

УДК 553.493.5:552.331.4

ПОВЕДЕНИЕ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЗОЛОТА В РАСПЛАВАХ**Гусев А.И.***Алтайская государственная академия образования им. В.М. Шукшина,
Бииск, e-mail: anzerg@mail.ru*

Приведены данные по поведению золота в расплавах различной кремнекислотности. На основании авторских данных и других исследователей намечен основной термодинамический и петрологический механизм поведения золота в расплавах. Установлена важная роль смены режима окисленности – восстановленности расплавов. Отмечена роль коэффициента разделения элементов при эволюции и фракционировании расплавов. Более предпочтительна ассоциация крупных месторождений золота с восстановленными магмами, сформировавшимися в процессе контаминации углеродистым коровым материалом родоначальных мантийных базальтоидных магм.

Ключевые слова: поведение золота, петрология магматизма, геохимия, флюидный режим, рудоносность, мантийно-коровое взаимодействие, фракционирование, расплав, магнетит, сульфиды меди и железа, золото

BEHAVIOR AND FRACTIONATION OF GOLD IN MELTS**Gusev A.I.***The Shukshin Altai State Academy of Education, Biisk, e-mail: anzerg@mail.ru*

Data of behavior and fractionation of gold in melts of different silicity lead. Basic thermodynamic and petrologic mechanism of behavior gold in melts marked on author and other sciences. The important role of changing regime of oxidation-reduction of melts arrange. Role of coefficient of chemical elements on evolution and fractionation of melts marked. Association of large deposits of gold

Keywords: behavior of gold, petrology of magmatism, geochemistry, fluid regime, ore mineralization, mantle-crust interaction, fractionation, melt, magnetite, sulfides of copper and iron, gold

В различных термодинамических и физико-химических условиях золото проявляет многообразные свойства, влияющие на его поведение. Золото, в первую очередь, обладает переменной валентностью и в зависимости от этого меняется характер его поведения в расплавах. Одновалентное золото по кислотно-щелочным свойствам резко отличается от трёхвалентного, что приводит к образованию их отдельных парагенезисов. Показано, что концентрация насыщения гранитного расплава золотом должна достигать $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%, а с учётом его реального распределения в гранитоидах $4,5 \cdot 10^{-7}$ мас.% эти породы оказываются недосыщенными металлом примерно в 1000 раз. **Цель исследования** – проанализировать на основе собственных и литературных данных особенности поведения и фракционирования золота в расплавах.

Результаты исследования

А.Ф. Коробейников и А.Г. Миронов обстоятельно рассмотрели поведение золота при дифференциации базальтовых и гранитоидных магм, при формировании различных фаз габброидных и гранитоидных интрузий и фракционирования его в процессе кристаллизации магм различной кремнекислотности. Установлена ведущая роль сульфидизации в становлении рудогенерирующих расплавов в верхней ман-

тии и земной коре. А.Ф. Коробейников на основе распределения золота в магматических породах рассчитаны коэффициенты распределения золота K_p^{Au} между жидкой и твёрдой фазами кристаллизующихся расплавов основного и кислого составов. Для толеитовых магм K_p^{Au} оценивается как 1,3:1 в начальную и 2,5:1 в конечную стадию кристаллизации. Для рудогенерирующих гранитоидных магм K_p^{Au} определён как 261 в начальную стадию кристаллизации и 5,5:1 в заключительную. Рассчитаны также K_p^{Au} между твёрдыми фазами и флюидами области субсолидуса (по содержанию Au в минералах пегматитов, магнезиально-скарновых зон, автометасоматитов). Для толеитовых интрузий K_p^{Au} оценивается как 1:21, а для рудогенерирующих гранитоидных интрузий – как 1:53 – 1:290. Трансмагматические флюиды также могли транспортировать золото, поскольку при кристаллизации расплавов в промежуточных камерах выявлено 2–5,5 – кратное накопление его в продуктах их кристаллизации и установлено его накопление до 1,7–114 раз в минералах магнезиальных скарнов, возникавших ещё в магматический этап. Тем самым подтверждается возникновение золотоносных растворов, способных формировать эндогенные месторождения золота.

