УДК 550.426:553.2

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТАДИЙ ОТЛОЖЕНИЯ ЗОЛОТА ЛУГОКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

Гаськова Ольга Лукинична<sup>1,2</sup>,

gaskova@igm.nsc.ru

Редин Юрий Олегович<sup>1</sup>,

redin@igm.nsc.ru

Неволько Петр Александрович<sup>1,2</sup>,

nevolko@igm.nsc.ru

## Колпакова Марина Николаевна<sup>1,3</sup>,

marina.kolpakova@gmail.com

### Наймушина Ольга Сергеевна<sup>1</sup>,

olgnaim@mail.ru

- <sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Коптюга, 3.
- <sup>2</sup> Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2.
- <sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Лугоканское золоторудное месторождение длительное время изучалось многими исследователями. С учетом продолжающихся в Восточном Забайкалье поисково-разведочных работ в настоящее время востребованы современные данные по минералогогеохимическим особенностям руд, химическому составу самородного золота, сульфидных минералов и физико-химическим условиям их образования. Все эти обстоятельства определяют актуальность настоящего исследования.

**Целью** является построение физико-химической модели формирования продуктивных высокотемпературных ассоциаций зонального оруденения Лугоканского месторождения рудного золота. Поскольку ранее методами термобарометрии были изучены флюидные включения в образцах кварца, ассоциирующих с минералами разных парагенетических ассоциаций, они послужили основой для создания количественной модели.

**Методы.** С помощью пакета программ «HCh» (Шваров, 2008; Shvarov, 2015) было проведено термодинамическое моделирование устойчивости рудных ассоциаций при экспериментально определенных параметрах (T-P, состав газовой и солевой фаз) и выяснены возможные концентрации металлов и серы в рудогенерирующем флюиде, а также формы переноса элементов (комплексы) при эволюции системы со снижением температуры и солености флюидов. Использовалась термодинамическая база данных UNITHERM, дополненная константами для ряда минералов, в частности для теннантита и тетраэдрита. Граничные условия для моделирования определены на основании результатов изучения флюидных включений.

Результаты. Модельные флюиды представляют собой сложные восстановленные многокомпонентные системы, транспортирующие широкий круг сидерофильных (Fe, Au, Mo), халькофильных (S, As, Cu, Pb, Zn) и литофильных элементов (Na, Cl, Al, Si и др.). Высокотемпературные флюиды при 500 °C, малосульфидные в предположении равновесия с молибденитом, шеелитом и кварцем, способны концентрировать до 4·10<sup>-5</sup> моль/кг H₂O золота (8 г/т флюида). Это определяет их потенциальную золотоносность и со снижением температуры отложение золота на Au-As-Cu этапе (400 °C). Этот продуктивный этап характеризуют слабокислые, восстановленные и высокосульфидные растворы. Модельные расчеты свидетельствуют о высоких концентрациях в них Fe, As, Cu, что в свою очередь приводит к формированию среднетемпературных ассоциаций галенит, теннантит-тетраэдрит (300 °C). При понижении температуры до 200 °C и росте окислительного потенциала флюиды сбрасывали золото вместе с висмут-содержащими минералами, однако требуется следующий этап уточнения модели после согласования термодинамических данных для сложных минералов Bi, Te, Pb и Sb.

**Выводы.** Согласно результатам моделирования, флюиды высокотемпературного этапа Au-As-Cu являются слабокислыми, восстановленными и высокосульфидными. Характерно присутствие металлов, серы и мышьяка в низших степенях окисления, что является непременным условием их высокой миграционной способности. Содержание золота в растворе в виде AuHS<sup>o</sup> и Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> находится на уровне 10<sup>-6</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O. Охлаждение флюидов этого этапа приводит к отложению теннантита и тетраэдрита вместе с галенитом, при этом они остаются слабокислыми, менее сульфидными, по отношению к золоту этот этап низкопродуктивный. Предполагается, что появление самородного золота на следующем этапе Au-Pb-Bi при 200 °C происходит при реакционном взаимодействии растворов с ранее отложенными Au-содержащими ассоциациями, поскольку сами они не способны привнести в область рудоотложения значимые количества золота (содержат около 10<sup>-9</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O).

#### Ключевые слова:

Лугоканское месторождение, золото, термобарогеохимические параметры, физико-химическое моделирование, программный комплекс HCh.

## Введение

По данным исследования флюидных включений в минералах золоторудных месторождений к настоящему времени опубликован обширный материал как о составе и параметрах минералообразующих флюидов [1, 2], так и по оценкам возраста рудообразующих процессов. Однако данных по конкретным месторождениям не только мира, но и России все же недостаточно. Конечно, здесь нельзя не назвать работы [3-6], в которых предлагаются физико-химические модели образования золоторудных месторождений. В работе [7] приведен сравнительный анализ состава флюида и степени окисленности его газовых компонентов CO<sub>2</sub>/(CO<sub>2</sub>+CO+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>) при формировании золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород, родингитов и лиственитов в Карабашском массиве. Установлено, что мольная доля углекислоты во флюиде (Х<sub>02</sub>) возрастает от экстремально низких значений при формировании родингитов с медистым золотом (<0,007) до высоких значений при лиственитизации (0,137).

Целью данной работы является построение физико-химической модели формирования продуктивных высокотемпературных ассоциаций зонального оруденения Лугоканского месторождения рудного золота. Для этого имеются данные, полученные методами термобарометрии (табл. 1), т. е. изучены флюидные включения в образцах кварца, ассоциирующих с минералами разных парагенезисов [8]. На основании этих данных рассчитаны Eh-pH высокотемпературных флюидов, концентрации золота и сопутствующих металлов. Решалась обратная задача – с помощью термодинамического моделирования восстановить параметры флюидов, приведших при эволюции к отложению золота.

Лугоканский рудный узел расположен в одном из старейших золоторудных районов Сибири – юго-восточном Забайкалье. Он включает в себя несколько месторождений (Лугоканское, Серебряное, Солонеченское) и ряд более мелких рудопроявлений. Лугоканское месторождение известно давно и длительное время изучалось многими исследователями [9, 10]. С учетом продолжающихся в Восточном Забайкалье поисково-разведочных работ в настоящее время востребованы современные данные по минералого-геохимическим особенностям руд, химическому составу самородного золота, сульфидных минералов, по их изотопному составу и физико-химическим условиям образования. Все эти обстоятельства определяют актуальность настоящего исследования.

