

## СУЛЬФИДЫ Au И Ag В РУДАХ ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Г.А. Пальянова<sup>1</sup>, Н.Е. Савва<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, e-mail: palyan@uiggm.nsc.ru

<sup>2</sup>Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН, Магадан, e-mail: savva@neisri.ru

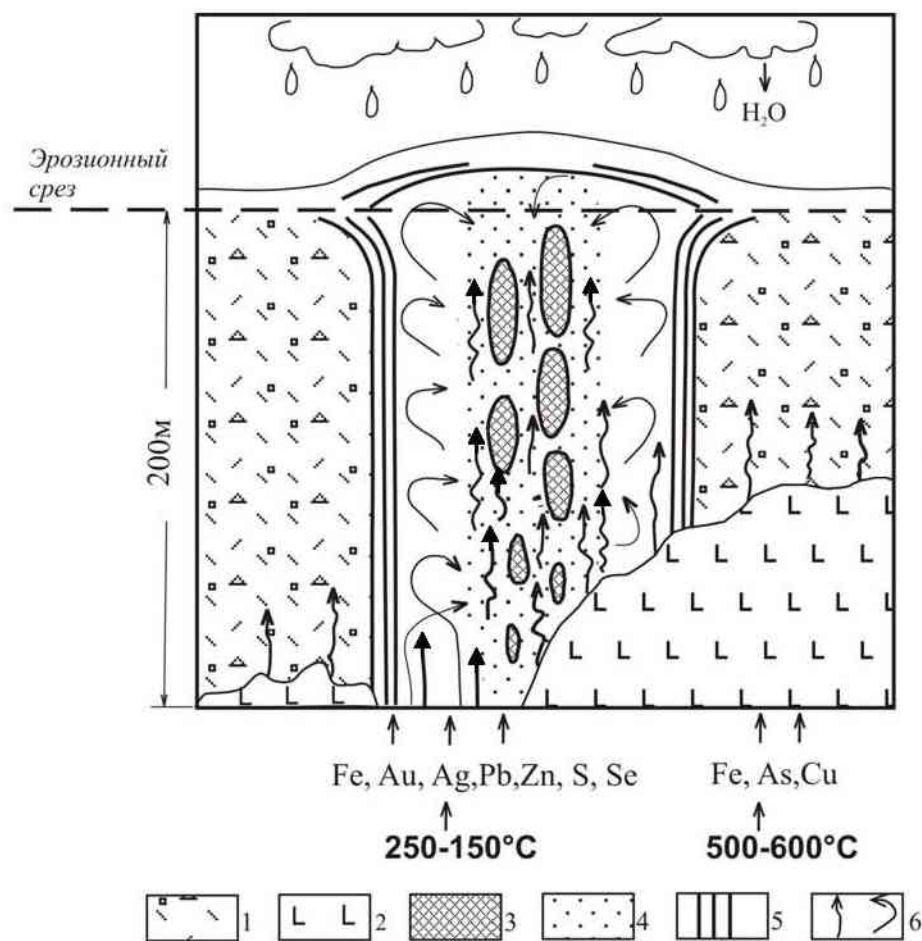
Au-Ag парагенезисы считаются типичными для эпитермальных месторождений вулканогенных областей. Среди минералов системы Ag-Au-S в рудах большинства Au-Ag месторождений главными являются акантит и самородное золото. В 80-е годы были открыты еще и Au-Ag сульфиды - ютенбогаардтит ( $Ag_3AuS_2$ ) и петровскаит (AgAuS) [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984]. Они оказались не такими уж редко встречающимися минералами и к настоящему времени Au-Ag сульфиды установлены в рудах более чем трех десятков Au-Ag месторождений и рудопроявлений [Пальянова, Савва, 2007]. Их значительная часть расположена на северо-востоке России во внешней зоне Охотско-Чукотского вулканогенного пояса – это Au-Ag эпитермальные месторождения Улахан, Юное, Кубака, Джульетта [Савва, 1996; Савва и др., 1998], Якутское, Альфа, [Некрасов и др., 1988; Самусиков и др., 2002], Дорожное, Агатовское, Школьное, Клине, Игуменовское, Кучукан, Солнечное, Печальнинское и Агатовское [Альшевский, 2001]. Генезис Au-Ag сульфидов, а также их ассоциаций с самородным золотом разной пробыности и акантитом не совсем ясен, что требует проведения дополнительных исследований, выявляющих поведение Au и Ag в магматогенных, метаморфогенных, гидротермальных и гипергенных процессах. Цель данной работы – на основе литературных и собственных данных выявить главные минеральные ассоциации сульфидов золота и серебра Au-Ag эпитермальных месторождений и разработать термодинамические модели, объясняющие условия их образования в природных процессах.