Важное значение в металлогении золота имеет окислительно-восстановительная

обстановка расплавов. С. Ишихара обратил внимание на тот факт, что в окислительной обстановке золото присутствует в виде бисульфидных комплексов, а в условиях разной степени окисленности-восстановленности – золото может присутствовать в хлоридных комплексах. На различии в степени окисленности и восстановленности обстановки в расплавах предложено разделение интрузивно связанных золоторудных систем на окисленные и восстановленные, что имеет важное значение, определяющее масштабы оруденения [2]. В порядке понимания роли гранитного магматизма в металогении золота и других металлов С. Ишихара выделил магнетитовую и ильменитовую серии гранитоидов, основанных на различной фугитивности кислорода (fO_2) в расплаве [3]. Магнетитовая серия гранитоидов производна из более окисленных расплавов и характеризуется присутствием значительного количества магнетита (более 1% по объёму). С другой стороны, ильменитовая серия гранитоидов производна из редуцированных расплавов, которые имеют меньшее количество рудных минералов (менее 1% по объёму), при этом ильменит является преобладающей фазой в породе. С металлогенической точки зрения С. Ишихарой с соавторами показано, что фугитивность кислорода (fO_2) значительно воздействует на содержание золота в гранитоидных породах. В гранитоидных плутонах Японии среднее содержание золота в породах магнетитовой серии почти в 2 раза выше (4,3 мг/т), чем в ильменитовой (2,5 мг/т). Такое поведение золота в расплавах может интерпретироваться как совместное поведение золота в родоначальных расплавах магнетитовой серии гранитоидов и в противоположность этому – как несовместимое поведение золота в расплавах ильменитовой серии гранитоидов.

Как очевидный результат этой интерпретации, некоторые исследователи заметили тенденцию плутоно-связанных месторождений золота с более редуцированными интрузивами, относящимися к ильменитовой серии гранитоидов по С. Ишихара [6]. Работами Д. МакКоя и соавторов показано, что плутоны Северной Америки, с которыми ассоциируют плутонически связанные месторождения золота, относятся к гранитоидам ильменитовой серии, обязаны несовместимому поведению золота в редуцированных расплавах [6]. Эти авторы сравнили содержания золота в трендах дифференциации для золота в благоприятных плутонах

(с известными месторождениями – плутон Фэйрбэнк) и для плутонов, с которыми отсутствуют месторождения золота (плутон Чугач). При этом установлено, что золото позитивно коррелируется с кремнием (Si) в ильменитовой серии плутонов и коррелируется негативно с кремнием (Si) в магнетитовой серии интрузивов.

Au^{3+} может замещать Fe^{2+} в шестерной координации в структурах магнетита и ильменита [10]. Для Au^{3+} такое замещение не возможно. Отсюда следует, что в магнетитовой серии расплавов Au^{3+} будет легко замещать Fe^{2+} в магнетите. По этой причине магнетит гранитоидов содержит золото более 1 г/т. Это подтверждено работами А. Миронова и С. Жмодика, использовавшими золото-радиоизотопы (Au^{195}), позволившие установить, что золото входит в кристаллическую решётку магнетита, так же как и сульфидов. Кроме того, так как Au^{3+} инкорпорируется в кристаллизующийся магнетит это обеспечивает, окисление Au^+ до Au^{3+} . И если это происходит достаточно долго, то всё золото в расплавах, формирующих магнетитовую серию гранитоидов, будет сконцентрировано в магнетите. Такой сценарий поведения золота в окисленных расплавах не приведёт к концентрации золота в остаточных флюидах и не способствует образованию концентрированного оруденения [10]. Другой сценарий поведения золота наблюдается в расплавах, дающих гранитоиды ильменитовой серии (восстановленные условия), в которых происходит накопление золота в остаточных флюидах, приводящих к формированию концентрированного золотого оруденения. Сульфидные минералы в расплавах первоначально формируют сегрегации несмешивающегося сульфидного расплава, встречающееся как пирротиновые твёрдые растворы (PSS), промежуточные твёрдые растворы (ISS), или борнитовые твёрдые растворы (BSS) из серой насыщенных силикатных расплавов и затем модифицируемых серией субсолидусных процессов (растворением, перекристаллизацией, реакциями с поздними гидротермальными флюидами) [5]. Сульфидные включения в магматических фенокристах могут обеспечить существенную информацию о ранней и поздней стадиям развития расплава. Многочисленные исследования показали, что магматические сульфидные минералы, представленные в изверженных породах, варьируют по составу. Эти сульфидные минералы обычно встречаются как мельчайшие включения в мафических силикатах

