
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СУЛЬФИДНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БОДОРНО (ЮЖНАЯ ЯКУТИЯ): ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТ© 2021 г. д. члены В. Н. Кардашевская¹, *, Н. И. Пономарева²¹*Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН, просп. Ленина, 39, Якутск, Республика Саха (Якутия), 677980 Россия*²*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

*e-mail: kardashevskaya92@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2020 г.

После доработки 19.03.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

В статье приведены оценки параметров среды минералообразования золоторудного месторождения Бодороно (Южная Якутия), выполненные с использованием расчетных методов химической термодинамики. Расчеты произведены для каждой выделенной на месторождении минеральной ассоциации с учетом температур, давлений и состава флюидных включений, полученных в результате термобарогеохимических исследований кварца.

Ключевые слова: золоторудное месторождение, золото-теллур-висмутовая минерализация, кварц, флюидные включения, минеральные равновесия

DOI: 10.31857/S0869605521030059

Месторождение Бодороно расположено в верховьях руч. Алгома в пределах Нерюнгринского района Республики Саха (Якутия) и является новым и малоизученным объектом на территории Алдано-Станового щита. Прогнозные ресурсы месторождения по оценке АО “Якутскгеология” составляют 60 т ($P_1 + P_2 + P_3$).

Геологическое строение, минералогия руд и условия их образования были охарактеризованы в ранее опубликованных работах (Анисимова, Соколов, 2014; Кардашевская и др., 2020). Проведенные исследования позволили установить, что руды месторождения относятся к убого-сульфидному золото-кварцевому типу с совмещенной теллуридно-висмутовой минерализацией в ассоциации с самородным золотом. Необходимость дальнейшего детального изучения месторождения обусловлена тем, что выявленный тип оруденения является нетрадиционным для Алдано-Станового щита. В предлагаемой статье приводятся новые данные о физико-химических параметрах процессов рудообразования.

Месторождение Бодороно приурочено к стыку Тыркандинской тектонической зоны и зоны Станового разлома (Анисимова, Соколов, 2014). Территория месторождения сложена толщей переслаивания архейских основных кристаллических сланцев, гранито-гнейсов, гнейсов (метабазитов), диопсидовых кальцифиров и гранат-кварц-полевошпатовых пород (гранулитов). Толща прорывается раннемеловыми дайками долеритов-диоритовых порфиритов, лампрофиров. В местах наибольшей тектонической подвижности наблюдается милонитизация и рассланцевание вмещающих пород

в контакте с вмещающими пучками разлинзованных даек, встречаются хлорит-кварцевые, карбонат-хлорит-кварцевые жилы.

На месторождении выделены три рудные зоны, которые представлены кварцевыми жилами и прожилками и различаются по вещественному составу руд. Во всех трех рудных зонах встречается прожилково-вкрапленная висмут-теллуровая минерализация (тетрадимит, лиллианит, хедлейит). Рудные тела имеют линзовидную форму. Размеры жил составляют 0.1–1.2 м, протяженность – до 2 км.

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ

Изучение текстурно-структурных особенностей, взаимоотношений и пересечений минеральных агрегатов в кварцевых жилах и прожилках позволило выделить три рудные ассоциации: пирит-пирротиновую, золото-полиметаллическую (галенит-сфалерит) и золото-теллур-висмутовую (Кардашевская и др., 2020).

Главный жильный минерал – кварц. В ходе детального петрографического изучения было выделено 3 разновидности этого минерала. Кварц I – рыжеватый-белый, крупнозернистый, непрозрачный с налетами гидроокислов железа. С кварцем I связана пирит-пирротиновая ассоциация. Кварц II – серо-белый, крупно-среднезернистый, образует аллотриоморфнозернистые полупрозрачные агрегаты, с ним связана золото-полиметаллическая ассоциация. Кварц III – желтоватый, сахаровидный, местами друзовидный, полупрозрачный. С кварцем III связана золото-теллур-висмутовая ассоциация.

Пирит-пирротиновая ассоциация встречается во всех трех рудных зонах. Основным минералом ассоциации является пирит I. Кроме того, присутствуют пирротин, халькопирит, гематит, в небольшом количестве установлены глаукоцит и кобальтин. Пирит I образует в кварце катаклазированные и корродированные кристаллы в ассоциации с идиоморфными выделениями пирротина (рис. 1, а). Пирротин представлен скелетными формами выделений и реже сростается с халькопиритом. Гематит образует мелкие выделения в кварце I, иногда замещает пирит.

Золото-полиметаллическая (галенит-сфалеритовая) ассоциация развита в 1-й и 3-й рудных зонах. Минералы данной ассоциации представлены галенитом, сфалеритом, самородным золотом, реже встречаются халькопирит, пирит II. Пирит II наблюдается в виде почковидных агрегатов. Он встречается совместно с халькопиритом, который образует редкие идиоморфные выделения. Галенит в сростании со сфалеритом и реже с пиритом II образуют скопления в кварце. Вокруг галенита отмечены каемки англита и церуссита. Эти же минералы присутствуют в кварце в качестве минеральных включений. В рудной зоне 1 в кварце II выявлен анкерит. Самородное золото в этой ассоциации образует выделения неправильной формы в галените (рис. 1, б). Пробность его находится в интервале 853–861‰.

Золото-теллур-висмутовая ассоциация встречается во всех трех рудных зонах. Она приурочена к кварцу III, который образует прозрачные и полупрозрачные желто-белые сахаровидные кристаллы. Минералы данной ассоциации представлены теллуrowисмутитом, висмутином, самородным висмутом, самородным золотом, реже лиллианитом, тетрадимитом, пильзенитом и хедлейитом. Теллуrowисмутит встречается в виде идиоморфных выделений в кварце III, местами замещается хедлейитом и смитсонитом, иногда в нем встречаются включения самородного висмута (рис. 1, в). Для тетрадимита характерны ксеноморфные выделения в ассоциации с хедлейитом, образующим вокруг него каемки. Лиллианит образует совместные сростания с самородным золотом, реже встречается самостоятельно и замещается смитсонитом. Самородное золото чаще всего образует самостоятельные выделения в кварце III (рис. 1, г). Пробность золота варьирует в пределах 663–993‰.

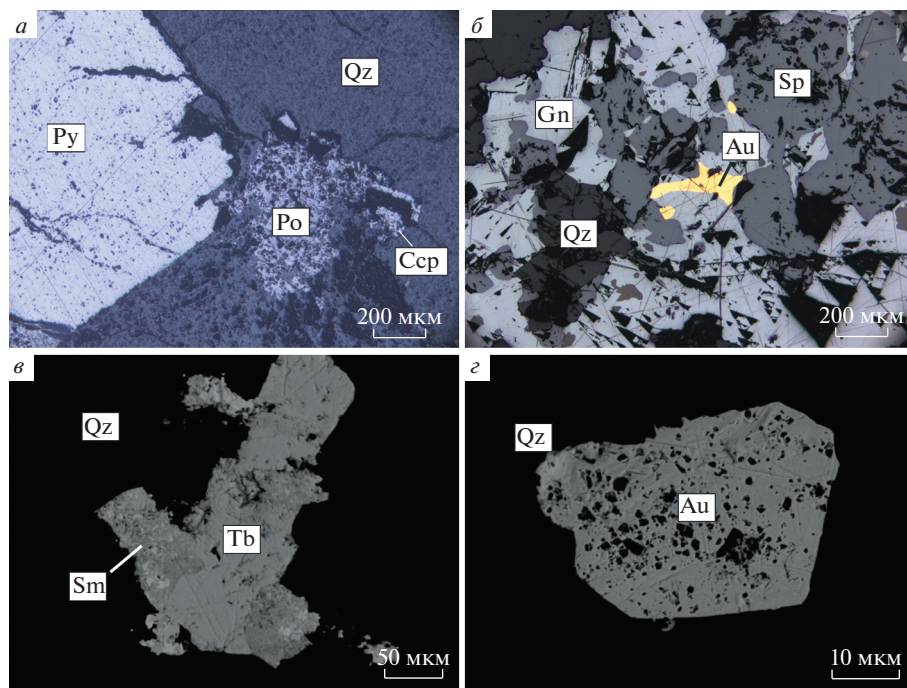


Рис. 1. Характер выделения минералов в рудах месторождения Бодорона.