Известны три гипотезы, объясняющие генезис ютенбогаардтита и петровскаита, основанные на результатах исследования природных парагенезисов и экспериментальных данных: 1. при окислении Au-Ag-содержащих пирита и арсенопирита в гипергенных условиях [Barton et al., 1978; Нестеренко и др., 1984; Castor, Sjoberg, 1993; Greffie et al., 2002]; 2. в результате переотложения сульфидных минералов и раннего самородного золота с участием гидротермальных растворов [Некрасов и др., 1988; Warmada et al., 2003]; 3. при термальном метаморфизме руд или при кристаллизации из расплавов [Barton, 1980; Савва, 1996]. Анализ данных по составу минеральных ассоциаций с ютенбогаардтитом и петровскаитом месторождений России и мира [Пальянова, Савва, 2007] позволил выделить среди них две группы. I группа - месторождения, на которых Au-Ag сульфиды ассоциируют с гипергенными минералами. Месторождения с ютенбогаардтитом и петровскаитом в минеральных гипогенных парагенезисах отнесены ко II группе. На примере изученных нами месторождений Улахан и Юное, рассматриваемых как аналог некоторых Au-Ag эпитермальных месторождений I и II групп, соответственно, разработаны физико-химические модели образования ютенбогаардтита и петровскаита («гипогенная» и «гидротермальная»). Используемые исходные термодинамические данные и особенности модельных расчетов приведены в [Савва, Пальянова, 2007; Пальянова, Савва, в печати]. Моделирование выполнено по программе HCh методом минимизации свободной энергии Гиббса [Shvarov, Bastrakov, 1999].

**«Гипергенная модель».** В зоне окисления месторождений I группы, по-видимому, имело место растворение и переотложение минералов ранних Au-Ag-содержащих парагенезисов с участием поверхностных вод. Доказательствами гипергенного генезиса ютенбогаардтита, вторичного самородного золота и акантита на месторождении Улахан являются: а) приуроченность ютенбогаардтита к катаклазированному пириту, подвергнутому окислению и замещению гетитом, гидрогетитом или лимонитом; б) разнообразие гипергенных минералов Cu, Zn и Fe, таких как азурит, малахит, англезит, смитсонит, мелантерит, ковеллин и халькозин. Источником золота и серебра для ютенбогаардтита могли быть минералы серебра и золотины, образующиеся на ранних гипогенных стадиях, продуктивных на эти металлы. Источником серы, по-видимому, являются сульфиды, в первую очередь - пирит, а также галенит, халькопирит или акантит. Термодинамические расчеты проведены для системы упрощенного состава Fe-Au-Ag-S-C-Na-Cl-H<sub>2</sub>O в закрытых условиях и моделируют взаимодействие самородного золота и серебра в присутствии акантита и пирита (или без них) с