Рудовмещающая толща Лугоканского рудного узла представлена быстринской свитой нижнего кембрия (преимущественно карбонатными породами, известняками, реже доломитами с прослоями и линзами углистых, слюдистых сланцев), прорвана верхнеюрскими интрузивными телами гранодиорит-порфиров шахтаминского комплекса (ильменитовая серия). Рудная минерализация наложена главным образом на скарны (гранатовые, пироксен-гранатовые, флогопитовые), а также приурочена к зонам дробления и брекчирования в известняках. Породы, вмещающие коллизионные гранодиорит-порфировые массивы, служили наиболее благоприятным субстратом для рудопродуцирующих золотоносных флюидов [10]. Общая последовательность рудообразования включает в себя следующие минеральные ассоциации (от ранних к поздним): магнетитовую - кварц-шеелит-молибденитовую – золото-пирит-халькопирит-арсенопиритовую - золото-полиметаллическую - золото-висмутовую - золото-серебряную - сурьмянортутную. Основными продуктивными ассоциациями являются золото-пирит-халькопирит-арсенопиритовая и золото-свинцово-висмутовая (сульфосоли). Геохимический профиль (Au, Ag, Te, Bi, Pb, Cu, Sb), минеральный состав, условия локализации руд и температуры образования позволяют отнести последнюю минерализацию Лугоканского месторождения к эпитермальному типу оруденения [11].

В табл. 1 приведены все минеральные парагенезисы, вплоть до отложения висмутовых минералов (Au-Pb-Bi-Sb парагенезис), которые более подробно будут обсуждаться в следующих работах при согласовании соответствующих термодинамических данных. Ранее один из авторов уже принимал участие в создании модели формирования Au-Sb месторождений [4] с использованием другой известной программы Chiller [12, 13]. Чтобы количественно обозначить начальную стадию концентрирования золота во флюидах Лугоканского месторождения, мы рассчитали его содержание при 500 °C и 1000 бар, исходя из известного состава парагенезисов этой стадии.

#### Методы исследования

Минеральный состав, текстурные, структурные особенности, взаимоотношение минеральных индивидов изучались под оптическим микроскопом в отраженном и проходящем свете. Химический состав сульфидов и самородного золота анализировался в полированных шашках микрорентгеноспектральным методом на приборе JEOL JXA-8100, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе JSM-6510, снабженном энергодисперсионным спектрометром (EDS) фирмы OXFORD. Флюидные включения были изучены в прозрачно-полированных пластинках методами крио-термометрии и Рамановской спектроскопии. Крио-термометрические исследования выполнялись в микротермокамере THMSG-600 фирмы Linkam. Состав газовой фазы изучен методом Рамановской спектроскопии (спектрометр Ramanor U-1000 и детектор Horiba DU420E-OE-323 фирмы Jobin Yvon, лазер Millennia Pro фирмы Spectra-Physics; Confocal Raman Microscope alpha 300R фирмы WITec) [14].

С помощью пакета программ «HCh» [15, 16], алгоритм которого основан на принципе миними-

Параметры Parameters	Стадия, жильные минералы, газы Stages, vein minerals, gases	Минеральные парагенезисы Mineral parageneses
<ol> <li>Существенно газовые флюидные включения (ФВ), P 900-1500 бар.</li> <li>Mainly gaseous fluid inclusions (FI), P 900-1500 bar.</li> <li>Двухфазные ФВ, 3003-90 °С, 16-22,6 масс. % NaCl экв.</li> <li>Two-phase FI, 300-390 °С, 16-22,6 wt. % NaCl eqv.</li> <li>Многофазные ФВ 290-380 °С, 38-44 масс. % NaCl экв.</li> <li>Multiphase FI, 290-380 °С, 38-44 wt. % NaCl eqv.</li> </ol>	Au-As-Cu 1, 2. Кварц/Quartz, CO <sub>2</sub> ±N <sub>2</sub> 3. Кварц/Quartz, N <sub>2</sub> ±CO <sub>2</sub>	Арсенопирит, халькопирит, пирит, реже пирро- тин, самородное золото Arsenopyrite, chalcopyrite, pyrite, less often pyrrhotite, native gold
<ol> <li>Существенно газовые, Р 650–750 бар.</li> <li>Маinly gaseous fluid inclusions, Р 650–750 bar.</li> <li>Двухфазные ФВ 225–290 °С, 11,7–21,5 масс. % NaCl экв.</li> <li>Two-phase FI, 225–290 °С, 11,7–21,5 wt. % NaCl еqv.</li> <li>Многофазные ФВ 250–270 °С, 35–37 масс. % NaCl экв.</li> <li>Multiphase FI, 250–270 °С, 35–38 wt. % NaCl eqv.</li> </ol>	Au-Pb-Zn 1, 2. Кварц Quartz, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O 3. Кварц/Quartz, H <sub>2</sub> O	Галенит, реже сфалерит, тетраэдрит, теннантит, самородное золото Galena, less often sphalerite, tetrahedrite, tennantite, native gold
1. Двухфазные ФВ 170−220 °С, 6,4−11,7 масс. % NaCl экв. Two-phase Fl, 170−220 °С, 6,4 −11,7 wt. % NaCl eqv.	Au-Pb-Bi-Sb 1. Кварц, H <sub>2</sub> O Найден кальцит 1. Quartz, H <sub>2</sub> O. Calcite was found	Гиссенит/Geissenite (Pb – 55 %, Bi – 21 %, Sb – 8 %, S –15 %), козалит/cozalite (Pb5Bi2S5), ашамальмит/ashamalmite (Pb – 52 %, Bi – 22 %, Sb – 10 %, Cu – 1 %, S – 15 %), наффилдит/naf- fildite (Pb – 39 %, Bi – 34 %, Sb – 8 %, Cu – 3 %, S – 16 %), висмутин/bismuthinite, тетрадимит/ tetradimite Bi2Te2S, самородное золото/native gold

 Таблица
 1. Результаты термобарометрических исследований кварца Лугоканского месторождения и минеральные ассоциации

 Table
 1.
 Results of thermobarometric studies of quartz from the Lugokanskoe deposit and mineral associations