a – пирит-пирротиновая ассоциация. Метакристалл пирита в сростании со скелетным агрегатом пирротина и халькопирита в кварце I; *б* – золото-полиметаллическая ассоциация. Взаимоотношение галенита, сфалерита и самородного золота в кварце II; *в*, *з* – золото-теллур-висмут-кварцевая ассоциация: замещение теллуrowисмутита смитсонитом в кварце III (*в*), пористое самородное золото в кварце III (*з*). Py – пирит, Po – пирротин, Ccp – халькопирит, Gn – галенит, Sp – сфалерит, Tb – теллуrowисмутит, Sm – смитсонит, Au – самородное золото, Qz – кварц.

Fig. 1. Minerals in ores of the Bodorono deposit.

a – pyrite-pyrrhotite association. Metacrystal of pyrite, inter-growing with skeletal pyrrhotite-chalcopyrite aggregate, in quartz I; *б* – gold-polymetallic association, relationship of galena, sphalerite and native gold in quartz II; *в*, *з* – gold-tellurium-bismuth-quartz association. Q – quartz, Py – pyrite, Po – pyrrhotite, Gn – galena, Sp – sphalerite, Tb – tellurobismuthite, Tdm – tetradimite, Hed – hedleyite, Plz – pilsenite, Au – native gold.

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАНИЯ РУД

Результаты исследования флюидных включений. Изучение флюидных включений (ФВ) проводилось на кафедре минералогии СПбГУ в термокамере, установленной на микроскопе ПОЛАМ Р-211, а также в РЦ “Геомодель” на оптическом микроскопе Olympus BX53F в комплекте с термостоликом THMSG-600-ес.

Флюидные включения изучались в кварце из золото-полиметаллической и золото-теллур-висмутовой ассоциаций. Поскольку кварц I, к которому приурочена *пирит-пирротиновая ассоциация*, непрозрачен, в нем не удалось обнаружить ФВ.

Кварц II из *золото-полиметаллической ассоциации* содержит флюидные включения, температура гомогенизации которых варьирует в интервале от 270–300 °С. Оценки давления, полученные по углекислотно-водным включениям, составляют 0.8–1 кбар (рис. 2).

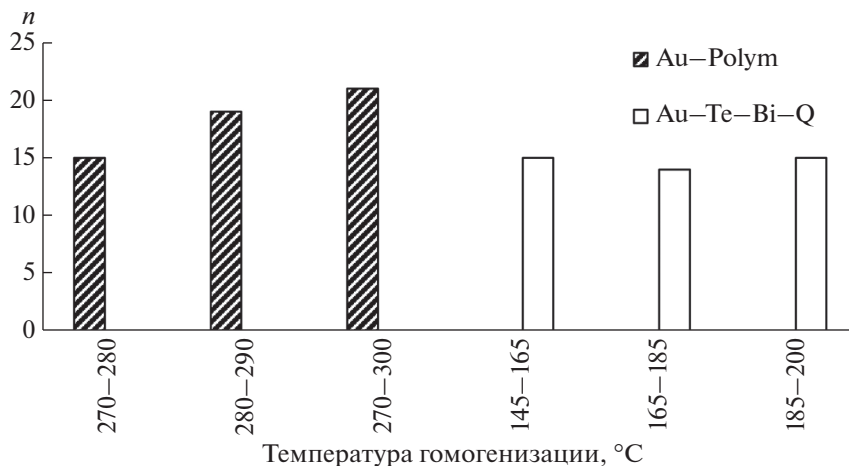


Рис. 2. Температуры гомогенизации флюидных включений в кварцах из золотоносных ассоциаций месторождения Бодороно.

Fig. 2. Temperatures of homogenization of fluid inclusions in quartz from gold-bearing associations of the Bodorono deposit.

В кварце III из *золото-теллур-висмутовой ассоциации* температура гомогенизации ФВ составила 145–200 °C (рис. 2). Давление, оцененное по углекислотно-водным включениям, лежит в интервале 0.4–0.6 кбар.

Состав газовой фазы флюидных включений в кварце из двух продуктивных ассоциаций анализировался на рамановском спектрометре Horiba LabRam Jobin-Yvon HR800 (РЦ СПбГУ “Геомодель”, аналитик В.Н. Бочаров). В составе газовой фазы включений в кварце золото-полиметаллической ассоциации определены CH_4 и CO_2 , а жидкая фаза представлена H_2O .

Во флюидных включениях в кварце золото-теллур-висмутовой ассоциации в газовой фазе присутствуют CO_2 , N_2 и CH_4 . Идентификация состава газовых фаз производилась по рамановским спектрам, приведенным в работе М. Фрезотти и соавторов (Frezotti et al., 2012).

Анализ минеральных равновесий. Оценка параметров среды минералообразования выполнена на основе расчетных методов химической термодинамики (Николаев, Долово-Добровольский, 1961; Гаррелс, Крайст, 1968; Говоров, 1977; Булах, Кривовичев, 1985) с помощью оригинальной программы, написанной одним из авторов в Visual Basic for Application.

Оценка кислотности–щелочности и окислительно-восстановительного потенциала минералообразующих растворов проведена для минералов пирит-пирротиновой, золото-полиметаллической и золото-теллур-висмутовой ассоциаций с учетом установленного температурного режима, давления и данных по составу минеральных и флюидных включений.

В литературных источниках приведены расчеты параметров среды минералообразования для аналогичных месторождений (Некрасов, 1991; Бортников и др., 1996; Журавкова и др., 2019; Плотинская и др., 2020), однако они выполнены для реакций с участием газообразного теллура и газообразной серы. Следует отметить, что Te_2 (газ) и S_2 (газ) не обнаружены в наших исследованиях; они также отсутствуют и в многочисленных анализах флюидных включений в опубликованных работах (Прокофьев и др.,

Таблица 1. Уравнения реакций и их окислительно-восстановительные потенциалы в зависимости от pH водного раствора для пирит-пирротиновой ассоциации при 300 °С

Table 1. Chemical equations and their redox potential (Eh) depending on pH of water solution for the pyrite-pyrrhotite-quartz assemblage at 300 °C