«поверхностными» водами, насыщенными  $O_2$  и  $CO_2$  (углекислыми, сульфидно-углекислыми и хлоридно-углекисло-натриевыми) при  $25^\circ C$  и 1 бар. Результаты расчетов показали, что в присутствии пирита самородное серебро и кюстелит замещаются акантитом, электрум - ютенбогаардитом, акантитом и высокопробным золотом, а самородное золото пробностью 700-900 - чистым золотом и ютенбогаардитом. Au-Ag сплавы при взаимодействии с «поверхностными» водами в присутствии  $Ag_2S$  и пирита образуют равновесные ассоциации с петровскаитом или ютенбогаардитом и высокопробным золотом. Сульфиды Au и Ag замещают самородное золото при участии «сульфидно-углекислых» растворов ( $c_{m_{H_2S_{aq}}} > 10^{-4}$ ). Таким образом, результаты моделирования подтверждают возможность образования ютенбогаардита и петровскаита за счет самородного золота в зоне гипергенеза Au-Ag эпитеpмальных месторождений при окислении Au(Ag)-содержащих пирита, акантита или других сульфидов.

**«Гидротермальная модель».** Наличие Au-Ag сульфидов в ассоциациях при отсутствии минералов зоны окисления характерно для месторождений II группы. На примере месторождения Юное построена модель с участием гидротермальных растворов. Термодинамические расчеты выполнены в системе Si-Al-Mg-Ca-Na-K-Fe-Pb-Zn-Cu-Ag-Au-S-Cl-H<sub>2</sub>O в интервале температур 25-400°C и давлений 1-1000 бар. Идеализированная схема процессов, которые возможно имели место в исследуемой рудообразующей системе и могли привести к формированию Au-Ag минерализации, показана на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема циркуляции гидротермальных флюидов в неках риолитов месторождения Юное (вертикальное сечение): 1 - риолиты кедонской серии ( $D_{2,3}$ ); 2 - базальты ( $C_1$ ); 3 - жезды, заполненные кварцем и рудными минералами, содержащими, в том числе ютенбогаардит; 4 - наиболее метасоматически проработанная центральная часть нека с вкрапленниками пирита, акантита и ютенбогаардита; 5 - тонкая флюидальность в краевых частях нека; 6 - направление движения флюидов.

Рассмотрены несколько наиболее вероятных сценариев рудообразования на исследуемом объекте. Расчеты по модели, имитирующей взаимодействие метеорных вод с

риолитом, количество которого увеличивается по мере инфильтрации раствора, показало, что формирующиеся поверхностные воды являются щелочными (pH>8) и имеют преимущественно SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na-Si состав. В модельных ассоциациях присутствует гетит, среди сульфидов преобладает сфалерит, а ютенбогаардтит и самородное золото отсутствуют. Минеральные составы ассоциаций, полученных для 250°C и более высоких температур по этому варианту расчетов и характерные для месторождения Юное, отличаются. Составы минеральных ассоциаций, полученные по модели, имитирующей взаимодействие хлоридно-углекислых гидротерм и риолита в разных термоградиентных зонах (T=400, 300, 200 и 100°C) в основном совпадают. Среди минералов метасоматитов преобладают 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<sub>2</sub>S 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 отсутствуют ютенбогаардтит и петровскаит. Трехстадийная последовательность отложения минеральных ассоциаций и вертикальная зональность месторождения Юного хорошо описываются данными, полученными по модели «ступенчатого охлаждения рудоносных гидротерм». Главные минералы околорудных метасоматитов и кварцевых жил по данным 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 или самородного серебра (табл. 1). Модель «быстрого охлаждения рудоносных гидротерм за счет смешения с холодными поверхностными водами» также подтверждает возможность образование Au-Ag сульфидов совместно с кварцем, каолинитом, пиритом, сфалеритом и низкопробным золотом или самородным серебром. Минеральные ассоциации с ютенбогаардтитом и акантитом образуются, когда смешанные растворы остаются еще кислыми и концентрации m<sub>H<sub>2</sub>S</sub>>10<sup>-4</sup>.