зации свободной энергии Гиббса системы, было проведено термодинамическое моделирование устойчивости рудных ассоциаций при экспериментально определенных параметрах, выяснены возможные концентрации металлов и серы в рудогенерирующем флюиде, а также формы переноса элементов (комплексы) при эволюции системы со снижением температуры и солености флюидов. Использовалась термодинамическая база данных UNITHERM, дополненная для ряда минералов. В частности, это теннантит и тетраэдрит по данным [17]. Их формулы выглядят следующим образом: Fe-тетраэдрит Cu<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, Zn-тетраэдрит  $Cu_{10}Zn_2Sb_4S_{13}$ ; Fe-теннантит  $Cu_{10}Fe_2As_4S_{13}$  и Zn-теннантит Cu<sub>10</sub>Zn<sub>2</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. Рассчитывались равновесия в многокомпонентной гетерогенной системе H-O-Au-Ag-Na-Cl-Fe-Cu-Zn-Pb-S-As-Sb-Te-Bi. По формам переноса золота и серебра опубликована монография, в которой дан исчерпывающий обзор современных данных [18]. Для системы Au-Pb-Bi-Te-S данные взяты из монографии И.Я. Некрасова [19], причем только для одной из температур, для которой велся расчет (200 °С). По этой причине результаты расчетов мы считаем только прикидочными (отсутствует полный набор необходимых параметров для точного расчета функциональной зависимости свободной энергии образования от Р-Т в каждой точке). Это касается свободных энергий образования козалита Pb<sub>5</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и гиссенита  $Pb_8Bi_6S_{17}$ ; висмутин  $Bi_2S_3$  в базе данных UNITHERM присутствовал, как и формы нахождения висмута в растворе. Коэффициенты активности рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля в третьем приближении, а для высокоминерализованных растворов по уравнению (1) из [20]:

$$lg \gamma_{i} = -\frac{Az_{i}^{2}\sqrt{I}}{1+Ba_{i}^{\circ}\sqrt{I}} - lg(1+0,018m^{*}) + [\omega_{i}b_{\text{NaCl}} + b_{\text{Na^{+}Cl^{-}}} - 0,19(|z_{i}|-1)]I,$$
(1)

где  $\gamma_i$  – моляльный коэффициент активности,  $m^*$  – сумма моляльных концентраций  $\Sigma mi_i \omega_i$  – параметр Борна,  $b_{\text{NaCl}}$  – параметр сольватации, для NaCl равный 0,064. Первый терм уравнения (1) включает параметры Дебая-Хюккеля A, B, å, заряд частицы z, ионную силу I.

## Результаты

Содержание золота в модельном флюиде 20 масс. % NaCl, равновесном с молибденитом MoS<sub>2</sub>, шеелитом CaMoO<sub>4</sub> и кварцем при 500 °C и 1000 атм., составляет  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/кг H<sub>2</sub>O в виде комплексов AuOH<sup>0</sup> и AuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> (pH~6). На основании этих цифр мы судили о том, сколько может выщелочить магматогенный флюид, генерированный на стадии позднеюрского этапа коллизионного орогенеза [10].

Этап Au-As-Cu. Расчеты равновесий показали, что при температуре 400 °С, давлении 1000 атм и солевом составе 20 масс. % NaCl флюиды были слабокислыми (pH 5,2–5,5), восстановленными (Eh –0,67±0,01В), что соответствует концентрации водорода в растворе  $\log H_{2pp} -2,6\pm0,1$  моль/кг  $H_2O$ . Небольшие вариации Eh-pH (табл. 2) обусловлены появлением, дополнительно к арсенопириту и халькопириту, пирита и пирротина, согласно минералогическим данным (табл. 1). Для понимания ситуации в целом можно сказать, что окислительно-восстановительные условия ( $\log H_{2pp}$ ) близко соответствуют буферу пирит-пирротин-магнетит (2):

$$2\text{FeS}+2/3\text{O}_2=\text{FeS}_2+1/3 \text{Fe}_3\text{O}_4.$$
 (2)

Согласно [21], граница между средне- и высоко сульфидными ассоциациями определяется в частности реакцией (3). В рассматриваемых Лугоканских рудах на ранних стадиях также присутствуют халькопирит, борнит и пирит (табл. 1): 50

$$CuFeS_2 + S_2 = Cu_5FeS_4 + 4FeS_2, \qquad (3)$$

поэтому они могут быть отнесены к системам подобного типа. Появление пирротина позволяет нам судить о режиме серы в рассматриваемых условиях, согласно реакции (4):

$$FeS+H_2S+0, 5O_2=FeS_2+H_2O.$$
 (4)

- Таблица 2. Параметры модельных флюидов, равновесные ассоциации, общие концентрации элементов и главные формы переноса при 400 °C и 1000 атм
- Parameters of model fluids, equilibrium associations, Table 2. total element concentrations and their principal species in solution at 400 °C and 1000 atm

NaCl конц., Газовая фаза wt. % NaCl eqv., Gas phase	Eh <sub>расч</sub> , pH <sub>расч</sub> , Eh <sub>calc</sub> , pH <sub>calc</sub> ,	Ассоциация Association	Концентрации, моль/кг H <sub>2</sub> O Concentration mol/kg H <sub>2</sub> O	Главные формы переноса Main species in solution
20 масс. % (wt. %) NaCl еqv. N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	−0,66 B 5,2	Au <sub>mer (native)</sub> FeAsS Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> CuFeS <sub>2</sub>	Au 1,46E-07 (0,03 ppm) As 0,021 Fe 0,024 Cu 1,8E-3 S 0,03	АиHS, Au(HS) <sub>2</sub> <sup>-</sup> H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> и Др. формы As(III) FeOHCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> , т. е./i. е. Fe(II) CuCl <sub>3</sub> <sup>-2</sup> , CuHS <sup>o</sup> H <sub>2</sub> S
То же The same	−0,65 B 5,3	Au <sub>Mer (native)</sub> FeAsS CuFeS <sub>2</sub> ; FeS <sub>2</sub>	Au 6,85E-07; As 0,015 Fe 0,039; Cu 1,5E-4 S 0,06	To же The same
То же The same	−0,69 B 5,5	Au <sub>Mer. (native)</sub> FeAsS; CuFeS <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub> ; FeS <sub>1-x</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Au 6,2E-07 (0,1 ppm); As 0,009 Fe 0,048; Cu 8,7E-5 S 0,05	То же The same

