag ₂ S (Arg, Ac), Ag ₃ AuS ₂ (Uyt), AgAuS (Pet), FeS ₂ (Py), FeS (Po), Fe ₃ O ₄ (Mt), Fe ₂ O ₃ (Hem), CuFeS ₂ (Cpy), Cu ₅ FeS ₄ (Bn), Cu ₂ S (Chlc), CuS (Cov), PbS (Ga), ZnS (Sph), KAlSi ₃ O ₈ (Mi), NaAlSi ₃ O ₈ (Ab), CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anrt), KAlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ (Mu), Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (Kln), Al(OH) ₃ (Gb), Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₄ (Pp), Al ₂ SiO ₅ (And), SiO ₂ (Q), KAl ₃ S ₂ O ₁₄ H ₆ (Alu), KAl ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (Ill), CaSO ₄ (Anh), CaSO ₄ ·2H ₂ O (Gp), CaCO ₃ (Cat), MgCO ₃ (Mst), CaMg(CO ₃) ₂ (Dol), FeCO ₃ (Sid), ZnCO ₃ (Smt), PbCO ₃ (Cer), Ca(OH) ₂ (Port), Mg(OH) ₂ (Bru), AlOOH (Dsp,Bm), FeOOH (Gt), Fe(OH) ₂ , Fe(OH) ₃ , PbSO ₄ , ZnSO ₄ , S (S), C (C), FeSi ₃ Ca ₂ Al ₂ O ₁₂ (OH) (Ep), Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ H ₄ (Ph), CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ ·6H ₂ O (He), Si ₃ Al ₂ Mg ₅ O ₁₈ H ₈ (Cln), Si _{2.5} Al ₃ Mg _{4.5} O ₁₈ H ₈ (Chl), Si ₂ Al ₄ Fe ₄ O ₁₈ H ₈ (Dph)

Примечание. Ab — альбит, Ac — акантит, Alu — алунит, Anrt — анортит, And — андалузит, Anh — ангидрит, Arg — аргентит, Bn — борнит, Bm — бемит, Bru — брусит, Cat — кальцит, Cer — церуссит, Chlc — халькозин, Chl — хлорит, Chn — клинохлор, Cru — халькопирит, Cov — ковелин, C — углеродистое вещество, Dph — дафнит, Dol — доломит, Dsp — диаспор, Ep — эпидот, Ga — галенит, Gr — гипс, Gt — гетит, He — гейландит, Hem — гематит, Ill — иллит, Kln — каолинит, Mi — микроклин, Mt — магнетит, Mst — магнезит, Mu — мусковит, Pet — петровскаит, Ph — пренит, Po — пирротин, Port — порландит, Pp — пиррофиллит, Py — пирит, Q — кварц, S — самородная сера, Sid — сидерит, Smt — смитсонит, Sph — сфалерит, Uyt — ютенбогаардит.

ких процессов, которые, возможно, имели место в исследуемой рудообразующей системе и могли привести к формированию Au-Ag минерализации, показана на рис. 6. Она близка к общепринятым и обобщенным схемам гидротермальных рудообразующих систем эпитермальных Au-Ag месторождений [Hayba et al., 1985; Heald et al., 1987; Шарапов, 1992; White, Hedenquist, 1995; Marcoux, 1995; Карпов и др., 2001; Heinrich, 2005].

В качестве одного из наиболее вероятных вариантов рудообразующего процесса нами рассматривается нисходящий раствор (метеорные воды), проникающий с поверхности по трещинам в нижние зоны и реагирующий с рудовмещающей породой — риолитом. Второй вариант — восходящий гомогенный надкритический флюид, отделяющийся при кристаллизации магматического тела, охлаждающийся и конденсирующийся с образованием кислого хлоридно-углекислого гидротермального раствора [Heinrich, 2005], взаимодействующего с риолитом. Смешение рудоносных гидротерм с поверхностными водами разного состава анализируется в качестве третьего возможного варианта рудообразования. Построенные модели являются равновесно-динамическими. Модельные составы растворов, используемые в

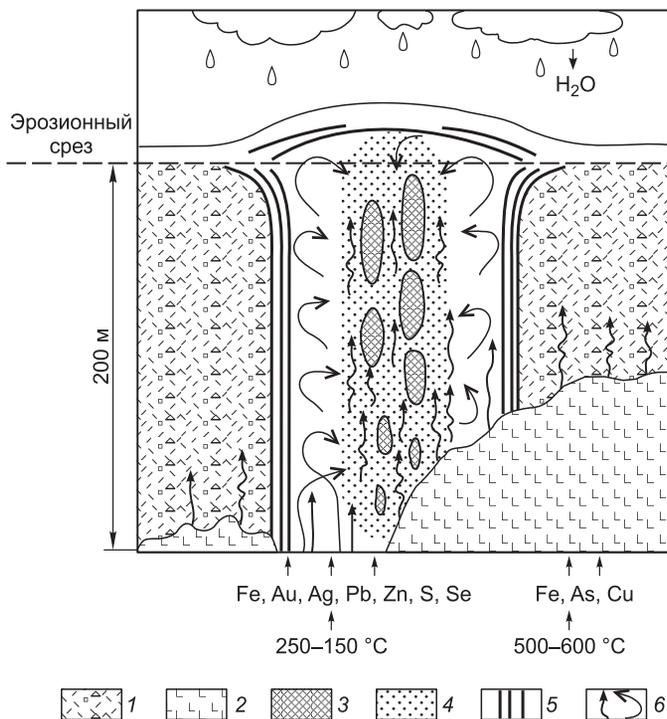


Рис. 6. Схема циркуляции гидротермальных флюидов в неках риолитов (вертикальное сечение).

1 — риолиты кедонской серии (D_{2-3} , Kd^3); 2 — базальты (C_1); 3 — жезды, заполненные кварцем и рудными минералами, содержащими ютенбогаардит; 4 — наиболее метасоматически проработанная центральная часть нека с вкраплениями пирита, акантита и ютенбогаардита; 5 — тонкая флюидальность в краевых частях нека; 6 — направление движения флюидов: вдоль нека и экранованные от стенок нека.

расчетах, приведены в табл. 4. Ниже даны результаты термодинамических расчетов по каждому из вариантов. Цель расчетов — выявить физико-химические условия, благоприятствующие образованию ютенбогаардита в природных процессах.

Взаимодействие метеорных вод с риолитом. Расчеты, моделирующие взаимодействие метеорных вод и риолита по модели ξ -реактора, выполнены при 25 °C и 1 бар для закрытых систем. В отличие от более ранних исследований [Пальянова и др., 2003; Савва,