Уравнения реакций	pH			
	Eh, В			
	0	5.8	6.8	13
$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	0.521	0.237	-0.303	-0.442
$H_2S + 4H_2O = HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	0.439	0.180	-0.303	-0.428
$HS^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e$	0.425	0.169	-0.317	-0.442
$FeS + H_2S = FeS_2 + 2H^+ + 2e$	0.192	-0.036	-0.468	-0.579
$FeS + HS^- = FeS_2 + H^+ + 2e$	-0.193	-0.310	-0.523	-0.579
$2FeS_2 + 19H_2O = Fe_2O_3 + 4HSO_4^- + 34H^+ + 30e$	0.454	0.197	-0.293	-0.419
$Fe_2O_3 + 4HS^- + 2H^+ = 2FeS_2 + 3H_2O + 2e$	-1.330	-1.103	-0.671	-0.559
$2FeS_2 + 19H_2O = Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 38H^+ + 30e$	0.542	0.254	-0.293	-0.434
$2FeS + 3H_2O = Fe_2O_3 + 4H + 2HS^- + 2e$	0.943	0.489	-0.376	-0.599
$3FeS + 4H_2O = FeFe_2O_4 + 3H_2S + 2H^+ + 2e$	0.255	0.027	-0.405	-0.516
$3FeS + 4H_2O = FeFe_2O_4 + 3HS^- + 5H^+ + 2e$	1.410	0.842	-0.238	-0.517
$2FeFe_2O_4 + H_2O = 3Fe_2O_3 + 2H^+ + 2e$	0.009	-0.218	-0.650	-0.762
Уравнения реакций и их pH, не зависящие от Eh				
$HSO_4^- = SO_4^{2-} + H^+$				5.8
$H_2S = HS^- + H^+$				6.8

Примечание. Активности растворенных компонентов серы $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$.

2020). Кроме того, ни в одной из указанных выше работ не определены щелочность–кислотность и окислительно-восстановительный потенциал минералообразующих растворов.

Рассматриваемые нами реакции протекают в водной среде с участием простых и сложных ионов, в том числе и теллурсодержащих компонентов, при этом учитываются возможные их формы нахождения.

Принятые при составлении уравнений химических реакций допущения обоснованы в опубликованных ранее работах (Пономарева, Гордиенко, 1991; Пономарева, Кривовичев, 2004). Термодинамические константы минералов и компонентов гидротермальных растворов, использованные при расчетах изобарных потенциалов химических реакций, взяты из справочников (Наумов и др., 1971; Robie, Hemingway, 1995), а также рассчитаны по известным методикам (Ермолаев, 1966; Наумов и др., 1971; Говоров, 1977).

Оценка условий формирования минералов *пирит-пирротиновой ассоциации* выполнена для 300 °С и 1 кбар (Кардашевская и др., 2020). Уравнения реакций и их окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. 1. На рис. 3 показаны по-

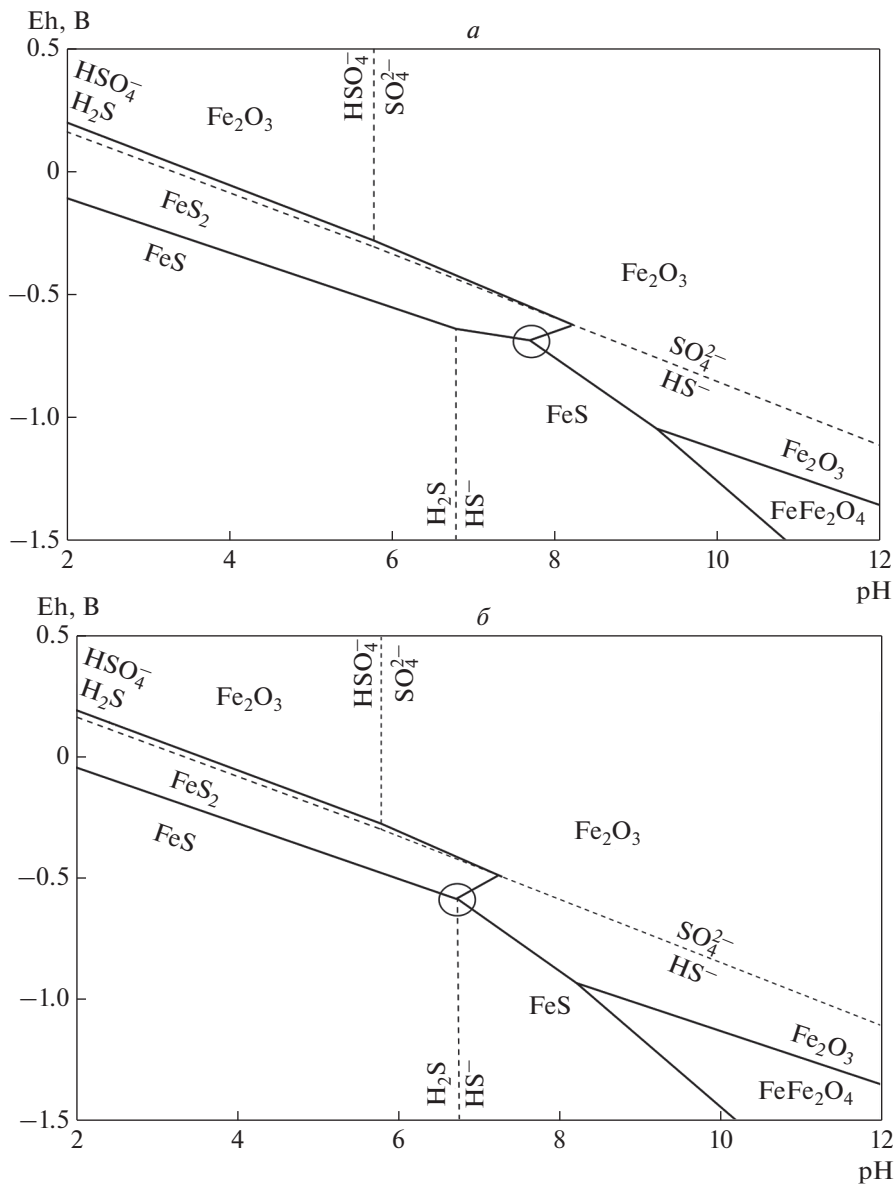


Рис. 3. Eh–pH диаграммы с полями устойчивости пирита, пирротина и гематита при 300 °С и различной суммарной активности серы: $a_{\Sigma S} = 10^{-2}$ (а), $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$ (б). Кругом обведена точка тройного равновесия пирит–пирротин–гематит.

Fig. 3. Eh–pH plots with fields of stability of pyrite, pyrrhotite, and hematite at 300 °C and different summary activity of sulfur: $a_{\Sigma S} = 10^{-2}$ (a), $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$ (b). Circle marks the point of triple equilibrium of pyrite–pyrrhotite–hematite.