Расчетная концентрация Н<sub>2</sub>S в присутствии пирротина в рудообразующих флюидах Лугоканского месторождения составляет 0,05-0,03 моль/кг H<sub>2</sub>O. Такие высокие концентрации сероводорода обеспечивают перенос золота в виде комплексов AuHS<sup>0</sup> и  $Au(HS)_2^-$  и осаждение его в случае, когда концентрации превышают значение 6,8·10<sup>-7</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O (табл. 2). Надо сказать, что это вполне обычные концентрации золота в высокотемпературных хлоридных флюидах с высокой мольной долей СО<sub>2</sub>, что подтверждено расчетами и экспериментами других авторов [6]. На рис. 1 отображены вариации концентраций золота в растворе при смене состава высокотемпературных сульфидных ассоциаций. В равновесии с арсенопирит-содержащими парагенезисами (продуктивная стадия) флюид, в котором наблюдается равновесие CO<sub>2(газ)</sub> CO<sub>2(гэр)</sub>,

имеет более низкий рН в силу протекающей реакции (5):

$$CO_{2(p-p)} + H_2O = HCO_3^- + H^+.$$
 (5)

Как оказалось, именно в этих растворах концентрации золота меньше 10<sup>-6</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O, главной формой его миграции являются комплексы AuHS<sup>o</sup> и Au(HS)<sub>2</sub>. Верхняя линия на рис. 1 – это концентрация в растворах серы общей, она практически не изменяется. При этом можно видеть, как при гипотетическом повышении рН растет концентрация диссоциированной формы Н<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>S=HS<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>) и вслед за ней увеличивается активность золота в растворе. В модельных расчетах предполагалось, что возможными причинами роста рН могут быть декомпрессия и улетучивание CO<sub>2(газ)</sub> (Po-Py-Mt) или даже равновесие флюида с CaCO<sub>3</sub> (самые правые точки на графике). В этом случае содержания золота достигали бы 1,7·10<sup>-5</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O (3,2 ppm).

Обращают на себя внимание высокие концентрации мышьяка и железа, причем в степенях окисления (III) и (II) соответственно. Основным комплексом железа во флюидах с СО<sub>2(газ)</sub> является FeOHCl<sub>2</sub>, активность которого может резко падать при повышении рН, несмотря на некоторый рост гидроксо- и гидросульфидных комплексов Fe(II). Модельные расчеты показали, что сброс давления при 400 °C до 600 атм. приводит к улетучиванию газообразного азота, остается либо только СО<sub>2(газ)</sub>, либо в случае присутствия пирротина, маркирующего самые восстановительные условия, в газовой фазе появляется CH<sub>4(газ)</sub>. При сбросе давления до 500 атм. этот процесс продолжается в указанной тенденции, за счет снижения рН становятся неустойчивыми арсенопирит и пирит (растут концентрации As, Fe и Au). Поэтому полагаем, что первой стадии действительно соответствуют параметры. определенные по ГЖВ, т. е. 400 °С и давление около 1000 атм. Растворы, содержащие высокие концентрации As, Fe, Cu при снижении температуры должны приводить к образованию сульфосолей.

Этап Au-Pb-Zn типичный для гидротермальных месторождений, однако очень сложный этап существования многокомпонентных флюидов, предполагающих образование теннантита и тетраэдрита. Обобщенная формула этих минералов может быть записана следующим образом (Cu,Ag)<sub>10</sub>(Fe,Zn)<sub>2</sub>(Sb,As)<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, что сразу указывает на значительные трудности в получении термодинамических данных этих фаз (твердых растворов) и, следовательно, интерпретацию условий их образования. В рассматриваемой системе при снижении температуры возможно протекание следующей характерной реакции образования теннантита (6) вместо высокотемпературной ассоциации халькопирит-арсенопирит-пирит:

 $10CuFeS_2 + 4FeAsS + FeS_2 = Cu_{10}Fe_2As_4S_{13} + 13FeS.$  (6)

По данным [17] это инвариантная изобарическая точка. В случае присутствия СО<sub>2</sub>, возможно протекание реакции (7) с образованием теннантита и сидерита, константа которой зависит от летучестей трех газов:



**Рис. 1.** Вариации концентраций золота (правая шкала) и других элементов в гетерогенном флюиде, содержащем в газовой фазе CO<sub>2(газ)</sub> и N<sub>2(газ</sub>) при 400 °C и давлении 1000 атм. Обозначения: Asp – арсенопирит, Bor – борнит, Cp – халькопирит, Ру – пирит, Po – пирротин, Mt – магнетит, Cal – кальцит. Две правые ассоциации модельные, т. е. в гомогенном флюиде нет CO<sub>2(газ)</sub>

**Fig. 1.** Variation of gold concentrations (right scale) and other elements in a heterogeneous fluid containing  $CO_{2(gas)}$  and  $N_{2(gas)}$  at 400 °C and pressure of 1000 atm. Abbreviation: Asp – arsenopyrite, Bor – bornite, Cp – chalcopyrite, Py – pyrite, Po – pyrnotite, Mt – magnetite, Cal – calcite. Two right associations are model, i. e. there is no  $CO_{2(gas)}$  in a homogeneous fluid

$$10CuFeS_{2}+4FeAsS+4CO_{2}+8O_{2}=$$
  
=Cu<sub>10</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>+4FeCO<sub>3</sub>+11/2S<sub>2</sub>. (7)

Поэтому мы рассмотрели равновесия без сидерита и с сидеритом, с учетом того, что рудная минерализация приурочена к зонам дробления и брекчирования в известняках. Протеканию реакции (7) должно способствовать понижение парциального давления серы, т. е.  $f_{s2}$ , атм., по сравнению с халькопирит-арсенопиритовым парагенезисом.

Расчеты равновесий показали, что при температуре 300 °C, давлении 600 атм и солевом составе 15 масс. % NaCl экв. флюиды оставались слабокислыми (pH 4,9-5,1), восстановленными (Eh -0,5 B), что соответствует концентрации водорода в растворе  $\log H_{2(p \cdot p)}$  -3,9 моль/кг  $H_2O$ . Очевидно, что концентрация водорода во флюиде, определяющем равновесие ассоциации галенита, сульфосолей и других минералов из табл. 3, оказалась на 1,5 порядка ниже, а концентрация серы ниже более чем на порядок по сравнению с высокотемпературной ассоциацией. При этом концентрация золота остается на прежнем уровне  $1.4 \cdot 10^{-7}$  моль/кг H<sub>2</sub>O, поскольку даже этого количества сульфидной серы достаточно, чтобы обеспечить его перенос в виде гидросульфидных комплексов и отложение в виде самородного металла. Отметим, что вариант расчетов, включающий присутствие сидерита при одних и тех же P-T параметрах (300 °C, 600 атм), практически ничего кардинально не меняет, но понижение моляльности H<sub>2</sub>S (log H<sub>2</sub>S -2,14 и -2,71 соответственно) приводит к незначительному понижению концентраций золота с 1,4.10-7 до  $3\cdot10^{-8}$  моль/ кг H<sub>2</sub>O. Как сказано выше, эта вторая стадия не относится к основными продуктивным, что и подтверждают ровные концентрации золота в растворе.