Пальянова, 2007] в настоящей работе учитывалось влияние рудовмещающих пород на состав поверхностных вод и присутствие в риолитах фоновых количеств Fe, Pb, Zn, Cu, Ag и Au. На рис. 7 представлены результаты моделирования составов минеральных ассоциаций и растворов, образующихся при взаимодействии разных количеств риолита (R/W от 10^{-5} до 1) с метеорными водами, насыщенными кислородом и углекислым газом атмосферы ($0.00001 \text{ m H}_2\text{CO}_3 + 0.0002 \text{ m O}_2$). R — количество риолита в граммах, W — 1000 г воды, R/W — отношение, отражающее количество породы, прореагировавшей с раствором. Минералы серебра и золота представлены акантитом и самородным серебром ($\text{Au}_{0.05}\text{Ag}_{0.95}$) (см. рис. 7, а), которые отлагаются вместе с гетитом, пиритом, сфалеритом, халькопиритом и галенитом при высоких $R/W > 1$. При повышенных содержаниях золота и серебра в риолите, например, в 100 раз превышающих кларковые, можно ожидать появление самородного золота уже при $R/W > 10^{-4}$, а также возникновение сульфида серебра при $R/W > 10^{-3}$ (см. рис. 7, а, пунктирные линии). Кварц, мусковит, микроклин, альбит, гейландит, дафнит и хлорит образуются при $R/W > 10^{-5}$. Суммарные количества последних трех минералов не превышают 3.3 мас.%. Каолинит образуется при низких $R/W \sim 10^{-4}—10^{-6}$. Суммарные количества рудных минералов составляют меньше 1 мас.%. Формирующиеся в процессе взаимодействия риолита метеорные воды становятся щелочными и имеют pH от 8.4 до 10.6 в зависимости от R/W . По химическому составу они являются преимущественно $\text{SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{CO}_3\text{-Na-Si}$ (см. рис. 7, в). В растворе доминирует сульфатная сера (10^{-2} m при $R/W = 10^{-1}—10$), а количества сульфидной серы $\Sigma(\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-)_{\text{aq}}$ не превышают 10^{-7} m . Концентрации хлора (преобладает Cl^-) достигают максимальных значений 0.002 m при $R/W = 10$ за счет мобилизации его фоновых концентраций из риолита. Концентрации Fe в растворе лимитируются растворимостью гетита при низких R/W , а при высоких $R/W > 1$ — халькопирита и пирита (см. рис. 7, а, б). Концентрации Zn и Pb прямо пропорциональны их количеству в риолитах и достигают максимума при $R/W = 10^{-2.5}$, далее по мере увеличения R/W растворы становятся пересыщенными по этим элементам, и в результате образуются галенит и сфалерит. При $R/W 10^{-3.5}—10^{-2.5}$ возможно появление тенорита (CuO) и цинкита (ZnO), однако их количества незначительны и не превышают 0.2 мас.%. Максимальные концентрации рудных элементов в растворе Au — 10^{-10} , Ag — 10^{-9} , Zn — 10^{-6} , Cu — $10^{-7.5}$, Pb — $10^{-6.7}$, Fe — 10^{-9} при $R/W = 10^{-2.5}$. Среди растворенных форм этих металлов преобладают гидросокомплексы. Концентрации Na, K, Ca, Mg, Si и Al показаны на рис. 7, в. Они достигают максимальных значений при $R/W = 10$.

Дополнительно были выполнены расчеты, моделирующие проникновение в глубь подогретых метеорных вод по трещинам в риолите. Результаты расчетов по взаимодействию метеорных вод с разными количествами риолита (R/W от 10^{-5} до 1), полученные для 50, 100, 150, 200, 250 и 300 °C и давлений насыщенного водяного пара ($p = p_{\text{wsv}}$), указывают на тот же минеральный состав главных силикатных минералов, что и при 25 °C. При 100 °C в составе равновесных ассоциаций возможно появление ломонита (вместо гейландита), в интервале 200—300 °C — эпидота и ангидрита. Следует отметить, что среди рудных минералов вместо гетита появляется гематит при $T > 200$ °C, отсутствует пирит и Ag_2S при 100—250 °C, но присутствует халькозин — 50—250 °C или борнит — 300 °C.

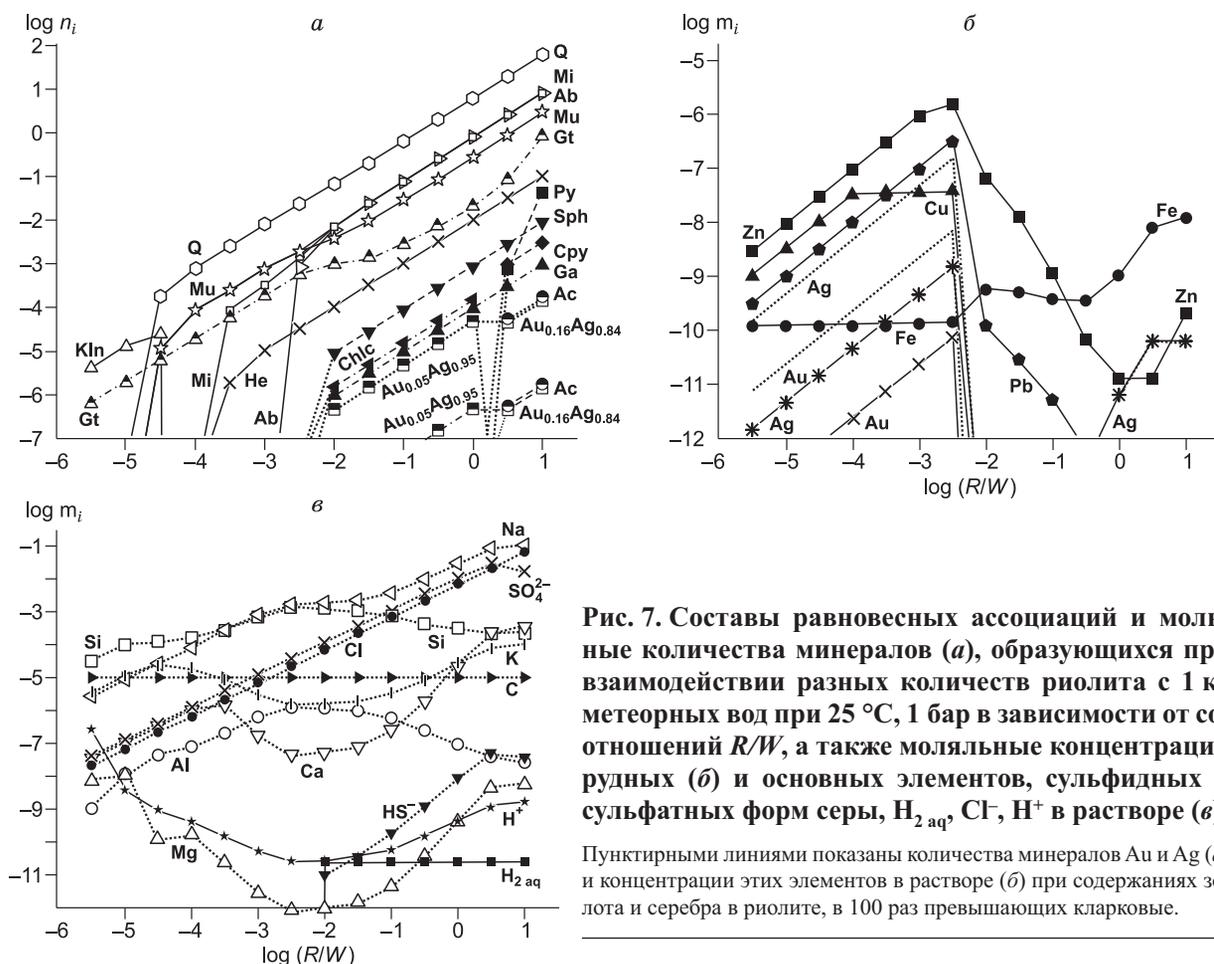


Рис. 7. Составы равновесных ассоциаций и молярные количества минералов (а), образующихся при взаимодействии разных количеств риолита с 1 кг метеорных вод при 25 °С, 1 бар в зависимости от соотношений R/W , а также молярные концентрации рудных (б) и основных элементов, сульфидных и сульфатных форм серы, H_2 aq, Cl^- , H^+ в растворе (в).

Пунктирными линиями показаны количества минералов Au и Ag (а) и концентрации этих элементов в растворе (б) при содержаниях золота и серебра в риолите, в 100 раз превышающих кларковые.