строенные Eh–pH диаграммы с полями устойчивости пирита, пирротина и гематита, зависящими от активности суммарной серы. Поле устойчивости пирита лежит в довольно широком интервале pH и в области значений Eh = ~0.1–0.5 В при pH = 0 и

Таблица 2. Уравнения реакций и их окислительно-восстановительные потенциалы в зависимости от pH раствора для золото-полиметаллической ассоциации при 300 °С

Table 2. Chemical equations and their redox potential (Eh) depending on pH of water solution for the gold-polymetallic assemblage at 300 °С

Уравнения реакций	pH			
	Eh, В			
	0	5	7	9
$PbS + 4H_2O = PbSO_4 + 8H^+ + 8e$	0.420	0.192	-0.149	-0.376
$PbS + 4H_2O = Pb^{2+} + 7H^+ + HSO_4^- + 8e$	0.375	0.176	-0.123	-0.322
$PbS + H_2CO_3 + 4H_2O = PbCO_3 + 9H^+ + HSO_4^- + 8e$	0.515	0.259	-0.125	-0.381
$PbS + H_2CO_3 + 4H_2O = PbCO_3 + 10H^+ + SO_4^{2-} + 8e$	0.597	0.313	-0.114	-0.398
$ZnS + H_2CO_3 + 4H_2O = ZnCO_3 + HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	0.522	0.266	-0.117	-0.373
$ZnS + H_2CO_3 + 4H_2O = ZnCO_3 + HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	0.522	0.266	-0.117	-0.373
$ZnS + 4H_2O = Zn^{2+} + 7H^+ + HSO_4^- + 8e$	0.372	0.173	-0.126	-0.325
$9.5H_2O + CuFeS_2 = 0.5Cu_2O + FeOH + 2HSO_4^- + 16H + 15e$	0.444	0.201	-0.163	-0.405
$9.5H_2O + CuFeS_2 = 15e + 18H + 0.5Cu_2O + FeOH + 2SO_4$	0.531	0.258	-0.151	-0.424
$Cu + FeOH^+ + 2H_2S = H_2O + CuFeS_2 + 3H^+ + 2e$	0.416	0.075	-0.437	-0.778
$Cu + FeOH^+ + 2HS = H_2O + CuFeS_2 + H + 2e$	-0.354	-0.468	-0.639	-0.752
$Cu + FeOH + 2HS = H_2O + CuFeS_2 + H + 2e$	-0.354	-0.468	-0.639	-0.752
$FeS + HS^- = FeS_2 + H^+ + 2e$	-0.193	-0.310	-0.523	-0.579
$FeS + H_2S = FeS_2 + 2H^+ + 2e$	0.192	-0.036	-0.468	-0.579
$2FeS_2 + 19H_2O = Fe_2O_3 + 4HSO_4^- + 34H^+ + 30e$	0.454	0.197	-0.293	-0.419
$Fe_2O_3 + 4HS^- + 2H^+ = 2FeS_2 + 3H_2O + 2e$	-1.330	-1.103	-0.671	-0.559
$2FeS_2 + 19H_2O = Fe_2O_3 + 4SO_4^{2-} + 38H^+ + 30e$	0.542	0.254	-0.293	-0.434
$2FeS + 3H_2O = Fe_2O_3 + 4H^+ + 2HS^- + 2e$	0.943	0.489	-0.376	-0.599
$Ca(Mg_{0.5}Fe_{0.5})(CO_3)_2 + H_2S + 2H^+ =$ $= 0.5FeS_2 + 2H_2CO_3 + Ca^{2+} + 0.5Mg^{2+} + e$	-1.748	-1.294	-0.611	-0.157
$Ca(Mg_{0.5}Fe_{0.5})(CO_3)_2 + 2.5H^+ + 0.75H_2O =$ $= 0.25Fe_2O_3 + Ca^{2+} + 0.5Mg^{2+} + 2H_2CO_3 + 0.5e$	-3.935	-2.798	-1.092	0.045
$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 8H^+ + 8e$	0.373	-0.195	-0.423	-0.650
$CH_4 + 3H_2O = HCO_3^- + 9H^+ + 8e$	0.429	-0.210	-0.466	-0.722
Уравнения реакций и их pH, не зависящие от Eh				
$ZnS + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2S$				2.4
$Zn^{2+} + H_2CO_3 = ZnCO_3 + 2H^+$				5.3
$PbS + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2S$				2.3
$PbSO_4 + H^+ = Pb^{2+} + HSO_4^-$				3.2

Таблица 2. Окончание

Уравнения реакций	pH			
	Eh, В			
	0	5	7	9
$\text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{PbCO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$				6.2
$\text{Ca}(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{CO}_3)_2 + 0.5\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}^+ = 0.5\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}^{2+} + 0.5\text{Mg}^{2+}$				5.8
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$				3.4

Примечание. Активности ионов Zn, Pb, Fe, а также растворенных компонентов серы равны 10^{-4} ; активность углекислоты равна 10^{-3} , $f\text{CO}_2 = 10$ бар, $f\text{CH}_4 = 10^{-7}$.

Eh = $\sim(-0.4)\dots(-0.6)$ В при pH = 7. Таким образом, оно заметно сужается с уменьшением кислотности среды. Точка тройного равновесия пирит–пирротин–гематит соответствует pH = ~ 7.8 при активности суммарной серы, равной 10^{-2} , и pH = 6.8 при активности суммарной серы, равной 10^{-3} . Сравнение рис. 3, а и 3, б свидетельствует о том, что уменьшение активности суммарной серы приводит к смещению точки тройного равновесия в сторону уменьшения pH и к заметному сокращению области существования пирита. Следует отметить, что дальнейшее уменьшение активности суммарной серы обуславливает существование только оксидов железа.

Таким образом, формирование пирит–пирротиновой ассоциации происходит при pH = 6.8–7.8, Eh = $(-0.5)\dots(-0.7)$ В и $a_{\text{S}} = 10^{-3}–10^{-2}$.

Расчет равновесий минералов *золото-полиметаллической ассоциации* выполнен для тех же условий (300 °С, 1 кбар). Как отмечалось выше, эта ассоциация представлена галенитом, сфалеритом, самородным золотом, реже халькопиритом и пиритом. При анализе минеральных равновесий было учтено, что газовая фаза обогащена CO_2 и содержит CH_4 , а в виде минеральных включений в кварце установлены церуссит, англезит и анкерит. Уравнения реакций минералов этой ассоциации и их окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. 2. Соотношение полей их устойчивости показано на рис. 4–6, при этом диаграмма на рис. 4 иллюстрирует поля существования минералов свинца и цинка, на рис. 5 дана диаграмма для минералов железа и меди, а на рис. 6 приведена сводная диаграмма для минералов золото-полиметаллической ассоциации.

На pH–Eh диаграмме (рис. 4) показаны равновесные соотношения между галенитом, ионом свинца, англезитом и церусситом. Эта диаграмма совмещена с аналогичной диаграммой, выполненной для сфалерита и ионов цинка. Широкая область существования сульфидов, значительно уменьшающаяся при pH ≥ 6 , со стороны кислых сред ограничена полями устойчивости ионов свинца и цинка (pH ≤ 2.4 при активности ионов, равной 10^{-4}). Со стороны больших значений Eh поле устойчивости сульфидов ограничено областью существования сульфата свинца и карбонатов свинца и цинка; при этом с увеличением щелочности среды значения Eh уменьшаются. Так, при pH = 3.4 точка на линии равновесия PbS–PbSO₄ соответствует величине Eh 0.1 В, а при pH = 6 – величине Eh (-0.3) В. Линия равновесия метана и компонентов углекислоты проходит несколько ниже линии равновесия сульфиды–сульфаты–карбонаты.

Точка тройного равновесия $\text{CH}_4–\text{CO}_2–\text{HCO}_3^-$ соответствует Eh = 0.1 В, pH = 3.5.