Таблица 3. Параметры модельных флюидов, равновесные ассоциации, общие концентрации элементов и главные формы их переноса при 300°С и 600 атм

**Table 3.**Parameters of model fluids, equilibrium associations,<br/>total element concentrations and their principal spe-<br/>cies in solution at 300 °C and 600 atm

T°C; P, атм, NaCl экв. %, Газовая фаза wt. % NaCl eqv., Gas phase	Eh <sub>pacч.</sub> , pH <sub>pacч.</sub> (calculated)	Ассоциация Association	Концентра- ции, моль/кг H <sub>2</sub> O Concentra- tion mol/kg H <sub>2</sub> O	Главные фор- мы переноса Main species in solution
15 Macc. % CO <sub>2</sub> 15 wt. % NaCl eqv., Gas phase CO <sub>2</sub>	-0,48 B 4,88	Au <sub>mer</sub> , FeS <sub>2</sub> PbS, ZnS, Cu <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> Cu <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub> Cu <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Au 1,39E-07; Ag 9,9E-5 As 8,4E-14; Sb 8,3E-8 Fe 0,0036; Cu 2,1E-7; Pb 6,39E-5; Zn 4,5E-3 S 0,007	$\begin{array}{l} AgCl_{2^-}, AgCl_{3^{2^-}}, \\ AlCl_{4}3^- AuHS, \\ Au(HS)_{2^-} \\ FeOHCl_{2^-}, \\ \tau. e./i. e. Fe(II) \\ CuCl_{3^{-2}}, CuHS \\ PbCl_{3^-}, PbCl_{4^{2^-}}, \\ H_2S; HSb_2S_{4^{2^-}} \end{array}$
То же The same	−0,50 B 5,10	Au <sub>Mer</sub> , FeCO <sub>3</sub> PbS, ZnS, Cu <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> Cu <sub>10</sub> Zn <sub>2</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub> Cu <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Au 3,0E-08; Ag 1,1E-4 As 7,2E-13; Sb 6 E-8 Fe 0,009; Cu 1,5E-7; Pb 6,39E-5; Zn 4,5E-3 S 0,002	$\begin{array}{c} AgCl_2^-, AgCl_3^{2-}, \\ AlCl_4^{3-} AuHS, \\ Au(HS)_2^- \\ FeOHCl_2^-, T. e. \\ Fe(II) CuCl_2^-, \\ CuCl_3^{-2}, CuHS \\ PbCl_3, PbCl_4^{2-}; \\ ZnCl^+, ZnCl_2^{0-} \\ H_2S; HSb_2S_4^{2-} \end{array}$

Относительно других металлов нужно сказать, что во флюидах, равновесных с теннантитом и тетраэдритом, присутствуют низкие концентрации As, Sb и даже Cu (2·10<sup>-7</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O) и умеренные Pb (6,4·10<sup>-5</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O). При солености 15 масс. % NaCl экв. Ag, Cu, Pb находятся в виде хлорокомплексов, золото – в виде гидросульфидных комплексов, а сурьма как  $HSb_2S_4^{2-}$ . При этом рудогенные флюиды отличаются высокими концентрациями Zn и Fe ( $\geq 10^{-3}$  моль/кг H<sub>2</sub>O). Для Fe(II) определяющим является гидроксохлоридный комплекс FeOHCl<sub>2</sub>.

Решающую роль на этом этапе для объяснения поведения золота могло бы играть окисление серы до  $SO_4^{2-}$  и разрушение гидросульфидных комплексов Au. Реакция (8) может быть записана следующим образом, причем очевидно, что этот процесс будет сопровождаться подкислением растворов:

 $2Au(HS)_{2}^{-}+H_{2}O+7,5O_{2}=2Au+4SO_{4}^{2-}+6H^{+}.$  (8)

Нами рассчитаны окислительно-восстановительные условия, соответствующие устойчивости буфера пирит-гематит (9):

$$2 \text{FeS}_2 + 4 \text{H}_2 \text{O} = \overline{\text{Fe}}_2 \text{O}_3 + 4 \text{H}_2 \text{S} + 0,5 \text{O}_{2(\text{ras})}.$$
 (9)

Действительно, pH раствора стал равен 3,8, в растворе преобладает  $SO_4^{2-}$ , но содержание золота во флюиде осталось таким же, просто теперь преобладает комплекс  $AuCl_3^{2-}$  вместо  $Au(HS)_2^{2-}$ .

Этап Au-Pb-Bi-Sb, соответствующий условиям равновесия висмутовых минералов (висмутин, гиссенит, козалит и др.) и Au<sub>мет</sub> при 200 °C, давлении насыщенного пара воды и солевом составе 5 масс. % NaCl, предполагает содержание золота в растворе от 5,7·10<sup>-10</sup> до 1,7·10<sup>-9</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O. Эти два значения соответствуют ассоциациям без/в присутствии кальцита, согласно данным табл. 1. При этом pH изменяется от 5,4 до 7,4, концентрация водорода в растворе соответствует значениям logH<sub>2(p-p)</sub> -6,0 и -5,3 моль/кг H<sub>2</sub>O. Репером окислительно-восстановительных свойств флюида может стать равновесие H<sub>2</sub>S/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, т. е. они уже слабо восстановленные. В слабокислых растворах золото находится в основном в виде AuOH<sup>0</sup>, а при pH 7,4 в виде Au(HS)<sub>2</sub>. Флюиды этого этапа характеризуются низкими концентрациями всех металлов - Pb, Ag, Bi, причем первые два могут быть найдены в ассоциациях и в виде самородных согласно термодинамическим расчетам. Резкое падение концентраций золота во флюиде позволяет подтвердить, что эта стадия не без основания относится к одной из продуктивных. На рис. 2 показаны интересные взаимоотношения минералов этой стадии с видимым золотом. Нельзя забывать, что руды Лугоканского рудного узла образованы вследствие многостадийного поступления рудообразующих растворов с выделением разновременных минеральных парагенезисов. Различия в интенсивности проявления разных минеральных ассоциаций на месторождениях пока проинтерпретированы недостаточно.