(амфиболах, биотитах, пироксенах, мусковитах) и оксидах (например, в магнетите) [5]. Экспериментальные исследования показали, что золото сильно селекционируется сульфидными минералами, осаждаемыми из фельзических силикатных расплавов [11], подтверждая тем самым, что поведение золота в изверженных системах контролируется сульфидными минералами. Природные системы показывают такое же поведение золота. Состав и физико-химические условия, при которых сера насыщает фельзические расплавы, можно выявить путём экспериментального изучения [8], хотя природные системы могут быть и более комплексными. Количественные определения содержания золота в первичных сульфидных минералах и породообразующих минералах в гранитоидах могут обеспечить ключевую информацию в поведении золота в течение различных магматических процессов. Фундаментальное понимание поведения золота необходимо для оценки факторов, которые контролируют развитие интрузивно-связанных золотых месторождений. Эксперименты продемонстрировали, что золото концентрируется сульфидными минералами в последовательности снижения концентраций: борнит > халькопирит > пирротин > пирит [4, 11]. Эксперименты по системе пирротин – промежуточный твёрдый раствор (ISS) – гранитный расплав – Au при 850 °C и давлении 100 МПа показали, что золото предпочтительнее сепарировано в ISS, чем в пирротин [4]. Эксперименты при 700 °C и 140 МПа продемонстрировали, что пирит может содержать до 6 г/т в Au- насыщенных хлоридных растворах в противоположность халькопириту (3000 г/т Au), пирротину (~ 9 г/т Au) и магнетиту (~ 3 г/т Au) [11]. Магнетит может содержать 3 г/т Au, в то время как кварц содержит только 0,5 г/т Au в Au-насыщенных, серой обеднённых системе водные пары – рассол – силикатный расплав при 800 °C, давлении 140 МПа и в присутствии NNO буфера). Действительно золото предпочтительно концентрируется в халькопирите, арсенопирите, пирротине и пирите в большинстве гидротермальных золотых месторождениях и оно концентрируется в сульфидах в большой мере. Нашими данными установлено, что помимо указанных сульфидов, золото в максимальных концентрациях отмечено в халькозине (от 1500 до 4500 г/т) руд Синюхинского и Ульменского золото-медно-скарновых месторождениях Горного Алтая [1]. В гранитоидах юго-за-

падного Нью Брансвика золото концентрируется в пиритах в количествах от < 0,02 до 21 г/т [12]. Намного меньшие вариации концентраций золота в тех же гранитах отмечены для пирротина (от < 0,02 до 0,34 г/т), чем для пирита. Золото обычно встречается как микровключения в минералах в условиях пересыщения золота в растворах. Золото и мышьяк близко связаны в мышьяковистом пирите с линейным взаимоотношением: $c_{Au} = 0,02c_{As} + 4 \cdot 10^{-5}$ (где c_{Au} и c_{As} – концентрации золота и мышьяка в мольных процентах, соответственно). Твёрдые растворы золота (Au^+) входят в арсенопирит, замещая Fe^{2+} . Рентгеновским адсорбционным анализом и вторичным ионным масс спектрометрическим анализом As-содержащего пирита установлено, что твёрдые растворы золота существуют в двух координациях: Au^0 и Au^+ . При этом, Au^+ может встречаться в мышьяковистом пирите в двух формах, включая Au^+ в вакансиях неизученных комплексов Au–As–S и дефектах структуры в октаэдрической позиции. Если механизм, при котором комплексы $Au(HS)$ и $Au(HS)_2^-$ адсорбируются на поверхностях роста пирита, является возможным, то вхождение золота в мышьяковистый пирит зависит от вакансий в пирите и дефектов поверхности кристаллов пирита.

Экспериментальные и эмпирические данные подтверждают, что сульфидные минералы аккумулируют почти всё золото из расплавов гранитного состава. Подтверждено, что насыщение серой расплава является ключевым фактором, контролирующим поведение золота в магматических системах. Золото является несовместимым элементом в магме, пока расплав не насыщен серой. И только по достижению критической точки насыщения серой расплава, поведение золота становится совместимым в расплавах гранитоидных магм. Коэффициент распределения золота в системе сульфиды – расплав $D_{Au}^{Sulfide/melt}$ является функцией $T-P-X-f_{O_2}$ [9] и дальнейшими экспериментами показано, что возможность оценки $D_{Au}^{Sulfide/melt}$ зависит от указанных термодинамических параметров (температуры, давления, состава расплава, фугитивности кислорода). Главными факторами, воздействующими на растворение серы в расплавах, являются источник магмы, температура, давление, состав расплава, редокс потенциал и диффузия серы [7, 8]. Источниками серы считаются факторы, контролирующие насыщение серой родоначальных магм. Уменьшение температуры и давления вызывает уменьшение

растворимости серы, если фугитивность кислорода остаётся постоянной [8], хотя влияние давления нуждается в пересмотре. Сульфиды доминируют в расплавах при редуцированных (восстановленных) условиях (f_{O_2} ниже кварц-фаялит-магнетитового (QFM) буфера), в то время как сульфатная форма серы преобладает при относительно окисленных условиях (f_{O_2} выше QFM + 2 буфера). Особенности поведения серы в расплаве и связанной дегазации, вероятно, контролируется диффузией серы. Смешение магм различного состава (например, мафической с фельзитической) может привести к образованию гибридной мафической магмы, насыщенной серой. Аналогично, кон-