Перейдем к диаграмме, построенной для минералов железа, и совмещенной с ней диаграмме для минералов меди (рис. 5). Как уже было сказано, в золото-полиметалли-

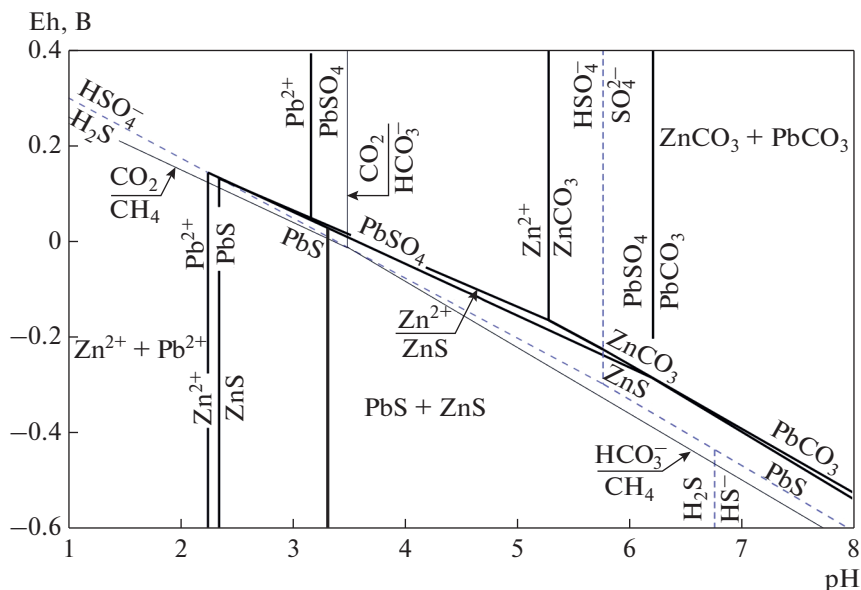


Рис. 4. Eh–pH диаграмма с полями устойчивости минералов Pb и Zn из золото-полиметаллической ассоциации при 300 °С и активности компонентов углекислоты и суммарной активности серы, равных 10^{-3} ; активности ионов свинца и цинка соответствуют 10^{-4} . Фугитивности CO_2 и CH_4 приняты равными 10 бар и 10^{-7} соответственно. Штриховыми линиями показаны равновесия между серосодержащими компонентами. Тонкими линиями – равновесия между метаном, углекислым газом и компонентами углекислоты.

Fig. 4. Eh–pH plot with fields of stability of Pb and Zn minerals in the gold-polymetallic assemblage (at 300 °C, the activity of carbonic acid and sulfur components equal to 10^{-3} , and activity of lead and zinc ions equal to 10^{-4}). CO_2 and CH_4 fugacities are considered to be 10 and 10^{-7} bar, respectively. Dashed lines indicate the equilibrium between sulfur-bearing components. Thin lines indicate the equilibrium of methane, carbon dioxide and other components of the carbonic acid.

ческой ассоциации присутствует пирит, а в кварце отмечены включения анкерита, поэтому на диаграмме показаны линии равновесия анкерита с пиритом, пирротинном и гематитом, которые ограничивают поля устойчивости последних со стороны повышенных значений. Поле устойчивости пирита представляет собой узкую область, лежащую в интервале pH от 0 (при Eh = 4.3 В) до 6.5 (при Eh = –0.3 В). Она практически полностью вписывается на совмещенной диаграмме в поле устойчивости халькопирита. Поэтому область совместного существования пирита и халькопирита со стороны повышенных значений Eh ограничена линией равновесия пирит–гематит, со стороны пониженных значений Eh ограничена линиями равновесий халькопирит–медь и пирит–пирротин, а при pH ≥ 6 она сменяется полем существования анкерита.

На диаграмме рис. 6 представлено соотношение полей устойчивости минералов золото-полиметаллической ассоциации. Расчет минеральных равновесий для этой ассоциации показал, что область совместного сосуществования минералов свинца, цинка, железа и меди находится в интервале величины pH от 3.4 до 5.8, величины Eh – от 0.1 до (–0.3) В.

Расчет равновесий *минералов золото-теллур-висмутовой ассоциации* выполнен для температуры 150 °С и давления 1 кбар, при этом учтено, что газовая фаза обогащена

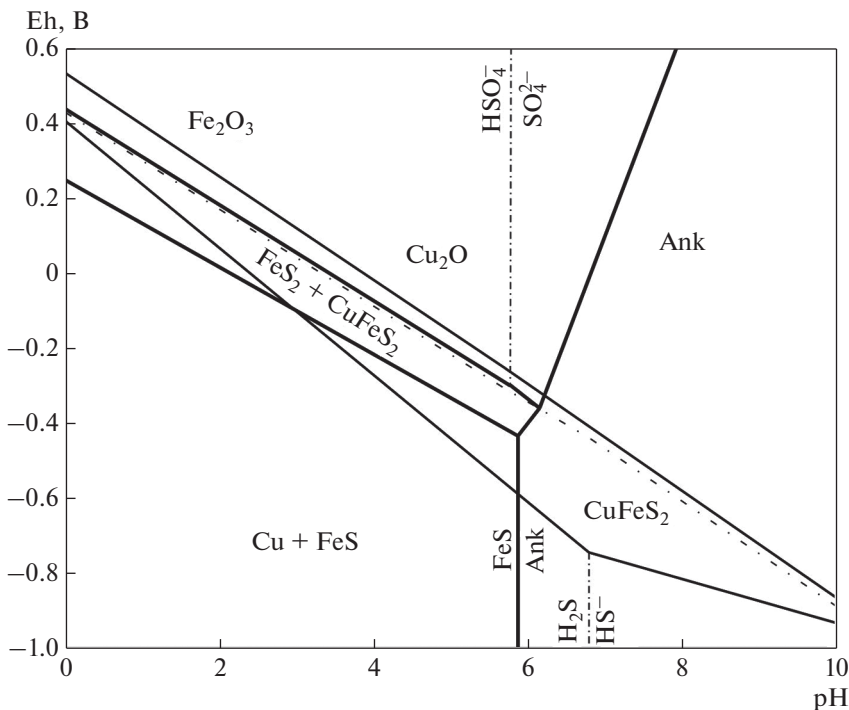


Рис. 5. Eh–pH диаграмма с полями устойчивости минералов Fe и Cu из золото-полиметаллической ассоциации при 300 °С и активности компонентов углекислоты и суммарной активности серы, равных 10^{-3} . Жирными линиями показаны равновесия между железосодержащими минералами, тонкими – равновесия между медьсодержащими минералами. Пунктиром обозначены линии равновесия между серосодержащими компонентами. Ank – анкерит $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})(\text{CO}_3)_2$.

Fig. 5. Eh–pH plot with fields of stability of Fe and Cu minerals in the gold-polymetallic assemblage (at 300 °C, the activity level of the carbonic acid components and sulfur equal to 10^{-3}). Thick lines indicate the equilibrium between ferrous minerals, thin lines indicate the equilibrium between copper-bearing ones. Dashed lines show the equilibrium between sulfur-bearing components. Ank – ankerite $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})(\text{CO}_3)_2$.

CO_2 и содержит CH_4 . Уравнения реакций для минералов и компонентов серы и теллура и их окислительно-восстановительные потенциалы приведены в табл. 3. При анализе многочисленных вариантов расчетов равновесий было установлено, что для совместного сосуществования лиллианита, тетрадимита и теллуровисмутита в среде, содержащей CH_4 и обогащенной CO_2 , оптимальные активности компонентов должны соответствовать: $a_{\Sigma\text{S}} = 10^{-3}$, $P_{\text{CO}_2} = 10$ бар, $f_{\text{CH}_4} = 10^{-7}$, $a_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-2}$, $a_{\Sigma\text{Te}} = 10^{-7}$, $a_{\text{Ag}^+} = 10^{-3}$, $a_{\text{Bi}^{3+}} = 10^{-7}$, $a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-3}$. Соотношения полей устойчивости лиллианита, тетрадимита и теллуровисмутита даны на диаграмме (рис. 7).