Варианты расчетов, моделирующие взаимодействие холодных и подогретых метеорных вод с риолитом (50, 100, 150, 200, 250, 300 °С), показали, что среди рудных минералов доминирует сфалерит, отсутствует ютенбогаардит, а устойчивыми фазами Ag, Au и S являются акантит и(или) самородное серебро. Пирит присутствует только в равновесных ассоциациях, образующихся при высоких $R/W > 1$. Каолинит, широко распространенный в околорудных метасоматитах, образуется только при низких R/W , когда отложение рудных минералов не происходит.

Взаимодействие гидротермальных растворов с риолитом. Оценка T , P и составов первичных гидротермальных растворов основывалась на имеющейся общей информации по физико-химическим условиям образования золото-серебряной минерализации эпitherмальных месторождений, поскольку данные по термобарометрии исследуемого объекта отсутствуют. Для месторождений этой группы характерны сравнительно невысокие температуры порядка 100—300 °С и давления <300—1000 бар, а также возможность резкого перепада этих параметров [Науба et al., 1985; Коваленкер и др., 1986; Heald et al., 1987; Izawa et al., 1990; Пальянова, Колонин, 2004; Пальянова, 2008]. Кроме того, наличие псевдоморфоз акантита по аргентиту в рудах месторождения свидетельствует о температурах рудоотложения выше их фазового перехода >177 °С. Рудообразующие флюиды эпitherмальных месторождений обычно содержат повышенные концентрации CO_2 вплоть до 10—30 мас.% [Hedenquist, Henley, 1985; Борисенко, 1999], а содержание хлоридов в них от 1 до 10 мас.% экв. NaCl (<1.7m NaCl) [Henley, 1985; Коваленкер и др., 1986; Ляхов и др., 1995; Heinrich, 2005]. На основании этих данных в качестве модельных гидротермальных растворов магматогенного генезиса были заданы составы $0.5mH_2CO_3 + 0.5mKCl + 0.1mHCl$, $0.5mH_2CO_3 + 0.1mHCl$, $0.5mH_2CO_3 + 0.5mKCl$, $0.5mH_2CO_3$, $0.5mKCl$, $0.1mHCl + 0.5mH_2CO_3$, $0.5mKCl + 0.1mHCl$, $0.01mHCl + 0.5mH_2CO_3 + 0.5mKCl$, $0.01mHCl + 0.5mH_2CO_3$, $0.1mHCl$ и H_2O . Температурный интервал был расширен до 400 °С с учетом того, что гидротермы могли иметь более высокую температуру, чем температура начала рудоотложения.

В табл. 5 представлены результаты моделирования составов минеральных ассоциаций и рудоносных растворов, образующихся в процессе взаимодействия риолита и модельного раствора $0.1mHCl + 0.5mH_2CO_3 + 0.5mKCl$ в изотермических условиях ($T = 400, 300, 200$ или 100 °С) при соотношениях $R/W = 10$ и 10^{-2} . Давление уменьшалось с температурой от 1000 до 100 бар. Для варианта $R/W = 10$ при 400 °С

Таблица 5. Равновесные моляльные концентрации Au, Ag, H₂S_{aq}, H₂aq в рудных растворах и минеральные ассоциации, образующиеся при взаимодействии 0.1mHCl + 0.5mH₂CO₃ + 0.5mKCl раствора и риолита для R/W = 10 и 10⁻² в интервале температур 400—100 °C и давлений 1000—100 бар

Характеристика рудоносных растворов						Минералы равновесных ассоциаций		
R/W	m _{Ag}	m _{Au}	m _{H₂S} (m _{H₂SO₄)}	m _{H₂}	pH _T	Главные пороодообразующие	Рудные	
							Fe, Pb, Zn, Cu	Au, Ag
400 °C, 1000 бар								
10	4.6·10 ⁻⁶	2.3·10 ⁻⁷	2.5·10 ⁻²	2.9·10 ⁻⁴	5.4	Q > Mi > Ab > Mu > (Dph + Ep + Chl < 1 %)	Mt > Py > Cpy > Ga (<1.1 %)	—
10 ⁻²	4.6·10 ⁻⁹	2.3·10 ⁻¹⁰	(1·10 ⁻⁴)	1.1·10 ⁻¹⁴	2.2	Q > And	Hem	—
300 °C, 300 бар								
10	4.5·10 ⁻⁶	5.7·10 ⁻⁸	3.2·10 ⁻⁴	5.4·10 ⁻⁶	5.5	Q > Mi > Ab > Mu > (Dph + Chl + Anh < 3 %)	Hem > Cpy > Sph > Ga (<0.3 %)	Au _{0.60} Ag _{0.40}
10 ⁻²	4.6·10 ⁻⁹	2.3·10 ⁻¹⁰	(1.2·10 ⁻⁴)	1.6·10 ⁻¹⁵	1.7	Pp > Q	Hem	—
200 °C, 200 бар								
10	1.5·10 ⁻⁷	8·10 ⁻¹¹	2.4·10 ⁻⁶	8.0·10 ⁻⁸	5.8	Q > Mi > Ab > Mu > (Dph + Chl + Anh + Cat < 3 %)	Hem > Sph > Bn > Ga (<0.2 %)	Au _{0.34} Ag _{0.66} , Arg
10 ⁻²	4.6·10 ⁻⁹	2.3·10 ⁻¹⁰	(1.2·10 ⁻⁴)	8.5·10 ⁻¹⁹	1.4	Q > Kln	Hem	—
100 °C, 100 бар								
10	1.4·10 ⁻⁹	9·10 ⁻¹⁴	3.9·10 ⁻⁸	9.6·10 ⁻¹⁰	6.6	Q > Mi > Ab > Mu > (Dph + Chl + Cat < 3 %)	Gt > Sph > Cpy > Ga	Au _{0.31} Ag _{0.69} , Ac
10 ⁻²	4.6·10 ⁻⁹	2.3·10 ⁻¹⁰	2.5·10 ⁻⁵	1.4·10 ⁻²²		Q > Kln > Alu	Gt	—

в равновесных минеральных ассоциациях присутствуют пирит, галенит, халькопирит и магнетит. При 300 °C из минеральных ассоциаций исчезают пирит и магнетит и появляются сфалерит, электрум (пробность 700 %) и гематит, а при 200 и 100 °C возможно появление борнита, гетита и Ag₂S (аргентита, акантита), сопровождающееся уменьшением пробности золота до 300 %. Что касается нерудных минералов, то при 400—300 °C устойчивы кварц, мусковит, микроклин, альбит, дафнит, эпидот и хлорит, а при температурах ниже 300 °C в минеральных ассоциациях исчезает эпидот, и появляется ангидрит, при T < 200 °C дополнительно появляется кальцит. Рудоносные растворы, образующиеся при взаимодействии хлоридно-углекислых гидротерм с риолитом при высоких R/W, являются слабокислыми и их pH_T варьирует в интервале 5.4—6.6. Они имеют преимущественно CO₂-Cl-H₂S-Na-K-Si состав. Максимальные концентрации Au и Ag в растворе составляют 10^{-5.6} и 10^{-6.4}m и зависят от количества металлов в риолите, а концентрации H₂S_{aq} достигают 0.029 m при 400 °C (табл. 5, R/W = 10). Валовые концентрации главных компонентов при R/W = 10 достигают следующих величин: Si — 0.026 m, Na — 0.57 m, K — 0.083 m, Ca — 0.003 m, Al — 8.1·10⁻⁶ m, Fe — 6.6·10⁻⁵ m, Mg — 6.6·10⁻⁷ m, Pb — 1.1·10⁻⁵ m, Zn — 9.1·10⁻³ m, Cu — 2.54·10⁻⁵ m (этот состав раствора взят в качестве исходного в модели ступенчатого охлаждения рудоносных гидротерм). Среди растворенных форм серебра, цинка и железа преобладают хлоридные комплексы, для золота, меди и свинца — гидросульфидные.