**Таблица 1.** Равновесные молярные концентрации Au, Ag, H<sub>2</sub>S<sub>aq</sub>, H<sub>2</sub> аq и минеральные ассоциации, образующиеся в результате взаимодействия риолита с рудоносным раствором, охлаждающимся от 400 до 0°C. Шаг снижения температуры 50°C. Количество новых порций риолита, который реагирует с раствором в процессе охлаждения 10<sup>-2</sup>·((i+1)<sup>0.5</sup> - i<sup>0.5</sup>), где i = 1ч8.

Характеристика рудоносных растворов						Минералы равновесных ассоциаций		
T <sub>i</sub> -T <sub>i+1</sub> , p <sub>i</sub> -p <sub>i+1</sub> , бар	m <sub>Ag</sub>	m <sub>Au</sub>	m <sub>H<sub>2</sub>S</sub>	m <sub>H<sub>2</sub></sub>	pH <sub>T</sub>	Главные породо- образующие	Рудные	
							Fe, Pb, Zn, Cu	Au, Ag
400-350°C, 1000-350	4.6·10 <sup>-6</sup>	2.3·10 <sup>-7</sup>	2.4·10 <sup>-2</sup>	1.7·10 <sup>-4</sup>	5.4	Q>Mi>Musc (Chl<0,03%)	Py>Sph>Cpy> Ga(2.4%)	-
350-300°C, 350-300	- " -	- " -	1.8·10 <sup>-2</sup>	2.9·10 <sup>-4</sup>	4.6	Q>Musc	Sph>Py>Cpy (12%)	-
300-250°C, 300-250	3.1·10 <sup>-6</sup>	- " -	1.3·10 <sup>-2</sup>	6.8·10 <sup>-5</sup>	4.0	Q>Prh> Musc	Sph>Py>Cpy> Ga(2.4%)	Arg
250-200°C, 250-200	8.0·10 <sup>-7</sup>	- " -	1.1·10 <sup>-2</sup>	7.8·10 <sup>-6</sup>	4.2	Q>Musc> Kaol (C<1%)	Sph>Py>Ga> Cpy(7)	Arg
200-150°C, 200-150	7.6·10 <sup>-7</sup>	- " -	9.8·10 <sup>-3</sup>	4.2·10 <sup>-7</sup>	4.3	Q>Kaol (C<0.4%)	Py>Sph>Brn> Ga(2.4%)	Ac
150-100°C, 150-100	5.3·10 <sup>-7</sup>	1.5·10 <sup>-7</sup>	9.1·10 <sup>-3</sup>	1.3·10 <sup>-8</sup>	4.3	Q>Kaol (C<0.1%)	Py>Cov>Sph> Ga(<2.4%)	Uyt
100-50°C, 100-50	3.0·10 <sup>-7</sup>	1.2·10 <sup>-8</sup>	7.3·10 <sup>-3</sup>	2.2·10 <sup>-10</sup>	4.4	Q>Kaol(C<1 %, S<1%)	Py>Sph>Cov> Ga(<2.4%)	Petr, Uyt
50-0°C, 50-1	3.7·10 <sup>-8</sup>	9.3·10 <sup>-12</sup>	5.1·10 <sup>-4</sup>	1.4·10 <sup>-12</sup>	4.8	Q>Kaol (C,S)	Py>Sph>Cov> Ga(2.2%)	Uyt, Ac

Обозначения минералов: Q – кварц, Mi – микроклин, Kaol – каолинит, Musc – мусковит, Prh – пиррофиллит, Chl – хлорит, Py – пирит, Arg – аргентит, Ac – акантит, Ga – галенит, Sph – сфалерит, Cpy – халькопирит. C – графит, S – элементарная сера.