таминация супракрустальным материалом мафических магм может привести к раннему насыщению серой. Термодинамические условия поведения золота в расплавах ($T - P - f_{O_2}$) были изучены К. Янгом с соавторами для различных золотоносных гранитоидов Нью Брансвика (Канада), которые суммированы на рисунке [12]. Этими авторами установлено, что гранитоиды шошонитовой серии имеют более высокие температуры кристаллизации чем гранитоиды I типа. Однако, последние и редуцированные шошонитовые гранитоиды имеют более низкие значения фугитивности (f_{O_2}), чем в нормальных окисленных гранитоидах (рисунок).

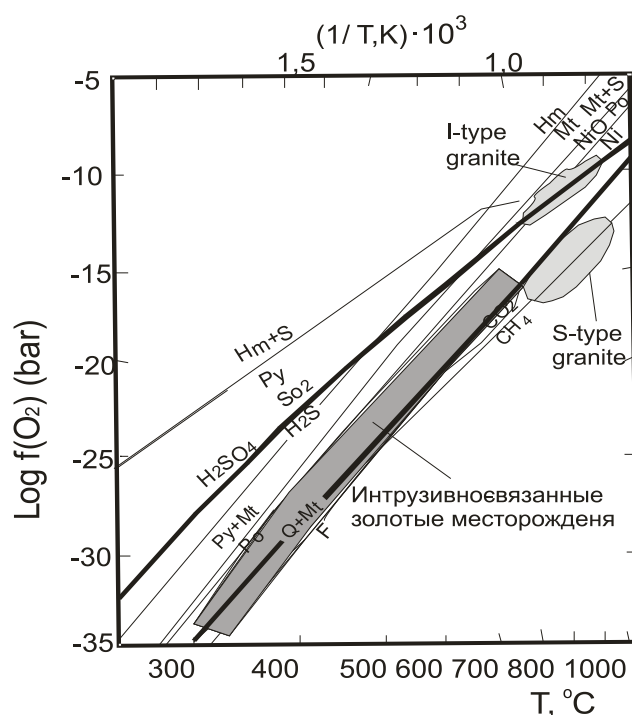


Диаграмма температура – фугитивность кислорода для I- и S-типов гранитоидов и интрузивно-связанных золоторудных месторождений по [12]. Тонкими линиями показаны $f_{O_2} - T$ условия для редокс буферов Hm-Mt (гематит-магнетитового), N-NO (никель-бунзениитового), Q-Mt-F (кварц-магнетит-фаялитового), Mt-S-Po (магнетит-сера-пирротитового), Py-Mt-Po (пирит-магнетит-пирротитового). Толстыми линиями показаны отношения мольных долей $SO_2/H_2S = 1$, и $H_2S/HSO_4 = 1$, $SO_2/HSO_4 = 1$ и CO_2/CH_4 при давлении $P_{общ. - флюид} = 100 \text{ MPa}$

Группа исследователей [7] на основе проведения тонких геохимических исследований рудогенерирующих интрузивных образований Пуал Ридж пришла к выводу, что ассоциация крупных Au-Cu-Ag месторождений в конвергентных окраинах является главным атрибутом высокого содержания халькофильных элементов в родоначальных мантийных магмах, генерированных в субдукционных зонах относительно окисленных мантийно-производных породных

типах от базальтоидов до риолитов. Установлено, что инициальные количества основных металлов (Cu, Pb, Zn и других) и благородных металлов в родоначальных базальтах изученной островной дуги Пуал Ридж близки таковым в срединно-океанических хребтах (MORB) потому, что, вероятно, MORB являются не насыщенными сульфидной фазой, которая является следствием их более окисленного состояния, чем MORB. Поведение S в процессе эво-