Для варианта R/W = 10⁻² следует отметить появление в составе минеральных ассоциаций пиррофиллита (300 °C) и каолинита (200—100 °C) при отсутствии рудных минералов, т.е. растворы ненасыщены по отношению к ним (см. табл. 5). Растворы при низких R/W — кислые (pH_T = 1.4—2.2), что обусловлено окислительной обстановкой и присутствием на уровне 10⁻³—10⁻⁴ m сульфатной серы.

На рис. 8 показаны составы минеральных ассоциаций и растворов, образующихся при взаимодействии риолита с хлоридно-углекислыми гидротермами (0.5mH₂CO₃ + 0.5mKCl + 0.1mHCl) при 300 °C и 300 бар (R/W изменяли от 10⁻⁴ до 10). Концентрации золота и серебра в растворе возрастают пропорционально их количеству в риолите до тех пор, пока при R/W = 10 не появляется самородное золото. Количество рудных минералов не превышает 2 %. Пирит и халькопирит равновесны с раствором при R/W ~ 10^{-0.5}, борнит и галенит — при R/W ~ 1—10^{0.5}, халькопирит + галенит + сфалерит — при R/W ~ 10. При низких R/W в составе минеральных ассоциаций возможно появление диаспора и пирофиллита. С увеличением R/W становятся устойчивыми кварц, мусковит, микроклин, альбит, дафнит и хлорит, а также гематит. В зависимости от R/W pH_T растворов изменяется в интервале 1.4—5.5. Максимальные концентрации Fe составляют 10^{-2.3} при R/W = 10^{-1.5}, Zn — 10^{-4.7} при R/W = 10^{-0.5}, Pb — порядка 10^{-2.0} при R/W = 10. При высоких соотношениях риолит/раствор фоновых содержаний благородных металлов достаточно для образования Au-Ag минералов. Если содержание золота и серебра в риолите увеличить в 100 раз, то можно ожидать появление самородного золота уже при R/W > 10⁻², а также появление сульфида серебра при R/W > 10⁻¹, что показано на рис. 8, а пунктирными линиями. Растворы, формирующиеся в результате взаимодействия гидротерм с риолитом при 400—300 °C (см. рис. 8, б, в), можно рассматривать как рудонос-

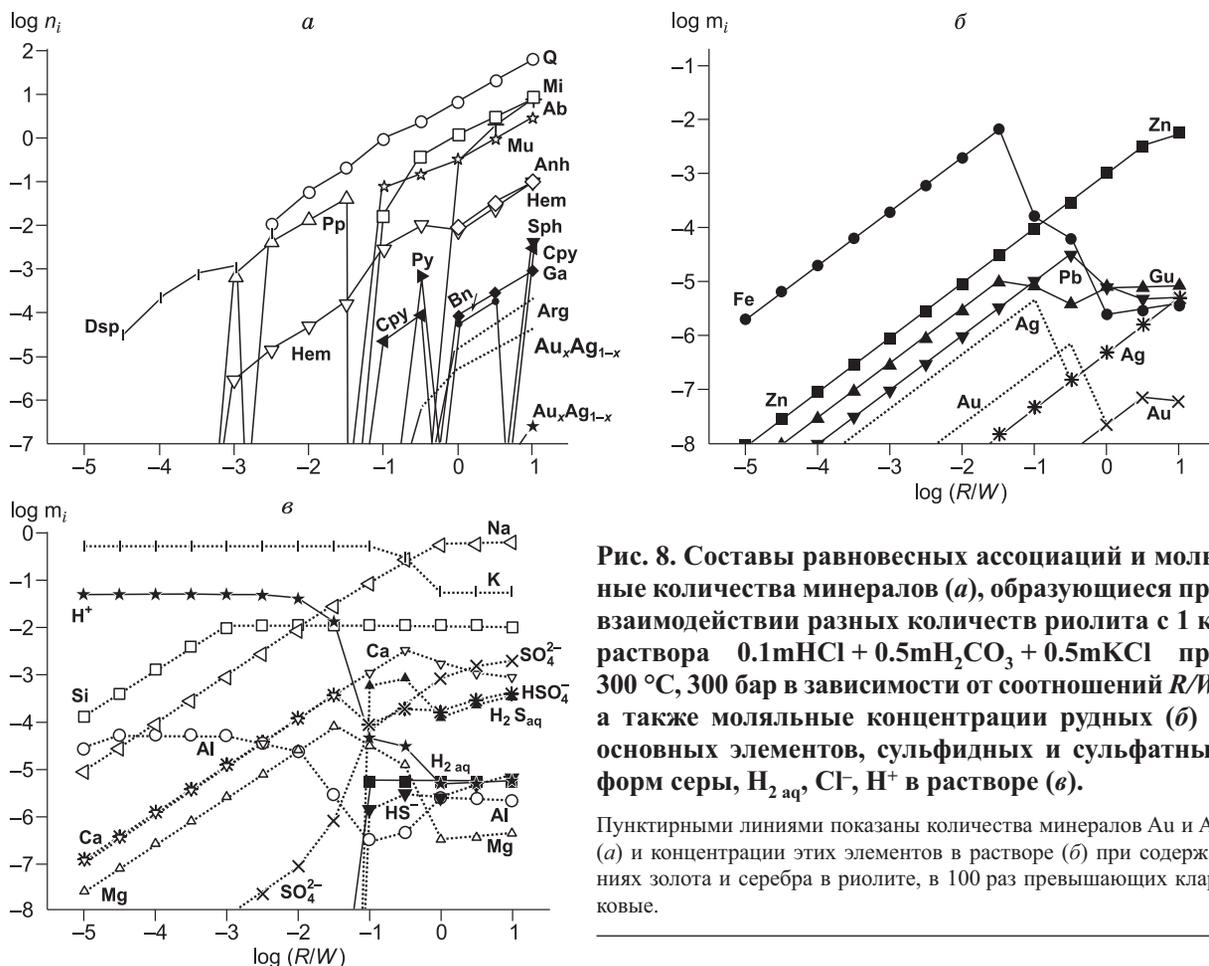


Рис. 8. Составы равновесных ассоциаций и мольные количества минералов (а), образующиеся при взаимодействии разных количеств риолита с 1 кг раствора $0.1\text{mHCl} + 0.5\text{mH}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{mKCl}$ при $300\text{ }^\circ\text{C}$, 300 бар в зависимости от соотношений R/W , а также моляльные концентрации рудных (б) и основных элементов, сульфидных и сульфатных форм серы, H_2aq , S^- , H^+ в растворе (в).

Пунктирными линиями показаны количества минералов Au и Ag (а) и концентрации этих элементов в растворе (б) при содержаниях золота и серебра в риолите, в 100 раз превышающих кларковые.

ные в отличие от поверхностных вод, в которых концентрации рудных компонентов на несколько порядков ниже (см. рис. 7, б, в).

В качестве первичных модельных гидротермальных растворов были взяты также $0.5\text{mH}_2\text{CO}_3$, 0.5mKCl , $0.1\text{mHCl} + 0.5\text{mH}_2\text{CO}_3$, $0.5\text{mKCl} + 0.1\text{mHCl}$, $0.01\text{mHCl} + 0.5\text{mH}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{mKCl}$ и $0.01\text{mHCl} + 0.5\text{mH}_2\text{CO}_3$, 0.1mHCl и чистая вода H_2O . Результаты расчетов показали идентичный состав минеральных ассоциаций, что и в варианте с базовым раствором $0.1\text{mHCl} + 0.5\text{mH}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{mKCl}$. При взаимодействии с риолитом растворов, не содержащих хлориды (например, H_2O или $0.5\text{mH}_2\text{CO}_3$) при $R/W = 10$, возможно появление Ag_2S в равновесных минеральных ассоциациях во всем исследуемом интервале температур ($100\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) в отсутствие самородного золота.