Поле устойчивости тетрадимита довольно узкое, незначительно увеличивается с увеличением щелочности растворов. Так, при pH = 0 оно лежит в интервале Eh между 0.32 и 0.38 В, а при pH = 9 – между (–0.35) и (–0.17) В. Со стороны больших значений Eh оно ограничено линией равновесия тетрадимит–теллуровисмутит. С уменьшением Eh поле устойчивости тетрадимита сменяется областью существования лиллианита.

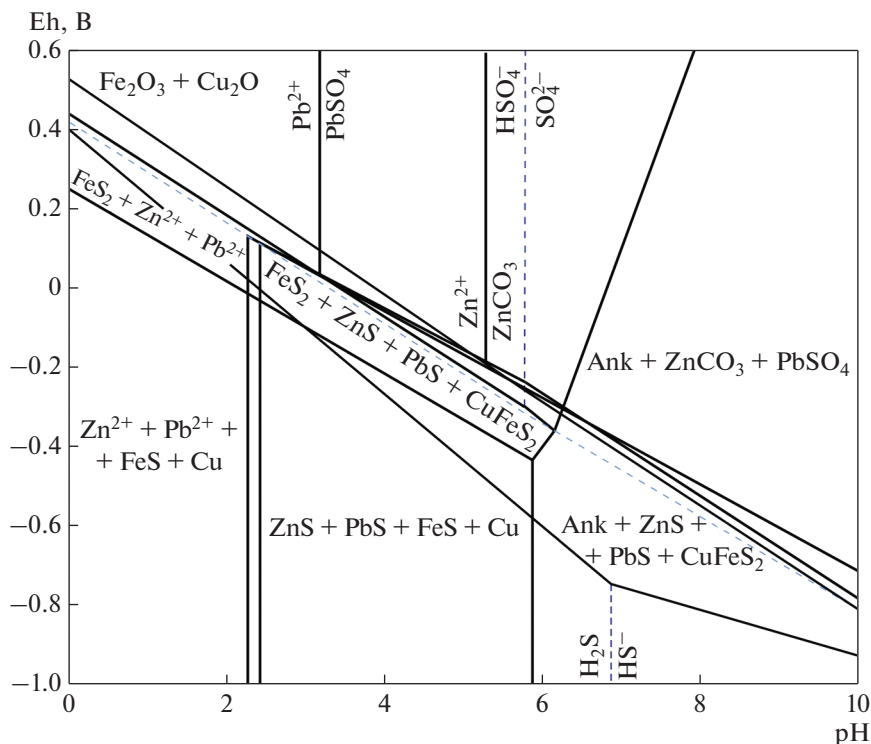


Рис. 6. Сводная Eh–pH диаграмма с полями устойчивости минералов Pb, Zn, Fe и Cu золото-полиметаллической ассоциации при 300 °С и активности компонентов углекислоты и суммарной активности серы, равных 10^{-3} . Штриховыми линиями обозначены линии равновесия между серосодержащими компонентами.
Fig. 6. Summary Eh–pH plot with fields of stability of Pb, Zn, Fe, and Cu minerals in the gold-polymetallic assemblage (at 300 °С, the activity level of the carbonic acid components and sulfur is equal to 10^{-3}). Stroke lines indicate the equilibrium between sulfur-bearing components.

На этой же диаграмме показаны линии равновесия между метаном, углекислым газом и ионом HCO_3^- . Учитывая, что точка тройного равновесия этих компонентов при 150 °С соответствует pH 2.8, а Eh – 0.1 В, можно предполагать, что именно в таких условиях происходило формирование теллур-висмутовой ассоциации на изучаемом месторождении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты минералогических, термобарогеохимических исследований и анализа минеральных равновесий рудных минералов месторождения Бодорно позволяют реконструировать физико-химические условия процесса рудоотложения.

Минералогические исследования показывают, что на месторождении встречаются два типа оруденения. В соответствии с существующими классификациями месторождений золота, наиболее близкими к ним являются полиметаллический и теллуридный (Некрасов, 1991) или золото-кварцевый и золото-теллур-висмутовый (Сафонов, 1997) типы оруденения. Минеральные ассоциации руд (наличие галенит-сфалеритовой, теллуридно-висмутовой ассоциации с золотом, относительно низкопробное золото в

Таблица 3. Уравнения реакций и их окислительно-восстановительные потенциалы в зависимости от pH раствора для золото-теллур-висмутовой ассоциации при 150 °С**Table 3.** Chemical equations and their redox potential (Eh) depending on pH of water solution for the gold-tellurium-bismuth-quartz assemblage at 150 °C

Уравнения реакций	pH		
	Eh, В		
	0	5	9
$H_2S + 4H_2O = HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	0.338	0.149	-0.134
$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	0.378	0.168	-0.147
$HS^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e$	0.313	0.124	-0.160
$HTe + 3H_2O \leftrightarrow HTeO_3 + 6H^{(+)} + 6e$	0.297	0.151	-0.123
$H_2Te + 3H_2O \leftrightarrow HTeO_3^{(-)} + 7H^{(+)} + 6e$	0.374	0.233	-0.312
$H_2Te + 3H_2O = H_2TeO_3 + 6H + 6e$	0.288	0.120	-0.131
$CH_4 + 3H_2O = HCO_3^- + 9H^+ + 8e$	0.325	0.136	-0.336
$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 8H^+ + 8e$	0.296	0.128	-0.292
$3Bi_2Te_2S + 12H_2O = 2Bi_2Te_3 + 2Bi^{3+} + 3HSO_4^- + 21H^+ + 24e$	0.380	0.233	-0.135
$3Bi_2Te_2S + 12H_2O = 2Bi_2Te_3 + 2Bi_3 + 3SO_4^{2-} + 24H^+ + 24e$	0.420	0.252	-0.168
$Lil + 2H_2TeO_3 + 14H_2O =$ $= Bi_2Te_2S + 2.8Pb^{(2+)} + 0.4Ag^{(+)} + 5HSO_4^{(-)} + 27H^{(+)} + 28e$	0.324	-0.081	-0.405
$Lil + 2H_2TeO_3 + 14H_2O =$ $= Bi_2Te_2S + 2.8Pb^{(2+)} + 0.4Ag^{(+)} + 5SO_4^{(2-)} + 32H^{(+)} + 28e$	0.381	0.189	-0.291
$Lil + 2H_2TeO_3^{(-)} + 14H_2O =$ $= Bi_2Te_2S + 2.8Pb^{(2+)} + 0.4Ag^{(+)} + 5SO_4^{(2-)} + 30H^{(+)} + 28e$	0.350	0.149	-0.354
Уравнения реакций и их pH, не зависящие от Eh			
$H_2S \leftrightarrow HS^{(-)} + H^{(+)}$		6.2	
$HSO_4^{(-)} \leftrightarrow SO_4^{(2)} + H$		3.8	
$H_2Te = HTe^{(-)} + H$		4.0	
$H_2TeO_3 + H^+ = H_2TeO_3$		4.7	
$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^{(-)} + H$		2.8	

Примечание. Активности растворенных компонентов: $a_{\Sigma S} = 10^{-3}$, $P_{CO_2} = 10$ бар, $f_{CH_4} = 10^{-7}$, $a_{Pb_{2+}} = 10^{-2}$, $a_{\Sigma Te} = 10^{-7}$, $a_{Ag^+} = 10^{-3}$, $a_{Ag^+} = 10^{-3}$, $a_{Bi^{3+}} = 10^{-7}$, $a_{HCO_3^-} = 10^{-3}$. Lil – лиллианит ($Pb_{2.8}Ag_{0.4}Bi_2S_6$).