На рис. З продемонстрированы изменения содержаний золота во флюидах на разных стадиях его осаждения и рассчитано количество, которое способно отложиться из каждой тонны. При условии, что при 500 °C флюид был в равновесии с малосульфидной ассоциацией молибденит-шеелит (±магнетит), при снижении температуры возможно осаждение 8 г золота из каждой тонны флюида, значительно меньше осаждается в условиях, соответствующих устойчивости галенита и сульфосолей (0,1 г/т). При понижении температуры до 200 °С флюиды сбрасывают золото вместе с висмутсодержащими минералам. Однако рудогенерирующий потенциал этой стадии не так высок, поскольку при отсутствии дополнительных источников золота (смешение флюидов, выщелачивание из вмещающих пород и ранних Аи-содержащих минералов) основное золото ушло на этапе, который выше обозначен как Au-As-Cu. Глядя на изменение формы кривых, отображающих вариации концентраций Au,  $H_2$  и S в растворе по мере снижения температуры (сплошные линии), нужно сказать, что они когерентны, при том что рН раствора влияет на  $\operatorname{Au}_{\scriptscriptstyle(D^{\circ}D)}$  не так выраженно. Тем не менее роль карбонатов должна быть рассмотрена в дальнейшем более детально (сидерита на ранних стадиях и кальцита на поздних), поскольку их присутствие изменяет ситуацию в системе вода/порода, как было показано выше.



**Рис. 2.** Характерное взаимоотношение висмут-содержащих минералов в рудах низкотемпературного этапа (снято в отраженных электронах). Обозначения: Au – самородное золото; Bis – висмутин; Cos – козалит, Tmt – тетрадимит

**Fig. 2.** Characteristic relationship between bismuth-containing minerals in the low temperature stage ores (captured in reflected electrons). Abbreviation: Au – native gold; Bis – Bismuthinite; Cos – cozalite; Tmt – tetradimite

## Выводы

Результаты исследований состава газово-жидких включений в кварце руд Лугоканского месторождения золота и термодинамическое моделиро-



Рис. 3. Вариации концентраций золота (правая шкала), серы и Н<sub>2(р-p)</sub> при снижении температуры и смене парагенезисов сульфидных минералов. Обозначения: Мо − молибденит, Sheel − шеелит, Gal − галенит, Tenn − теннантит, Tetr − тетраэдрит, Bis − висмутин, Geiss − гиссенит, Coz − козалит. Остальные минералы расшифрованы в подписи к рис. 1

**Fig. 3.** Variation of gold concentrations (right scale), sulfur and  $H_{2(aq)}$  via decreasing in temperature and changing of sulphide minerals paragenesis. Abbreviations: Mo -molibdenite, Sheel – sheelite, Gal – galena, Tenn – tennantite, Tetr – tetrahedrite, Bis – bismuthinite; Geiss – geissenite, Coz – cozalite. The remaining minerals are deciphered in Fig. 1

вание процесса рудообразования позволяют сделать следующие выводы:

- Равновесный с ассоциацией молибденит, шеелит и кварц модельный флюид с соленостью 20 масс. % NaCl, насыщенный H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> при 500 °C, может содержать 4·10<sup>-5</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O золота (до 8 г/т флюида). Такие условия определяют потенциальную золотоносность «предрудного» флюида, золото присутствует в виде комплексов AuOH<sup>0</sup> и AuCl<sup>3-</sup><sub>4</sub> (pH ~6).
- Флюиды главного продуктивного этапа Au-As-Cu являются слабокислыми за счет равновесия CO<sub>2(газ)</sub>↔CO<sub>2(р-р)</sub>, восстановленными и высокосульфидными. Характерно присутствие S, Fe, As и Cu в низших степенях окисления, что является непременным условием их высокой миграционной способности. Содержание золота в растворе в виде гидросульфидных комплексов находится на уровне лишь 10<sup>-6</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O. Предполагается дополнительный источник сероводорода в растворе.
- Охлаждение флюидов первого этапа приводит к отложению теннантита и тетраэдрита вместе с галенитом, при этом они остаются слабокислыми, но менее сульфидными (концентрация серы пада-

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. Физико-химические параметры формирования гидротермальных месторождений по данным исследований флюидных включений. П. Месторождения золота, серебра, свинца и цинка // Геохимия. – 2014. – № 6. – С. 483–506. ет на порядок). Во флюидах Au-Pb-Zn этапа содержание золота уменьшается лишь на 0,7 лог. ед. (в молях), что позволяет оценить его продуктивность как 0,1 г Au из каждой тонны раствора. Во флюидах второго этапа контрастно низкие содержания As, Cu, а вот Pb, Zn и S довольно высокие: 6,4·10<sup>-5</sup>, 4,5·10<sup>-3</sup> и 2·10<sup>-3</sup> моль/кг соответственно, что определяет их геохимическую специфику.

4. Концентрации золота на этапе Au-Pb-Bi-Sb очень низкие, т. е. около 10<sup>-9</sup> моль/кг H<sub>2</sub>O, основное золото израсходовано ранее. Как сказано выше, необходимо рассмотреть альтернативу дополнительного источника золота, а не только путь охлаждения исходного флюида, чтобы отнести эту стадию к основной продуктивной (реакционное взаимодействие поздних металлоносных, близнейтральных гидротермальных растворов с ранее отложенными рудами или вмещающими породами). Более того, требуется согласование термодинамических данных для системы с Bi-Pb-Te-Sb и выполнение следующего этапа моделирования.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГМ СО РАН, проект № 0330-2016-0001 (прогнозно-металлогенические исследования) и при поддержке гранта РФФИ № 16-35-00253.

- Прокофьев В.Ю., Наумов В.Б., Миронова О.Ф. Физико-химические параметры и геохимические особенности флюидов докембрийских золоторудных месторождений // Геохимия. 2017. № 12. С. 1069–1087.
- 3. Physicochemical models of formation of gold silver mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia) / T.V. Zhura-

vkova, G.A. Palyanova, K.V. Chudnenko, R.G. Kravtsova, I.R. Prokopyev, A.S. Makshakov, A.S. Borisenko // Ore Geology Review. – 2017. – V. 91. – P. 1–20.