Таким образом, результаты варианта расчетов с модельными хлоридно-углекислыми гидротермами ($0.1\text{mHCl} + 0.5\text{mH}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{mKCl}$ для $R/W = 10$) показали возможность образования минеральных ассоциаций, характерных для ранней метасоматической стадии рудообразующего процесса месторождения Юное — кварца, мусковита, микроклина и пирита при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (см. табл. 3, 5). Рудные минералы второй и третьей стадий могли образоваться при $300\text{ }^\circ\text{C}$ — электрум совместно с галенитом, сфалеритом и халькопиритом, а при $200\text{ }^\circ\text{C}$ — сульфид серебра и более низкопробное золото (см. рис. 8, табл. 3, 5). Составы минеральных ассоциаций, характерные для измененных риолитов изученного объекта и полученные в расчетах по ξ -реактору, моделирующих взаимодействие гидротерм и риолитов, имеют сходство, однако в модельных ассоциациях среди рудных минералов отсутствует ютенбогардит, а в метасоматитах — каолинит.

Модель ступенчатого охлаждения рудоносных гидротермальных растворов. В данной модели рассчитывается набор равновесных состояний системы заданного состава в процессе эволюции T , P -параметров от $400\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1000\text{ бар}$ до $100\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ бар}$. Состав рудоносного раствора, образующийся при взаимодействии риолита с $0.1\text{mHCl} + 0.5\text{mH}_2\text{CO}_3 + 0.5\text{mKCl}$ при $400\text{ }^\circ\text{C}$ и $R/W = 10$, был взят в качестве исходного в модели ступенчатого охлаждения рудоносных гидротерм. Шаг снижения температуры был задан равным $50\text{ }^\circ\text{C}$, а давление изменялось с температурой и было принято $P_i = T_i$. Количество риолита, которое реагирует с раствором в процессе охлаждения на каждом шаге, задавали $10^{-2} \cdot ((i + 1)^{0.5} - i^{0.5})$, где $i = 1 \dots 8$. Такой методический прием используется в работе [Борисов, 2000]. В табл. 6 представлены

Таблица 6. Равновесные моляльные концентрации Au, Ag, H₂S_{aq}, H₂aq и минеральные ассоциации, образующиеся в результате взаимодействия риолита с рудоносным раствором, охлаждающимся от 400 до 0 °С. Шаг снижения температуры 50 °С. Количество новых порций риолита, который реагирует с раствором в процессе охлаждения, 10⁻² · ((i + 1)^{0.5} - i^{0.5}), где i = 1...8

Характеристика рудоносных растворов						Минералы равновесных ассоциаций		
$\frac{T_i - T_{i+1}}{P_i - P_{i+1}}$, °С/бар	m _{Ag}	m _{Au}	m _{H₂S}	m _{H₂}	pH _T	Главные пороодообразующие	Рудные	
							Fe, Pb, Zn, Cu	Au, Ag
400—350, 1000—350	4.6·10 ⁻⁶	2.3·10 ⁻⁷	2.4·10 ⁻²	1.7·10 ⁻⁴	5.4	Q > Mi > Mu (Chl < 0.03 %)	Py > Sph > Cpy > Ga (2.4 %)	—
350—300, 350—300	»	»	1.8·10 ⁻²	2.9·10 ⁻⁴	4.6	Q > Mu	Sph > Py > Cpy (12 %)	—
300—250, 300—250	3.1·10 ⁻⁶	»	1.3·10 ⁻²	6.8·10 ⁻⁵	4.0	Q > Prh > Mu	Sph > Py > Cpy > Ga (2.4 %)	Arg
250—200, 250—200	8.0·10 ⁻⁷	»	1.1·10 ⁻²	7.8·10 ⁻⁶	4.2	Q > Mu > Kln (C < 1 %)	Sph > Py > Ga > Cpy (7)	Arg
200—150, 200—150	7.6·10 ⁻⁷	»	9.8·10 ⁻³	4.2·10 ⁻⁷	4.3	Q > Kln (C < 0.4 %)	Py > Sph > Brn > Ga (2.4 %)	Ac
150—100, 150—100	5.3·10 ⁻⁷	1.5·10 ⁻⁷	9.1·10 ⁻³	1.3·10 ⁻⁸	4.3	Q > Kln (C < 0.1 %)	Py > Cov > Sph > Ga (< 2.4 %)	Uyt
100—50, 100—50	3.0·10 ⁻⁷	1.2·10 ⁻⁸	7.3·10 ⁻³	2.2·10 ⁻¹⁰	4.4	Q > Kln (C < 1 %, S < 1 %)	Py > Sph > Cov > Ga (< 2.4 %)	Pet, Uyt
50—0, 50—1	3.7·10 ⁻⁸	9·10 ⁻¹²	5.1·10 ⁻⁴	1.4·10 ⁻¹²	4.8	Q > Kln (C,S)	Py > Sph > Cov > Ga (2.2 %)	Uyt, Ac

Таблица 7. Минеральные ассоциации, образующиеся при быстром охлаждении рудоносного гидротермального раствора за счет смешения с поверхностными водами разного состава в соотношении 1/9, а также концентрации сульфидной, сульфатной серы, H₂aq и pH равновесных растворов

R/W	Характеристика растворов после смешения			Минералы равновесных ассоциаций		
	m(H ₂ S+HS ⁻)/mSO ₄ ²⁻	m _{H₂}	pH _T	Главные пороодообразующие	Рудные	
					Fe, Pb, Zn, Cu	Au, Ag
10 ⁻⁴	1.5·10 ⁻³ /2.5·10 ⁻¹⁰	6.5·10 ⁻¹¹	3.5	Q >> Kln (C < 1 %)	Sph > Py >> Ga + Cov (~30 %)	Uyt (0.004 %), Ac (0.01 %)
10 ⁻³	1.1·10 ⁻³ /1.6·10 ⁻⁶	6.5·10 ⁻¹¹	4.5	Q > Kln (C)	Sph > Py > Ga > Cov (~10 %)	Uyt (0.001 %), Ac (0.03 %)
10 ^{-2.5}	3.8·10 ⁻⁴ /1.3·10 ⁻⁵	6.8·10 ⁻¹¹	5.3	Q > Kln (C)	Sph > Py > Ga > Cov (~5 %)	Uyt (0.0001 %), Ac (0.001 %),
10 ⁻²	1.6·10 ⁻⁹ /7.3·10 ⁻¹⁰	8.2·10 ⁻¹¹	6.0	Q > Kln (C < 0.02 %)	Sph + Py > Ga + Cov (~2 %)	Ac, Au _{0.2} Ag _{0.8}
10 ⁻¹	5.4·10 ⁻⁸ /8.9·10 ⁻⁴	5.3·10 ⁻¹¹	8.8	Q > Mu > Mi >> Ab + Dph + Chl + Cat (C < 0.02 %)	Py + Sph >> Cpy + Ga (0.2 %)	Ac, Au _{0.05} Ag _{0.95}

результаты расчетов составов минеральных ассоциаций и растворов, образующихся в процессе охлаждения модельных рудоносных гидротерм в соответствии с изменением T и P на каждой ступени. Отложение Au-Ag минералов происходит при температурах ниже 300 °С: при 300—150 °С — аргентит (акантит), а ниже 150 °С — ютенбогаардтит, в интервале 100—50 °С — петровскит и ютенбогаардтит, ниже 50 °С — ютенбогаардтит и акантит. Количественные соотношения между пиритом, сфалеритом, галенитом и халькопиритом меняются. В основном преобладает пирит или галенит. Борнит и ковеллин сменяют халькопирит с понижением температуры. Суммарные количества рудных минералов составляют около 2—7 мас.%. Следует отметить возможное образование элементарной серы и графита (<1 %). Среди главных пороодообразующих минералов преобладают кварц (400—0 °С), микроклин (400—350 °С), мусковит (400—200 °С), пиррофиллит (при 300—250 °С) и каолинит (при T ≤ 200 °С). pH_T охлаждающихся растворов варьирует в интервале 5.4—4.0. Этот вариант расчетов показывает, что в процессе охлаждения кислых хлоридно-углекислых рудоносных гидротерм при температурах ниже 200 °С возможно образование ютенбогаардтита, петровскита и акантита совместно с сульфидами железа, цинка, свинца и меди. Состав минералов околорудных метасоматитов, по данным расчетов, в целом идентичен наблюдаемому в природных парагенезисах. Однако среди рудных минералов отсутствует самородное золото.