люции магм островной дуги Паул Ридж является не ясным только в поздней стадии потери SO_2 в процессе излияний на дно, но авторами показано, что это может подразумевать использование Se как заменителя (S), так как селен близок по особенностям миграции с серой в процессе магматической эволюции, за исключением условий дегазации при низком давлении вблизи морского дна. Выявлено, что пик магнетитового фракционирования при 60 вес. % SiO_2 и магнетиального числа ($\text{Mg}\#$) ~40 сопровождается уменьшением содержаний Au, Cu и Ag, обусловленных отделением (сепарацией) Cu–Au-обогащённых флюидов, которые также содержат Se, подтверждая факт, что фракционирование магнетита в базальтоидных расплавах является триггерным механизмом их сульфидного насыщения. Петрологическое моделирование обнаруживает, что даже небольшое количество фракционированного магнетита является достаточным для превращения большей части S, первоначально растворённой в магме, в сульфат (SO_4^{2-}), а затем в сульфид (S^{2-}), триггируя насыщение в Cu – обогащённую сульфидную фазу, экспериментально идентифицированную как борнит (Cu_3FeS_4). Эта сульфидная фаза секвестрирует золото и серебро и элементы той же самой валентности, такие как Ni, Re, Pt, которые подтверждают, что эта фаза кристаллизуется скорее, чем несмешиваемый сульфидный расплав. Ассоциация главных медно-золотых месторождений в связи с магмами конвергентных окраин, обусловлена специфическими процессами магматической эволюции при окислительных условиях. В эту же самую стадию фракционирования магнетита происходит уменьшение P_2O_5 и Sr (при ~ 60 вес. % SiO_2), указывая на то, что в это же время происходит насыщение апатитом. Эта взаимосвязанная картина фракционирования и насыщения последующих расплавов апатитом выявлена в аналогичных магмах и соседнего островодужного Бассейна Восточного Мануса [7].

Выводы

В заключении следует отметить, что предпочтительная связь золотого оруденения намечается для восстановленных плутонов, становление которых связано со значительной контаминацией углеродисто-

го материала, где золото ведёт себя как несовместимый элемент в кислых расплавах. При этом золото будет накапливаться в заключительных фазах становления редуцированных плутонов и во флюидной фазе, что приводит к формированию концентрированного оруденения золота. Окислительная обстановка (окисленные плутоны) не приводит к концентрации золота в остаточных флюидах и не способствует образованию концентрированного оруденения золота. Важное значение в оценке золотосодержания гранитоидов имеют особенности состава гранитоидов и взаимоотношения $D_{\text{Sulfide/melt}}^{\text{Au}}$ химического состава расплавов, $T-P-f_{\text{O}_2}$ и другие параметры, определяющие особенности поведения и отделения золота из расплавов.

Список литературы

1. Гусев А.И. Геология и золото-медно-скарновое оруденение Синюхинского рудного поля в Горном Алтае // Руды и металлы. – 1998. – № 2. – С. 79–90.
2. Коробейников А.Ф., Гусев А.И., Красова А.С. Восстановленные интрузивно связанные золоторудные системы // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 1. – С. 45–52.
3. Ishihara S. The granitoid Series and mineralization // Econ. Geology 75th Anniversary Volume. – 1981. – P. 458–484.
4. Jugo P.J., Candela P.A., Piccoli P.M. Magmatic sulfides and Au: Cu ratios in porphyry deposits: an experimental study of copper and gold partitioning at 850°C, 100 MPa in a haplogranitic melt – pyrrhotite – intermediate solid solution-gold metal assemblage, at gas saturation // Lithos, 1999. – Vol. 46. – P. 573–589.
5. Larocque A.C.L., Stimac J.A., Keith J.D., Humnicki M.A.E. Evidence for open-system behavior in immiscible Fe-S-O liquids in silicate magmas: implications for contributions of metals and sulfur to ore-forming fluids // Can. Mineral. – 2000. – Vol. 38. – P. 1233–1249.
6. McCoy D., Newberry R.J. Plutonic-Related Gold Deposits of Interior Alaska // Econ. Geology Monograph. – 1997. – Vol. 9. – P. 191–241.
7. O'Neill H.St. C., Mavrogenes J.A. The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400°C and 1 bar // Journ. Petrol. – 2002. – Vol. 43. – P. 1049–1087.
8. Poulson S.R., Ohmoto H. An evaluation of the solubility of sulfide sulfur in silicate melts from experimental data and natural samples // Chem. Geol. – 1990. – Vol. 85. – P. 57–75.
9. Rollinson H.R. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. – London. – 353 p.
10. Rosa D.R.N. The incompatible behavior of gold in reduced magmas; a working hypothesis // Comunicações Geológicas. – 2005. – Т. 92. – P. 75–78.
11. Simon G., Kesler S.E., Essene E.J. Gold in porphyry copper deposits: experimental determination of the distribution of gold in the Cu-Fe-S system at 400 to 700°C // Econom. Geology. – 2000. – Vol. 95. – P. 259–270.
12. Yang X.M., Lentz D.R., Sylvester P.J. Gold contents of sulfide minerals in granitoids from southwestern New Brunswick, Canada // Miner. Deposita. – 2006. – Vol. 41. – P. 369–386.