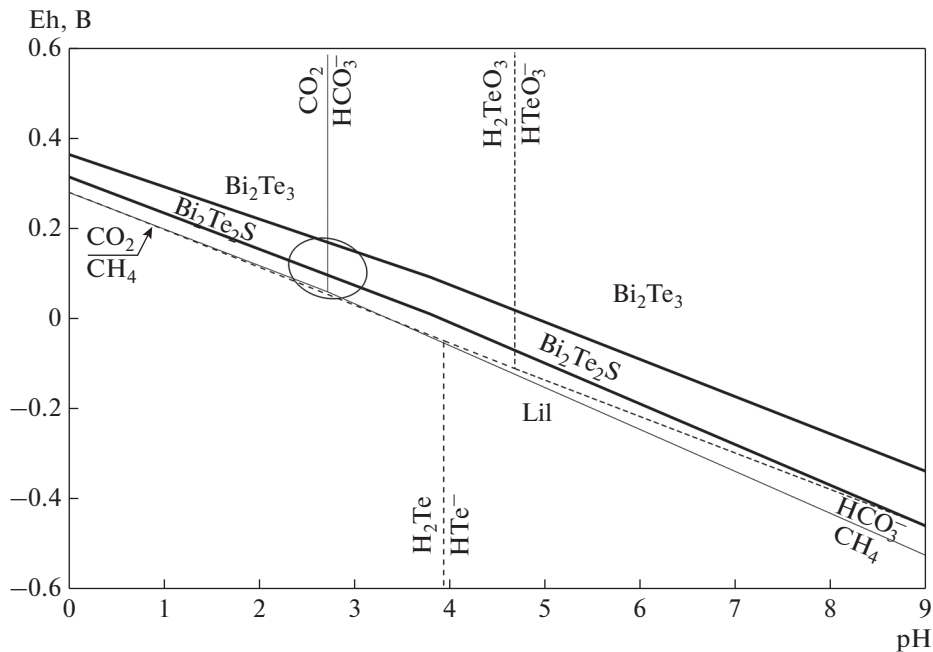


Рис. 7. Eh–pH диаграмма с полями устойчивости минералов золото-теллур-висмутовой ассоциации при 150 °С, активности компонентов углекислоты и серы равны 10^{-3} , суммарная активность компонентов теллура принята равной 10^{-7} . Штриховыми линиями обозначены линии равновесия между теллурсодержащими компонентами раствора. Тонкими линиями показаны равновесия между метаном, углекислым газом и компонентами углекислоты. Овальной линией выделена предполагаемая область формирования теллур-висмутовой ассоциации на месторождении Бодорона.

Fig. 7. Eh–pH plot with fields of stability of minerals in the gold-tellurium-bismuth assemblage at 150 °C, the activity level of the carbonic acid components and sulfur is equal to 10^{-3} , the activity level of tellurium components is considered to be 10^{-7} . Stroke lines indicate the equilibrium between tellurium-bearing components of the solution. Thin lines show the equilibrium between methane, carbon dioxide and components of carbonic acid. The oval shows the hypothetical field of forming the tellurium-bismuth-quartz association in the Bodorono deposit.

ранней ассоциации и высокопробное в поздней) и прожилково-вкрапленный характер оруденения согласуются с основными признаками золото-кварцевых месторождений (Groves et al., 1997) с совмещенной теллуридно-висмутовой минерализацией (Thompson, Newberry, 2000).

Выполненные термобарогеохимические исследования показывают, что формирование золоторудной минерализации происходило из двух типов флюидов. Так, для образования первой (*пирит-пирротин-кварцевой*) ассоциации месторождения характерны температуры около 300 °С, и, с учетом данных расчета минеральных равновесий, слабощелочная среда и восстановительная обстановка ($\text{pH} = 6.8\text{--}7.8$, $\text{Eh} = (-0.5)\dots(-0.7)$ В, $a_{\Sigma\text{S}} = 10^{-3}\text{--}10^{-2}$).

Температуры образования *золото-полиметаллической ассоциации* лежат в интервале 270–300 °С, давление – в интервале 0.8–1 кбар, а в водно-солевой системе флюидов присутствуют хлориды Na и K с низкими концентрациями (от 2.57 до 4.96 мас. %-экв. NaCl). Также водно-солевая система содержит газовую фазу состава: CO_2 68%, CH_4

32%. Минералы золото-полиметаллической ассоциации формируются в кислой–слабокислой среде при величине рН, которая изменяется от 3.4 до 5.8 и в менее восстановительных условиях [$E_h = 0.1...(-0.3)$ В] по сравнению с пирит-пирротин-кварцевой ассоциацией.

При дальнейшем понижении температуры и давления (до значений 145–200 °С, 0.4–0.6 кбар) формировалась золото-теллур-висмутовая ассоциация. При этом во флюидных включениях установлено заметно большее количество углекислого газа и значительно меньшее содержание метана (CO_2 95%, CH_4 3%, N_2 2%).

Расчет параметров среды минералообразования минералов *золото-теллур-висмутовой ассоциации* (тетрадимита, теллурависмутита, лиллианита) для температуры 150 °С, показал, что растворы становятся более кислыми ($pH = \sim 3$), а минералообразующая среда слабо восстановительной ($E_h = \sim 0.1$ В).

Авторы выражают признательность к. г.-м. н. Г.С. Анисимовой (ИГАБМ СО РАН), к. г.-м. н. Е.В. Баданиной (СПбГУ), главному геологу КГПП Е.П. Соколову (АО “Якутскгеология”) за консультации и плодотворное обсуждение результатов исследований, а также специалисту РЦ СПбГУ “Геомодель” В.Н. Бочарову за проведение аналитических работ. Статья подготовлена по плану НИР ИГАБМ СО РАН и при поддержке гранта РФФИ № 19-35-90051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анисимова Г.С., Соколов Е.П.* Месторождение Бодороно – новый золоторудный объект Южной Якутии // Руды и металлы. **2014**. № 5. С. 49–57.
- Борисенко А.С.* Изучение солевого состава газово-жидких включений в минералах методом криометрии // Геология и геофизика. **1977**. № 8. С. 16–27.
- Булах А.Г., Кривовичев В.Г.* Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, **1985**. 184 с.
- Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Раздолина Н.В.* Генезис золото-кварцевого месторождения Чармитан (Узбекистан) // Геология и геофизика. **1996**. Т. 38. № 3. С. 238–257.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, **1968**. 367 с.
- Говоров И.Н.* Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, **1977**. 239 с.
- Ермолаев М.М.* Вычисление значений свободных энергий некоторых гипергенных минералов на основе предположения о стационарности химических потенциалов и концентраций главных элементов в водах Мирового океана / Миграция химических элементов при процессах выветривания (по экспериментальным данным). М.: Наука, **1966**. С. 13–65.
- Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Калинин Ю.А., Горячев Н.А., Зинина В.Ю., Житова Л.М.* Физико-химические условия образования минеральных парагенезисов золота и серебра на месторождении Валунистое (Чукотка) // Геология и геофизика. **2019**. Т. 60. № 11. С. 1565–1576.
- Кардашевская В.Н., Анисимова Г.С., Баданина Е.В., Бочаров В.Н., Пономарева Н.И.* Условия образования золоторудного месторождения Бодороно (Саха, Якутия) // ЗРМО. **2020**. Т. 149. № 3. С. 96–110.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, **1971**. 238 с.
- Некрасов И.Я.* Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, **1991**. 302 с.
- Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Госгеолтехиздат, **1961**. 389 с.
- Плотинская О.Ю., Новоселов К.А., Зелтманн Р.* Минералогия благородных металлов в рудах полиметаллического месторождения Биксизак (Южный Урал, Россия) // Геология руд. месторождений. **2020**. Т. 62. № 6. С. 483–502.
- Пономарева Н.И., Гордиенко В.В.* Физико-химические условия образования лепидолита // ЗВМО. **1991**. Ч. 120. Вып. 5. С. 31–39.
- Пономарева Н.И., Кривовичев В.Г.* Минеральные равновесия в гранитных пегматитах на постамагматическом этапе. СПб.: СПбГУ, **2004**. 142 с.
- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф.* Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов мезозойских золоторудных месторождений // Геохимия. **2020**. Т. 65. № 2. С. 123–144.
- Реддер Э.* Флюидные включения в минералах. М.: Мир, **1987**. Т. 1. 558 с.
- Тектоника, геодинамика и металлогения территории Республики Саха (Якутия)* / Под ред. Л.М. Парфенова, М.И. Кузьмина М.: МАИК “Наука/Интерпериодика”, **2001**. 571 с.