Модель быстрого охлаждения гидротермальных рудоносных растворов при смешении с поровыми водами. В этой модели предполагается, что рудоносный раствор, образующийся при взаимодействии хлоридно-углекислых гидротерм с риолитом и мобилизующий рудные компоненты, быстро

поднимается к поверхности, охлаждаясь и смешиваясь с поверхностными водами разного состава. Состав исходного гидротермального рудоносного раствора взят тот же, что и в предыдущем варианте расчетов (400 °C, 1000 бар, $R/W = 10$). Состав поверхностных вод зависит от степени взаимодействия риолита и метеорных вод, формирующихся при 25 °C, 1 бар и разных R/W от 10^{-4} до 1 (см. рис. 8). В табл. 7 приведены составы минеральных ассоциаций, образующиеся в результате смешения гидротерм и поверхностных вод в соотношении 1:9. Отложение каолинита, кварца, ютенбогаардтита, акантита совместно с пиритом, галенитом, сфалеритом и ковеллином происходит при участии поверхностных вод, имеющих $\text{SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{CO}_3\text{-Na-Si}$ состав при R/W от 10^{-4} до $10^{-1.5}$. Количество рудных минералов по отношению к силикатным высокое и достигает 30 мас.%, когда состав поверхностных вод соответствует $R/W = 10^{-4}$, и уменьшается до 2 мас.% при $R/W = 10^{-2}$. Среди сульфидов преобладает пирит или сфалерит. Количество ютенбогаардтита составляет около 0.001 мас.%. С увеличением R/W и повышением щелочности поверхностных вод в ассоциации с главными силикатными минералами (кварцем и каолинитом) появляются мусковит ($R/W > 0.1$), микроклин, альбит, дафнит, кальцит и хлорит ($R/W > 1$), а устойчивыми минералами золота и серебра становятся кюстелит и акантит. При смешении кислых гидротерм и щелочных поверхностных вод, когда образуются близонейтральные или щелочные растворы, ютенбогаардтит неустойчив. Его образование возможно при высоких концентрациях сульфидной серы и хлоридов в кислых растворах и при низком редокс-потенциале (см. табл. 7). Данная модель быстрого охлаждения рудоносных гидротерм за счет смешения с холодными поверхностными водами подтверждает возможность образования Au-Ag сульфидов.

ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с классификациями золоторудных эпitherмальных месторождений [Науба et al., 1985; Heald et al., 1987; White, Hedenquist, 1995; Marcoux, 1995; Heinrich, 2005] исследуемый объект следует отнести к адуляр-серицитовой малосульфидной или кислотно-сульфатной (убого сульфидной) группе месторождений. Более предпочтительным нам представляется рассматривать Юное как аналог кислотно-сульфатных месторождений. В пользу этого свидетельствует широкое развитие каолинита и серицита в метасоматитах, наличие барита, преобладание кварца в рудных жилах, а также состав рудной минерализации исследуемого месторождения, локализованной в трещинах риолитовых некков и представленной пиритом, акантитом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом, теннантитом, фрейбергитом, пруститом, теллуридами (агвиларитом и пирсеитом), ютенбогаардтитом, самородным золотом и серебром. Слабое развитие коры выветривания на месторождении Юное в условиях холодного климата и отсутствие характерных минералов зон окисления в минеральных ассоциациях позволяют предположить гипогенный генезис ютенбогаардтита. Полученные результаты термодинамических расчетов по разным моделям объясняют некоторые закономерности, характерные для изученного объекта, и выявляют условия, при которых возможно образование сульфидов золота и серебра с участием гидротермальных растворов.

Расчеты по модели, имитирующей взаимодействие метеорных вод с риолитом, количество которого увеличивается по мере инфильтрации раствора, показали, что формирующиеся поверхностные воды являются щелочными ($\text{pH} > 8$) и имеют преимущественно $\text{SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{CO}_3\text{-Na-Si}$ состав. Минеральные составы ассоциаций, полученные для 25 °C и более высоких температур по этому варианту расчетов и характерные для месторождения Юное, отличаются. В модельных ассоциациях присутствует гетит, среди сульфидов преобладает сфалерит, а ютенбогаардтит и самородное золото отсутствуют. Низкие концентрации сульфидной серы ($< 10^{-7}$ м), высокий окислительный потенциал и щелочной характер формирующихся поверхностных вод не благоприятны для образования Au-Ag сульфидов.

Составы минеральных ассоциаций, установленные для разных стадий рудоотложения на месторождении Юное, и полученные по модели, имитирующей взаимодействие хлоридно-углекислых гидротерм и риолита в разных термоградиентных зонах ($T = 400, 300, 200$ и 100 °C) (см. табл. 3, 5), в основном совпадают. Среди минералов метасоматитов преобладает кварц, микроклин, альбит, серицит при высоких R/W , образование каолинита возможно при температурах 200—100 °C и низких соотношениях R/W . Эта модель объясняет образование высокопробного золота при 300 °C, а также Ag_2S и низкопробного золота при 200—100 °C за счет фоновых содержаний Au и Ag из риолитов при высоких R/W . Однако по результатам этого варианта расчетов в составе рудных минералов отсутствует ютенбогаардтит.

Трехстадийная последовательность отложения минеральных ассоциаций (см. табл. 3) и вертикальная зональность хорошо описываются данными, полученными по модели ступенчатого охлаждения рудоносных гидротерм. Главные минералы окорудных метасоматитов и кварцевых жил по результатам расчетов в целом идентичны наблюдаемым в природных парагенезисах. С приближением к поверхности, по мере снижения температуры, уменьшается количество кварца, пирита и возрастает — каолинита. К тому же по этой модели при температурах ниже 200 °C из рудоносных хлоридно-углекислых высокотемпературных растворов происходит отложение ютенбогаардтита, петровскаита, акантита, кюстелита и са-

мородного серебра. Модель быстрого охлаждения рудоносных гидротерм за счет смешения с холодными поверхностными водами также подтверждает возможность образования Au-Ag сульфидов совместно с кварцем, каолинитом, пиритом, сфалеритом и низкопробным золотом или самородным серебром. Минеральные ассоциации с ютенбогаардитом и акантитом образуются, когда смешанные растворы остаются еще кислыми и концентрации сульфидной серы достаточно высокие $m_{\text{H}_2\text{S}} > 10^{-4}$.

