

Федеральное агентство научных организаций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 549.01.08:[53+54

№ госрегистрации 01201351650

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИГХ СО РАН

чл.-корр. РАН

_____ В.С.Шацкий

« ____ » _____ 2014 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Моделирование процессов рудообразования и формирования месторождений
благородных и редких металлов в различных геодинамических обстановках Азии
№ 0350-2014-0010

(промежуточный)

Научный руководитель темы

_____ д.г.-м.н. К.В. Чудненко
подпись, дата

Иркутск 2014

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель темы, д-р
геолого- минералогических наук

К.В. Чудненко

подпись, дата

Ответственные исполнители темы:

д-р геолого- минералогических наук

К.В. Чудненко (раздел 1)

подпись, дата

кандидат геолого-минералогических
наук

В.А. Бычинский (раздел 2)

подпись, дата

кандидат химических наук

А.В. Мухетдинова (раздел 3)

подпись, дата

д-р технических наук

В.А. Верховина (раздел 4)

подпись, дата

УДК 549.01.08:[53+54

Реферат

Отчет включает 17 стр., 8 илл., 5 ист.

Ключевые слова: физико-химические процессы, термодинамическое моделирование, рудные месторождения, компьютерные средства имитации, программные средства.

Целью исследования является физико-химическое моделирование процессов рудообразования различных по формационным признакам рудно-магматических систем (РМС) на основе ПК Селектор, модифицированного для имитации рудообразующих процессов и решения задач мобилизации и транспортировки металлов в составе постмагматических, метаморфогенных или катагенных флюидов и локализации руд на геохимических барьерах реальных геологических объектов в различных геодинамических обстановках Азии.

Содержание

Введение	5
Раздел 1 Разработка алгоритмического и программного обеспечения для моделирования задач гидротермального рудообразования. Расчет термодинамических свойств рудных компонентов и соединений. Построение согласованных моделей твердых растворов. Создание банка данных решенных задач по моделированию реальных минеральных парагенезисов	6
Раздел 2 Построение термодинамических моделей процессов рудообразования и формирования месторождений в различных геодинамических обстановках Азии	10
Раздел 3 Разработка методов расчета для определения минерального состава горных пород, позволяющего уточнить и дополнить данные различных стандартных химических анализов	13
Раздел 4 Исследование роли биогеохимических факторов в процессах мобилизации и концентрировании благородных металлов при формировании разнотипных месторождений и рудопроявлений	14
Основные результаты проведенного исследования	15
Список публикаций по теме	16
Список использованных источников	17

Введение

В последнее время все больше появляется материалов по источникам рудного вещества, предпринимаются попытки построения частных моделей, отражающих ту или иную сторону образования месторождений. Однако, до сих пор отсутствует надежные физико-химические параметры условий рудообразования, не до конца достигнута определенность в интерпретации условий и процессов формирования рудной минерализации, источников рудного вещества, состава гидротермальных растворов, форм переноса рудных элементов. Поэтому современные исследования рудообразующих процессов наряду с качественными геолого-геохимическими построениями, аналитическими и численными решениями задач тепло- и массопереноса неразрывно связаны с имитационным моделированием динамики рудообразования в эпитеpmальных вулканогенных рудных месторождениях с целью получения количественных характеристик температурного и газового режима рудообразующих флюидов, особенностей гидротермальных систем в физико-химическом процессе локализации и мобилизации компонентов в формировании рудных месторождений.

В программном комплексе (ПК) Селектор, разработанном в Институте геохимии СО РАН [Карпов, 1981; Karpov et al., 1997; Чудненко, 2010], реализован широкий спектр вычислительных процедур, позволяющих ставить и решать самый разнообразный круг геохимических задач. Главная задача проекта заключается в проведении полного цикла исследований от теоретического обоснования до алгоритмической реализации и существенного развития общей конфигурации, инфраструктуры и термодинамико-информационного обеспечения ПК “Селектор” с целью проведения физико-химического моделирования процессов рудообразования различных по формационным признакам рудно-магматических систем (РМС) и локализации руд на геохимических барьерах реальных геологических объектов в различных геодинамических обстановках Азии.

Раздел 1 Разработка алгоритмического и программного обеспечения для моделирования задач гидротермального рудообразования. Расчет термодинамических свойств рудных компонентов и соединений. Построение согласованных моделей твердых растворов. Создание банка данных решенных задач по моделированию реальных минеральных парагенезисов