Conditions of Sulfide Ore Formation at the Bodorono Deposit (South Yakutia): the Thermodynamic Aspect

V. N. Kardashevskaya^{a, *} and N. I. Ponomareva^b

^aDiamond and Precious Metal Geology Institute, Siberian Branch RAS, Yakutsk, Russia

^bSaint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: kardashevskaya92@mail.ru

An assessment of the redox conditions of gold mineralization at the Bodorono deposit (South Yakutia) has been carried out on the base of calculating methods of chemical thermodynamics. Calculations were performed for each separated mineral association, taking into account the temperatures, pressures and composition of fluid inclusions obtained in the course of thermobar-geochemical researches of quartz.

Keywords: gold-ore deposit, gold-tellur-bismuth mineralization, quartz, fluid inclusions, mineral equilibriums

REFERENCES

- Anisimova G.S., Sokolov E.P. The Bodorono auriferous deposit as a new auriferous location in South Yakutia. *Ores and metals*. N 5. **2014**. P. 49–57 (*in Russian*).
- Bodnar R.J., Vityk M.O. Interpretation of microthermometric data for H₂O–NaCl fluid inclusions. Fluid inclusions in minerals: methods and applications. Pontignano: Siena, **1994**. P. 117–130.
- Borisenko A.S. Study of the salt composition of solutions of gas–liquid inclusions in minerals by cryometric method. *Geol. Geophys.* **1977**. N 8. P. 16–27 (*in Russian*).
- Bortnikov N.S., Razdolina N.V., Prokofiev V.Yu. Origin of the Charmitan gold-quartz deposit (Uzbekistan). *Geol. Ore Deposits*. **1996**. Vol. 38. N 3. P. 208–226 (*in Russian*).
- Bulakh A.G., Krivovichev V.G. Mineral equilibriums calculation. Leningrad: Nedra, **1985**. 184 p. (*in Russian*).
- Ermolaev M.M. Free energy calculation for some minerals on the basis of assumption about stability of chemical potentials and concentrations of main elements in Global Ocean water In: *Chemical elements migration by weathering (experimental data)*. Moscow: Nauka, **1966**. P. 13–65 (*in Russian*).
- Frezotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochem. Explor.* **2012**. Vol. 112. P. 1–20.
- Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, minerals, and equilibria. N.Y.: Harper & Row, 1965.
- Goldfarb R.J., Groves D.I. Orogenic gold: Common or evolving fluid and metal sources through time. *Lithos*. **2015**. Vol. 233. P. 2–26.
- Govorov I.N. Thermodynamics of ion-mineral equilibriums and mineralogy of hydrothermal deposits. Moscow: Nauka, **1977**. 239 p. (*in Russian*).
- Groves D.I., Goldfarb R.J., Gebre-Mariam M., Hagemann S.G., Robert F. Orogenic gold deposit: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types. *Ore Geol. Rev.* **1998**. Vol. 13. P. 7–27.
- Kardashevskaya V.N., Anisimova G.S., Badanina E.V., Bocharov V.N., Ponomareva N.I. The formation conditions of the Bodorono gold deposit. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2020**. Vol. 149. N 3. P. 96–110 (*in Russian*).
- Kullerud G. The FeS–ZnS system, a geological thermometer. *Norsk. Geol. Tidsskr.* **1953**. N 32. P. 61–147.
- Naumov G.B., Ryzhenko B.N., Khodakovskiy I.L. A handbook of thermodynamic quantities. Moscow: Atomizdat, **1971**. 238 p. (*in Russian*).
- Nekrasov I.Ya. Geochemistry, mineralogy, and genesis of gold deposits. Moscow: Nauka, **1991**. 302 p. (*in Russian*).
- Nikolaev V.A., Dolivo-Dobrovolskiy V.V. Fundamentals of the theory of magmatism and metamorphism processes. Moscow: Gosgeoltechizdat, **1961**. 389 p.
- Plotinskaya O.Y., Novoselov K.A., Zeltmann R. Mineralogy of precious metals in ores of the Biksizak polymetallic deposit. *Geol. Ore Deposits*. **2020**. Vol. 62. N 6. P. 483–502.
- Ponomareva N.I., Gordienko V.V. Physical and chemical conditions of lepidolite formation. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1991**. N 5. P. 31–39 (*in Russian*).
- Ponomareva N.I., Krivovichev V.G. Mineral equilibriums in granite pegmatites during the postmagmatic stage. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University, **2004**. 142 p. (*in Russian*).
- Prokofiev V.Y., Naumov V.B., Mironova O.F. Physicochemical parameters and geochemical features of fluids at Mesozoic gold deposits. *Geochem. Int.* **2020**. Vol. 58. N 2. P. 128–150 (*in Russian*).

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *Geol. Surv. Bull.* Washington, **1995**. 462 p.

Roedder E. Fluid inclusions. *Rev. Miner. Miner. Soc. Amer.* **1984**. Vol. 12. 644 p.

Tectonics, geodynamics and metallogeny of the Sakha Republic (Yakutia). Eds. L.M. Parfenov, M.I. Kuz'min. Moscow: MAIK "Nauka/Interperiodica", **2001**. 571 p. (*in Russian*).

Thompson J.F.H., Newberry R.J. Gold deposits related to reduced granitic intrusions. *Rev. Econ. Geol.* **2000**. Vol. 13. P. 377–400.

Vikent'eva O.V., Prokofiev V.Yu., Gamyarin G.N., Goryachev N.A., Bortnikov N.S. Intrusion-related gold-bismuth deposits of North-East Russia: PTX parameters and sources of hydrothermal fluids. *Ore Geol. Rev.* **2018**. Vol. 102. P. 240–259.

Zhuravkova T.V., Palyanova G.A., Kalinin Y.A., Zinina V.Y., Zhitova L.M., Goryachev N.A. Physico-chemical conditions of formation of gold and silver parageneses at the Valunistoe deposit. *Russian Geol. Geophys.* **2019**. Vol. 60. N 11. P. 1247–1256 (*in Russian*).