Полученные нами результаты для разных моделей, вероятно, отражают отдельные процессы рудообразования, которые имели место на исследуемом объекте. Сценарий взаимодействия разных количеств риолита с хлоридно-углекислыми гидротермами по модели ξ -реактора объясняет образование Ag_2S и электрума на ранних стадиях рудообразующего процесса. В вариантах ступенчатого и быстрого охлаждения рудоносного гидротермального раствора образуются минералы кварцевых жил — кварц, мусковит, микроклин, каолинит и сульфиды. Результаты расчетов составов минеральных ассоциаций по этим моделям показали соответствие составам минеральных ассоциаций, характерных для измененных риолитов месторождения Юное, и выявили возможность образования Au-Ag сульфидов в процессе эволюции рудоносных гидротерм при снижении температуры, изменении редокс-потенциала и pH растворов. Результаты термодинамического моделирования также свидетельствуют, что образование ютенбогаардита может происходить при участии хлоридно-углекислых гидротерм за счет фоновых количеств Au, Ag и S из рудовмещающих риолитов. При соотношении риолит/раствор более 10 фоновых содержаний металлов и серы в породе достаточно для обеспечения концентраций золота и серебра в растворе на уровне 10^{-5} — 10^{-6} моль/1000 г H_2O .

Возможных сценариев рудоотложения, безусловно, значительно больше. Например, модель кипения гидротермальных растворов, предлагаемая для эпиптермальных месторождений [Drummond, Ohmoto, 1985; Spycher, Reed, 1989; Thiersch et al., 1997], может быть реализована в природных процессах. Экспериментальные данные по взаимодействию золота с H_2S -газом [Zezin et al., 2007] показали его достаточно высокую растворимость (1 ppb при 300 °C, 10—100 ppb при 400 °C). Перенос золота, серебра и других рудных элементов в виде газовых частиц при температурах 500—800 °C широко рассматривается во многих работах, появившихся в последнее десятилетие [Heinrich et al., 1999; Taran et al., 2000; Williams-Jones, Heinrich, 2005; Simon et al., 2007, 2008; Pokrovski et al., 2008]. При таком механизме переноса более реальным представляется магматогенный источник металлов. В работе [Heinrich, 2005] показано, что эволюция постмагматического флюида может привести к образованию не только хлоридно-углекислых водных растворов, но и газовой фазы, содержащей CO_2 и H_2S . Если предположить, что метеорные воды могли поглощать эти газы, то при их взаимодействии с риолитом, по-видимому, можно ожидать отложение минералов Au и Ag. Возможная роль газовой фазы в процессах образования золото-серебряной минерализации будет рассмотрена в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Месторождение Юное относится к эпиптермальным Au-Ag месторождениям, но не является типичным их представителем. Своеобразие его состоит в том, что рудная минерализация локализована не в линейных тектонических трещинах, а в некаках риолитов, образующих трубчатые рудные тела. Привнос гидротерм (связанный с внедрением магматических тел), их взаимодействие с риолитами и мобилизация рудных компонентов, а также быстрое охлаждение рудоносного раствора в поверхностных условиях или при смешении с холодными метеорными водами, по-видимому, привели к образованию рудной минерализации, содержащей ютенбогаардит, акантит и самородное золото. Ютенбогаардит и петровскаит устойчивы при концентрациях сульфидной серы $> 10^{-4}$ m в кислых растворах при низком окислительном потенциале. В соответствии с представленными моделями ступенчатого и быстрого охлаждения гидротермальных рудоносных растворов можно прогнозировать отсутствие ютенбогаардита и преобладание сульфида серебра и самородного золота или самородного золота на более глубоких горизонтах. Значимость ютенбогаардита среди полезных компонентов на месторождении Юное такова, что заставляет учитывать его при выделении минерального типа месторождения и разработке технологических схем обогащения и извлечения Au и Ag. В рудах других близповерхностных эпиптермальных золото-серебряных малосульфидных месторождений помимо сульфидов и сульфосолей серебра и Au-Ag твердых растворов могут присутствовать ютенбогаардит и петровскаит.

ЛИТЕРАТУРА

Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидроксокомплексов Ag(I), Cu(I) и Au(I) в диапазоне температур 25—500 °C и давлений 1—2000 бар // Геохимия, 2001, № 10, с. 1083—1099.

Алексеев В.А., Рыженко Б.Н., Шварцев С.Л., Зверев В.П., Букаты М.Б., Мироненко М.В., Чарыкова М.В., Чудаев О.В. Геологическая эволюция и самоорганизация системы вода—порода. Т. 1.

Система вода—порода в земной коре: взаимодействие, кинетика, равновесие, моделирование. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2005, 244 с.

Альшевский А.В. Сульфидные минералы золота на Северо-Востоке России: нахождение, особенности состава и генезиса // Проблемы геологии и металлогении Северо-Востока Азии на рубеже тысячелетий. Т. 2. Металлогения. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2001, с. 135—138.

Анисимова Г.С., Кондратьева Л.А., Лескова Н.В. Сульфидные соединения золота и серебра в золоторудных месторождениях Восточной Якутии // Отечественная геология, 2008, № 5, с. 24—32.

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.

Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М., Научный мир, 2000, 360 с.

Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Влияние кислотно-основных свойств горных пород на состав равновесного водного раствора // Геохимия, 1984, № 5, с. 705—713.

Гаськов И.В., Акимцев В.А., Ковалев К.Р., Сотников В.И. Золотосодержащие минеральные ассоциации месторождений медно-рудного профиля Алтае-Саянской складчатой области // Геология и геофизика, 2006, т. 47 (9), с. 996—1004.

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

Гричук Д.В., Борисов М.В. Термодинамическая модель гидротермальной системы в океанической коре // Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 2, с. 424—427.

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

Коваленкер В.А., Наумов В.Б., Прокофьев В.Ю., Бортников Н.С. Новые данные о химизме и температуре рудообразующих растворов малоглубинной золото-серебряной минерализации // Докл. АН СССР, 1986, т. 291, № 3, с. 672—675.

Конеев Р.И., Чеботарев Г.М., Байбеков Э.Ф. Золото-серебряный сульфид из зоны окисления рудопоявления Караулхан (Западный Узбекистан) // Зап. Узб. отд. ВМО, 1986, вып. 39, с. 5—8.

Конеев Р.И., Гертман Ю.Л., Халлеухамедов Т.Р. Новые данные о минералогии зоны гипергенеза золоторудных месторождений Восточного Узбекистана // Узб. геол. журн., 1996, № 1, с. 39—44.

Котляр И.Н., Жуланова И.Л., Русакова Т.Б., Гагиева А.М. Изотопные системы магматических и метаморфических комплексов Северо-Востока России. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 2001, 319 с.

Краткий справочник по геохимии. М., Недра, 1977, 184 с.

Ляхов Ю.В., Павлунь Н.Н., Пизнюр А.В., Попивняк И.В. Термобарогеохимия золота (прогнозирование, поиски и оценка оруденения). Львов, Свит, 1995, 280 с.

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М., Наука, 1992, 332 с.

Некрасов И.Я., Самусиков В.П., Лескова Н.В. Первая находка сульфида $AgAuS$ — аналога петровскаита // Докл. АН СССР, 1988, т. 303, № 4, с. 944—947.

Некрасов И.Я., Лунин С.Е., Егорова Л.Н. Рентгенографическое изучение соединений системы $Au-Ag-S-Se$ // Докл. АН СССР, 1990, т. 311, № 4, с. 943—946.

Нестеренко Г.В., Кузнецова А.П., Пальчик Н.А., Лаврентьев Ю.Г. Петровскаит $AuAg(S,Se)$, новый селеносодержащий сульфид золота и серебра // Зап. ВМО, 1984, № 5, с. 602—607.

Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, 221 с.

Пальянова Г.А., Колонин Г.Р. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования // Докл. РАН, 2004, 394, № 3, с. 389—392.

Пальянова Г.А., Колонин Г.Р. Геохимическая подвижность Au и Ag в условиях гидротермального переноса и отложения (термодинамическое моделирование) // Геохимия, 2007, № 8, с. 814—828.

Пальянова Г.А., Савва Н.Е. Сульфиды золота и серебра: состав, минеральные ассоциации, условия образования // Химическая технология, 2008, т. 8, № 9, с. 411—421.