- Компьютерное термодинамическое моделирование переноса и отложения сурьмы и золота при формировании Au-Sb месторождений / А.А. Оболенский, Л.В. Гущина, А.С. Борисенко, А.А. Боровиков, П.А. Неволько // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 11. – С. 1227–1245.
- Шварцев С.Л., Дутова Е.М. Гидрогеохимия и мобилизация золота в зоне гипергенеза (Кузнецкий Алатау, Россия) // Геология рудных месторождений. 2001. Т. 43. № 3. С. 252–261.
- Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Кузъмина Т.В. Золото и флюидный режим лиственитизации // Литосфера. – 2009. – № 5. – С. 85–90.
- Мурзин В.В., Шанина С.Н. Физико-химические условия формирования золотосодержащих магнетит-хлорит-карбонатных пород в Карабашском массиве гипербазитов (Южный Урал) // Литосфера. – 2017. – Т. 17. – № 6. – С. 110–117.
- Редин Ю.О. Золоторудная минерализация Лугоканского рудного узла (Восточное Забайкалье): Минеральные ассоциации, возраст, эндогенная зональность: дис. канд. ... наук. – Новосибирск, 2015. – 124 с.
- Спиридонов А.М., Зорина Л.Д., Китаев Н.А. Золотоносные рудно-магматические системы Забайкалья. – Новосибирск: Академическое издательство «ГЕО», 2006. – 291 с.
- Минеральные ассоциации и зональность определения Лугоканского рудного узла (Восточное Забайкалье) / Ю.О. Редин, Ю.А. Калинин, П.А. Неволько, М.В. Кириллов, В.В. Колпаков // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2014. – Т. 18. – № 2. – С. 83–93.
- Редин Ю.О., Редина А.А. Первые данные об условиях формирования золотого оруденения Лугоканского месторождения (Восточное Забайкалье) // Материалы XVII всероссийской конференции по термобарогеохими. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. – С. 126–128.
- Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1982. -V. 46. - P. 513-528.

- Reed M.H. Calculation of simultaneous chemical equilibria in aqueous-mineral-gas systems and its application to modeling hydrothermal processes. Techniques in hydrothermal ore deposits geology // Econ. Geol. – 1998. – V. 10. – P. 109–124.
- Redin Yu.O., Dultsev V.F., Nevolko P.A. Gold-bismuth mineralization of the Lugokan ore field (Eastern Transbaikalia): Age, mineral composition and relationship with magmatism // Ore Geology Reviews. - 2015. - V.70. - P. 228-240.
- Шваров Ю.В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898–903.
- 16. Shvarov Y.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // Appl. Geochem. - 2015. - V. 55. - № 4. - P. 17-27.
- Seal R.R., Essene E.J., Kelly W.C. Tetrahedrite and tennantite; evaluation of thermodynamic data and phase equilibria // Canadian Mineralogist. – 1990. – V. 28. – P. 725–738.
- Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling / G.S. Pokrovski, N.N. Akinfiev, A.Y. Borisova, A.V. Zotov, K. Kouzmanov. – London: Geological Society, 2014. – Special Publications. – V. 402. – P. 9–70. DOI: 10.1144/SP402.4
- Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений / отв. ред. Н.П. Лаверов. М.: Наука, 1991. – 302 с.
- 20. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, aund apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb // American Journal of Science. 1981. V. 281 (10). P. 1249-1516.
- Einaudi M.T., Hedenquist J.W., Inan E.E. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems transitions from porphyry to epithermal environments. - Court Boulder, Colorado: Society of Economic Geologists, 2003. - Special Publication 10. - P. 285-313.

Поступила 30.05.2018 г.

## Информация об авторах

Гаськова О.Л., доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук; профессор кафедры геологии рудных месторождений Национального исследовательского Новосибирского государственного университета.

*Редин Ю.О.*, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук.

**Неволько** П.А., кандидат геолого-минералогических наук, заведующий лабораторией рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук; доцент кафедры геологии рудных месторождений Национального исследовательского Новосибирского государственного университета.

Колпакова М.Н., кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук; доцент отделения геологии Национального исследовательского Томского политехнического университета.

*Наймушина О.С.*, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник лаборатории рудно-магматических систем и металлогении Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской Академии наук. UDK 550.426:553.2

# PHYSICO-CHEMICAL MODELING OF HIGH-TEMPERATURE STAGES OF GOLD DEPOSITION AT THE LUGOKANSKOE DEPOSIT (EASTERN TRANSBAIKALIA)

Olga L. Gaskova<sup>1,2</sup>,

gaskova@igm.nsc.ru

Yury O. Redin<sup>1</sup>, redin@igm.nsc.ru

Peter A. Nevolko<sup>1,2</sup>, nevolko@igm.nsc.ru

Marina N. Kolpakova<sup>1,3</sup>,

Marina.kolpakova@gmail.com

## Olga S. Naymushina<sup>1</sup>,

olgnaim@mail.ru

- <sup>1</sup> V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS,3, academician Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.
- <sup>2</sup> Novosibirsk State University,
   2, Pirogov street, Novosibirsk, 630090, Russia.
- <sup>3</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The relevance** of the study is caused by the need in up-to-date data on mineralogical and geochemical features of ores, chemical composition of native gold, sulfide minerals and physicochemical conditions of the Lugokanskoe gold deposit formation. It is possible to get this information due to the ongoing exploration work in Eastern Transbaikalia region.

**The main aim** of the research is to develop thermodynamic model that simulates the formation conditions of three types of ore-forming stages of the Lugokanskoe gold deposit. The P-T-X-parameters of these ore-forming stages were determined using fluid inclusion thermobarometry. Based on these data we carried out the calculations.

**Methods.** The calculations were carried out using the «HCh» software within a complex geochemical multicomponent system. Several scenarios of formation of gold-mineralization were considered and the possible concentrations of metals and sulfur in the ore-generating fluid, as well as the species of elements (complexes) during the evolution of the system with a decrease in the temperature and salinity of the fluids are elucidated. The thermodynamic database UNITHERM was used, supplemented for a number of reference data for minerals.

**Results.** The fluids under consideration are complex reduced multicomponent systems transporting a wide range of siderophile (Fe, Au, Mo), chalcophile (S, As, Cu, Pb, Zn) and lithophile elements (Na, Cl, Al, Si, etc.). High-temperature fluids at 500 °C, low-sulfide on the assumption of equilibrium with molybdenite, scheelite and quartz, are able to concentrate up to  $4 \cdot 10^{-5}$  mol/kg H<sub>2</sub>O of gold (8 g/ton of fluid). This determines deposition of a significant amount of gold at the Au-As-Cu stage at 400 °C with a decrease in temperature and H<sub>2</sub>S increase. This productive stage is characterized by weakly acidic, reduced and highly sulfide solutions. Model calculations indicate high concentrations of Fe, As, and Cu in them, that results in its turn in formation of mid-temperature galena, tennantite-tetrahedrite (300 °C) associations. At 200 °C, when the oxidative potential was increased, the fluids were discharged with gold together with bismuth-containing minerals. The next stage of the model improvement is required after the thermodynamic data adjustment for the Bi, Te, Pb, and Sb minerals.