Возможных сценариев рудообразования, безусловно, значительно больше. Например, модель кипения гидротермальных растворов, предлагаемая для эпitherмальных месторождений [Drummond, Ohmoto, 1985; Sycher, Reed, 1989], также может быть реализована в природных процессах. Перенос золота, серебра и других рудных элементов в виде газовых частиц при температурах 500-800°C рассматривается во многих работах, появившихся в последнее десятилетие [Taran et al., 2000; Williams-Jones, Heinrich, 2005; Simon et al., 2008]. При таком механизме переноса более реальным представляется магматогенный источник металлов. Синтез Au-Ag и Au-Ag-Cu сульфидов при кристаллизации Cu-Fe-сульфидных расплавов (Кравченко и др., 2005) поддерживает третью гипотезу генезиса Au-Ag сульфидов – возможность их образования в магматогенных процессах. Однако для ее подтверждения требуются дополнительные экспериментальные данные и новые находки Au-Ag сульфидов или продуктов их распада в ассоциациях с сульфидами железа и меди магматогенных месторождений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-05-00233).

### Список литературы

**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.

**Кравченко Т.А., Павлюченко В.С., Служеникин С.Ф.** и др. Поведение золота и серебра при кристаллизации из расплава фазовых ассоциаций системы Cu-Fe-S с халькопиритом и пирротинном // Тез. докл. XV Рос. совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005, с. 57-59.

**Некрасов И.Я., Самусиков В.П., Лескова Н.В.** Первая находка сульфида AgAuS – аналога петровскаита // ДАН СССР, 1988, т. 303, № 4, с. 944-947.

**Нестеренко Г.В., Кузнецова А.П., Пальчик Н.А.** и др. Петровскаит AuAg(S,Se) новый селеносодержащий сульфид золота и серебра // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1984, № 5. с. 602-607.

**Пальянова Г.А., Савва Н.Е.** Сульфиды золота и серебра: состав, минеральные ассоциации, условия образования // Химическая технология, 2007, № 9. т.8. с.411-421.

**Пальянова Г.А., Савва Н.Е.** Особенности генезиса сульфидов золота и серебра на месторождении Юное (Магаданская обл., Россия) // Геология и геофизика, 2009 (в печати).

**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.

**Савва Н. Е., Пляшкевич А. А., Петров С. Ф.** Пояснительная записка к топоминералогической карте серебра северо-востока России масштаба 1 : 5000000. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН, 1998, 132 с.

**Самусиков В.П., Некрасов И.Я., Лескова Н.В.** Золото-серебряный сульфоселенид (AgAu)<sub>2</sub>(S,Se) из месторождения «Якутское» // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 2002, № 6. с. 61-64.

**Barton M. D., Kieft C., Burke E. A. J. et al.** Uytenbogaardtite, a new silver-gold sulfide // Canadian Miner., 1978, v.16. p. 651-657.

**Barton P.B.** The Ag-Au-S system // Econ. Geology, 1980, v. 75. p. 303-316.

**Castor S.B., Sjöberg J.J.** Uytenbogaardtite, Ag<sub>3</sub>AuS<sub>2</sub>, in the Bullford mining district, Nevada // Canadian 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.

**Greffii C., Bailly L. and Milišić J.-P.** Supergene Alteration of Primary Ore Assemblages from Low-Sulfidation Au-Ag Epithermal Deposits at Pongkor, Indonesia, and Nazareco, Peru // Econ. Geology, 2002, v. 97, № 3. p. 561-571.

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

- Simon A.C., Pettke T., Candela P.A.** et al. The partitioning behavior of silver in a vapor – brine – rhyolite melt assemblage // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v.72, N6. 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. Geology*, 1989, V. 84. p. 328-359.
- Taran Yu.A., Bernard A., Gavilanes J.C.** et al. Native gold in mineral precipitates from high-temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico // *Appl. Geochem.*, 2000, V.15. p. 337-346.
- Warmada I. W., Lehmann B., Simandjuntak M.** Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia // *Canadian Mineralogist*, 2003, v. 41. № 1. p.185-200.
- 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. N7. p. 1287-1312.