Пальянова Г.А., Смирнов С.З., Дублянский Ю.В. Роль инфильтрационных вод в образовании вторичных минералов в зоне аэрации горы Яка (Невада, США): термодинамический анализ // Геология и геофизика, 2003, т. 44 (8), с. 753—768.

Пальянова Г.А., Шваров Ю.В., Широносова Г.П., Лаптев Ю.В. Методические подходы к оценке пробности золота при термодинамическом моделировании гидротермальных систем // Геохимия, 2005, № 12, с. 1353—1357.

- Савва Н.Е.** Принцип эволюционной систематики минералов серебра. Магадан, СВНЦ ДВО РАН, 1995, 49 с.
- Савва Н.Е.** Электрум-акантит-ютенбогаардитовый минеральный тип золото-серебряного оруденения в трубчатых неках риолитов // *Минералогия и генетические особенности месторождений золота и серебра*. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 1996, с. 66—81.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А.** Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан (северо-восток России) // *Геология и геофизика*, 2007, т. 48 (10), с. 1028—1042.
- Самусиков В.П., Некрасов И.Я., Лескова Н.В.** Золото-серебряный сульфоселенид (AgAu)₂(S,Se) из месторождения «Якутское» // *Зап. ВМО*, 2002, № 6, с. 61—64.
- Сможевская Ю.М., Савва Н.Е.** Самородное золото рудопроявления Улахан // *Материалы V межвузовской научно-практической конференции студенческой и учащейся молодежи*. Магадан, ОАО «МАОБТИ», 2004, с. 267—271.
- Шарапов В.Н.** Развитие эндогенных флюидных рудообразующих систем. Новосибирск, Наука, 1992, 144 с.
- Шваров Ю.В.** Алгоритмизация метода численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // *Геохимия*, 1999, № 6, с. 646—652.
- Barton M.D., Kieft C., Burke E.A.J., Oen I.S.** Uytendogaardtite, a new silver-gold sulfide // *Canad. Miner.*, 1978, v. 16, p. 651—657.
- Barton P.B.** The Ag—Au—S system // *Econ. Geol.*, 1980, v. 75, p. 303—316.
- Castor S.B., Sjoberg J.J.** Uytendogaardtite, Ag₃AuS₂, in the Bullford mining district, Nevada // *Canad. Miner.*, 1993, v. 31, p. 89—98.
- Drummond S.E., Ohmoto H.** Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems // *Econ. Geol.*, 1985, v. 89, p. 126—147.
- Greffé C., Bailly L., Milési J.-P.** Supergene alteration of primary ore assemblages from low-sulfidation Au-Ag epithermal deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareño, Perú // *Econ. Geol.*, 2002, v. 97, № 3, p. 561—571.
- Hayba D.O., Bethke P.M., Heald P., Foley N.K.** Geologic, mineralogic and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious metal deposits // *Rev. Econ. Geol.*, 1985, v. 2, p. 129—167.
- Heald P., Foley N.K., Hayba D.O.** Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: acid-sulfate and adularia-sericite types // *Econ. Geol.*, 1987, v. 82, № 1, p. 1—25.
- Hedenquist J.W., Henley R.W.** Effect of CO₂ on the freezing point depression measurements of fluid inclusions: evidence from active systems and implication for epithermal mineralization // *Econ. Geol.*, 1985, v. 80, p. 1379—1406.
- Heinrich C.A.** The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: a thermodynamic study // *Miner. Depos.*, 2005, v. 39, p. 864—889.
- Heinrich C.A., Guenther D., Audetat A., Ulrich T., Frischknecht R.** Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions // *Geology*, 1999, v. 27, № 8, p. 755—758.
- Helgeson H.C.** Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits 1976*. (2 edition) / Ed. H.L. Barnes. N.-Y., John Wiley & Sons, p. 568—610.
- Henley R.W.** The geothermal framework for epithermal deposits // *Geology and geochemistry of epithermal systems* / Eds. B.R. Berger, P.M. Bethke. Reviews in Economic Geology, 1985, p. 1—24.
- Izawa E., Urashima Y., Ibaraki K., Suzuki R., Yokoyama T., Kawasaki K., Koga A., Taguchi S.** The Hishikari gold deposit: high-grade epithermal veins in Quaternary volcanics of southern Kyushi, Japan // *J. Geochem. Explor.*, 1990, v. 36, p. 1—56.
- Marcoux E.** Gold and volcanoes: epithermal gold deposits, a review // *C.R. Acad. Sci. Ser. 2. Fass. A.* 1995, № 9, p. 723—735.
- Pal'yanova G.** Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications // *Chem. Geol.*, 2008, v. 255, p. 399—413.
- Pal'yanova G.A., Savva N.E.** Genesis of Au-Ag sulfides at the Ulakhan deposit (Russia) // *Proceedings of the 12th International symposium on water-rock interaction* / Eds. T. Bullen, Y. Wang. China, Kunming, 2007, v. 1, p. 377—380.
- Pokrovski G.S., Borisova A.Yu., Harrichoury J.-C.** The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, v. 266, № 3—4, p. 345—362.
- Robie R.A., Hemingway B.S.** Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures // *Geol. Surv. Bull.*, 1995, № 2131, 461 p.

Sheets R.W., Craig J.R., Bodnar R.J. Composition and occurrence of electrum at the Morning Star deposit, San Bernardino County, California: evidence for remobilization of gold and silver // *Canad. Miner.*, 1995, v. 33, p. 137—151.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, № 5, p. 907—950.

Shvarov Yu.V., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide. AGSO Record 1999/25, Canberra, Australia, 1999, 57 p.

Simon A.C., Pettke T., Candela P.A., Piccoli P.M., Heinrich C.A.: The partitioning behavior of As and Au in S-free and S-bearing magmatic assemblages // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, № 7, p. 1764—1782.

Simon A.C., Pettke T., Candela P.A., Piccoli P.M., Heinrich C. The partitioning behavior of silver in a vapor-brine-rhyolite melt assemblage // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, № 6, p. 1638—1659.

Spycher N.F., Reed M.H. Evolution of a broadlands-type epithermal ore fluid along alternative *P-T* paths: implications for the transport and deposition of base, precious and volatile metals // *Econ. Geol.*, 1989, v. 84, p. 328—359.

Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 °C and 5 kb // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, № 7, p. 1359—1412.

Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N. Experimental determination of the stabilities of Au₂S(cr) at 25 °C and Au(HS)₂ at 25—250 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, v. 70, p. 3689—3701.

Taran Yu.A., Bernard A., Gavilanes J.C., Africano F. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico // *Appl. Geochem.*, 2000, v. 15, p. 337—346.

Thiersch P.C., Williams-Jones A.E., Clark J.R. Mineralization and ore controls of the Shasta Au-Ag deposit, Toodoggone River district, British Columbia // *Miner. Depos.*, 1997, v. 32, p. 44—57.

Warmada I.W., Lehmann B., Simandjuntak M. Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia // *Canad. Miner.*, 2003, v. 41, № 1, p. 185—200.

White N.C., Hedenquist J.W. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration // *SEG Newsletter*, 1995, № 23, p. 8—13.

Williams-Jones A.E., Heinrich C.A. 100th Anniversary Special Paper: vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits // *Econ. Geol.*, 2005, v. 100, № 7, p. 1287—1312.

Zezin D.Yu., Migdisov A.A., Williams-Jones A. E. The solubility of gold in hydrogen sulfide gas: an experimental study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, p. 3070—3081.

*Рекомендована к печати 2 декабря 2008 г.
В.Н. Шарповым*

*Поступила в редакцию 7 июля 2008 г.,
после доработки — 17 ноября 2008 г.*