#### Key words:

Lugokanskoe deposit, gold, thermobarogeochemical parameters, physicochemical modeling, HCh code.

The work was carried out within the framework of the state assignment of IGM SB RAS, project No. 0330-2016-0001 and under the financial support of RFBR (grant 16-35-00253).

## REFERENCES

- Naumov V.B., Dorofeeva V.A., Mironova O.F. Physicochemical formation parameters of hydrothermal mineral deposits: evidence from fluid inclusions. II. Gold, silver, lead, and zinc deposits. *Geochem. Int.*, 2014, vol. 52 (6), pp. 433–455. In Rus.
- Prokofiev V.Yu., Naumov V.B., Mironova O.F. Physicochemical parameters and geochemical features of fluids of Precamrbian gold deposits. *Geochem. Int.*, 2017, vol. 55, no. 12, pp. 1047–1065. In Rus.
- Zhuravkova T.V., Palyanova G. A., Chudnenko K.V. Kravtsova R.G., Prokopyev I.R. Makshakov A.S., Borisenko A.S. Physicochemical models of formation of gold silver mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia). Ore Geology Review, 2017, vol. 91, pp. 1–20.
- Obolensky A.A., Gushchina L.V., Borisenko A.S., Borovikov A.A., Nevolko P.A. Computer thermodynamic modeling of the transport and deposition of Sb and Au during the formation of Au-Sb deposits. *Russian Geology and Geophysics*, 2009, vol. 50, no. 11, pp. 950–965. In Rus.

- Shvartsev S.L., Dutova, E.M. Hydrochemistry and Mobilization of Gold in the Hypergenesis Zone (Kuznetsk Alatau, Russia). *Geology of Ore Deposits*, 2001. vol. 43 (3), pp. 224–233.
- Plusnina L.P., Likhoidov G.G., Kuzmina T.V. Gold and Fluid Regime of Listvenitization. *Lithosphere Russian*, 2009, no. 5, pp. 85–90. In Rus.
- Murzin V.V., Shanina S.N. Physic-chemical conditions of goldbearing magnetitechloritecarbonate rock formation of the Karabash ultramafic massif (the Southern Urals). *Lithosphere Russian*, 2017, vol. 17, no 6, pp. 110–117. In Rus.
- Redin Yu.O. Zolotorudnaya mineralizatsiya Lugokanskogo rudnogo uzla (Vostochnoe Zabaykalye): Mineralnye assotsiatsii, vozrast, endogennaya zonalnost. Dis. Kand. nauk [Gold mineralization of the Lugokanski ore cluster (Eastern Transbaikalia): Mineral associations, age, endogenous zoning. Cand. Diss.]. Novosibirsk, 2015. 124 p.
- Spiridonov A.M., Zorina L.D., Kitaev N.A. Zolotonosnye rudnomagmaticheskie sistemy Zabaykalya [Gold-bearing ore-magmatic systems of Transbaikalia]. Novosibirsk, GEO Academic Publ. House, 2006. 291 p.
- Redin Yu.O., Kalinin Yu.A., Nevolko P.A., Kirillov M.V., Kolpakov V.V Mineral assemblages and zonation of the Lugokanski ore cluster mineralization (Eastern Transbaikalia). *Geology and mineral resources of Siberia*, 2014, vol. 18, no 2, pp. 83–93. In Rus.
- Redin Yu.O., Redina A.A. Pervye dannye ob usloviyakh formirovaniya zolotogo orudeneniya Lugokanskogo mestorozhdeniya (Vostochnoye Zabaykalye) [The first data on the conditions for formation of gold mineralization of the Lugokanskoe deposit (Eastern Transbaikalia)]. Materialy XVII vserossiyskoy konferentsii po termobarogeokhimii [Proceedings of the XVII Russian Conference on Thermobarogeochemistry]. Ulan-Ude, BSC SB RAS Publ. house, 2016. pp. 126–128.
- Reed M.H. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, vol. 46, pp. 513-528.
- 13. Reed M.H. Calculation of simultaneous chemical equilibria in aqueous-mineral-gas systems and its application to modeling hy-

drothermal processes. Techniques in hydrothermal ore deposits geology. *Econ. Geol.*, 1998, vol. 10, pp. 109–124.

- Redin Yu.O., Dultsev V.F., Nevolko P.A. Gold-bismuth mineralization of the Lugokan ore field (Eastern Transbaikalia): Age, mineral composition and relationship with magmatism. Ore Geology Review, 2015, vol. 70, pp. 228–240.
- Shvarov Yu.V. HCh: New Potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochem.* Int., 2008, vol. 46, no. 8, pp. 834-839.
- 16. Shvarov Yu.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements. *Appl. Geochem.*, 2015, vol. 55, pp. 17–27.
- Seal R.R., Essene E.J., Kelly W.C. Tetrahedrite and tennantite; evaluation of thermodynamic data and phase equilibria. *Canadi*an Mineralogist, 1990, vol. 28, pp. 725–738.
- Pokrovski G.S., Akinfiev N.N., Borisova A.Y., Zotov A.V., Kouzmanov K. Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling. London, Geological Society, 2014. Special Publications, vol. 402, pp. 9–70. DOI: 10.1144/SP402.4.
- Nekrasov I.Ya. Geochemistry, mineralogy and genesis of gold deposits. Ed. by M. Majithia. Rotterdam, Balkema, 1991. 333 p.
- 20. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 kb. American Journal of Science, 1981, vol. 281 (10), pp. 1249–1516.
- Einaudi M.T., Hedenquist J.W., Inan E.E. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems transitions from porphyry to epithermal environments. - Court Boulder, Colorado, Society of Economic Geologists, 2003. Special Publication, vol. 10, pp. 285-313.

Received: 3 May 2018.

#### Information about the authors

*Olga L. Gaskova*, Dr.Sc, leading staff scientist, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science; professor, Novosibirsk State University.

Yuri O. Redin, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science.

*Petr A. Nevolko*, Cand. Sc., head of the laboratory, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science, associate professor, Novosibirsk State University.

*Marina N. Kolpakova*, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science, associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

*Olga S. Naymushina*, Cand. Sc., researcher, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Russian Academy of Science.