1.1 Разработан способ оценки условий образования минеральных ассоциаций, когда в рамках единой постановки задачи совместно учтены поиск различных сценариев взаимодействия флюидов разного состава с исходным составом силикатной матрицы и расчет TP-параметров решением обратной задачи термодинамического моделирования. В качестве силикатной матрицы взяты метаморфические породы как один из важных компонентов вмещающей среды месторождений благородных металлов. Новизна подхода к определению условий формирования метаморфических пород заключается в том, что для расчета P-T условий и парциальных давлений флюидных компонентов учитывается вся возможная информация по данному минеральному парагенезису: химический состав породы, наблюдаемый количественный минеральный состав, параметры состава минералов – железистость ($Fe/Fe+Mg$) железомagneзиальных минералов, глиноземистость ($Al/Al+Mg+Fe+Ti+Si$) амфиболов, пироксенов, биотита, хлорита, кальциевость ($Ca/Ca+Na$) амфиболов и клинопироксена, кальциевость ($Ca/Ca+Mg+Fe+Mn$) и марганцовистость ($Mn/Ca+Mg+Fe+Mn$) граната, титанистость ($Ti/Ti+Fe+Mg+Si+Al$) биотита, окисленность ($Fe^{+3}/Fe^{+3}+Ti+Fe^{+2}+Mg+Mn$) ильменита, натровость ($Na/Na+K$) калишпата и мусковита, основность ($Ca/Ca+Na$) или номер плагиоклаза. Это приводит к возможности оценки условий образования по P-T параметрам и флюидному режиму практически любой минеральной ассоциации и более строгому доказательству термодинамического равновесия в данном образце. Данная процедура может рассматриваться как задача идентификации условий формирования эталонного (реального) образца метаморфической породы. Основным критерием поиска оптимального решения является нахождение максимального приближения наблюдаемого и рассчитанного минерального парагенезиса по всему набору заданных идентифицирующих параметров. Вычисление основано на трехуровневом алгоритме автоматического поиска параметрических условий формирования метаморфической породы (рисунок 1): 1) задание алгоритма идентификации состава внешнего флюида и интервала возможного изменения температуры и давления; 2) вычисление значений температуры и давления при фиксированном составе флюида; 3)

определение качественного и количественного составов внешнего флюида и минерального парагенезиса с расчетными значениями ТР-параметров. Идентификация термобарических условий производится решением задачи нахождения минимума функции f , определяющей близость смоделированного состава породы к эталону (или реальному парагенезису) при различных T и P из заданного интервала ΔTP для фиксированного состава флюида.

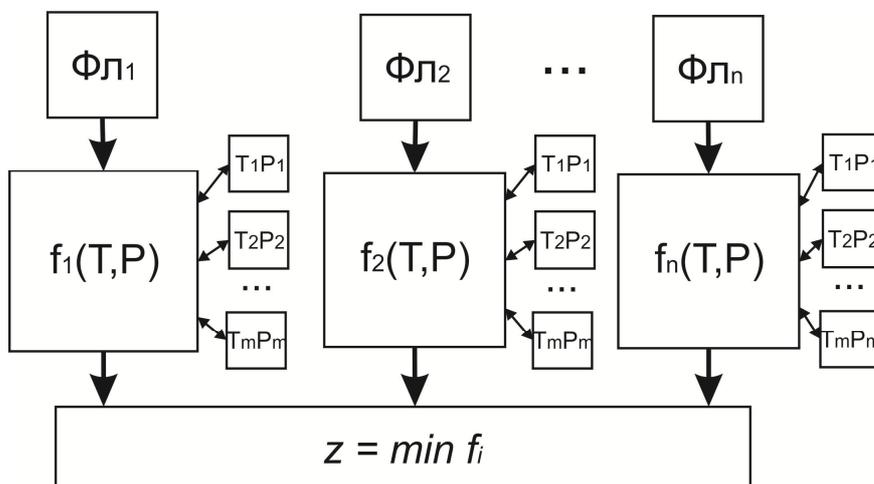


Рисунок 1. Схема алгоритма расчета параметрических условий формирования метаморфической породы. $\Phi_{лi}$ – метаморфогенный флюид; $f_i(T, P)$ – блок расчета Т-Р параметров при взаимодействии флюида $\Phi_{лi}$ с породой; $i = 1, n$; n – количество сценариев с участием флюидов различного состава; m – количество расчетных Т-Р точек; z – определение оптимального состава внешнего флюида и Т-Р условий формирования метаморфической породы.

1.2 Обобщены данные по содержанию меди в самородных золоте и серебре, а также серебра и золота в самородной меди (рисунок 2). Выполнена оценка стандартных термодинамических функций твердых растворов бинарных систем $Au-Cu$ и $Ag-Cu$, а также тройной системы $Ag-Au-Cu$. Подготовлен соответствующий модуль расчета к программному комплексу «Селектор». Включение трехкомпонентных твердых растворов в качестве потенциально возможных фаз при расчете равновесных минеральных ассоциаций в заданных T,P -условиях позволит проводить термодинамическое моделирование и строить модели формирования Au -кварцевых, $Au-Ag$ -эпитермальных, $Au-Cu$ -порфировых, $Au-Cu$ -скарновых месторождений и других объектов с повышенными содержаниями золота, серебра и меди, прогнозировать наличие примесей меди в самородных золоте и серебре, а также серебра и золота в самородной меди.

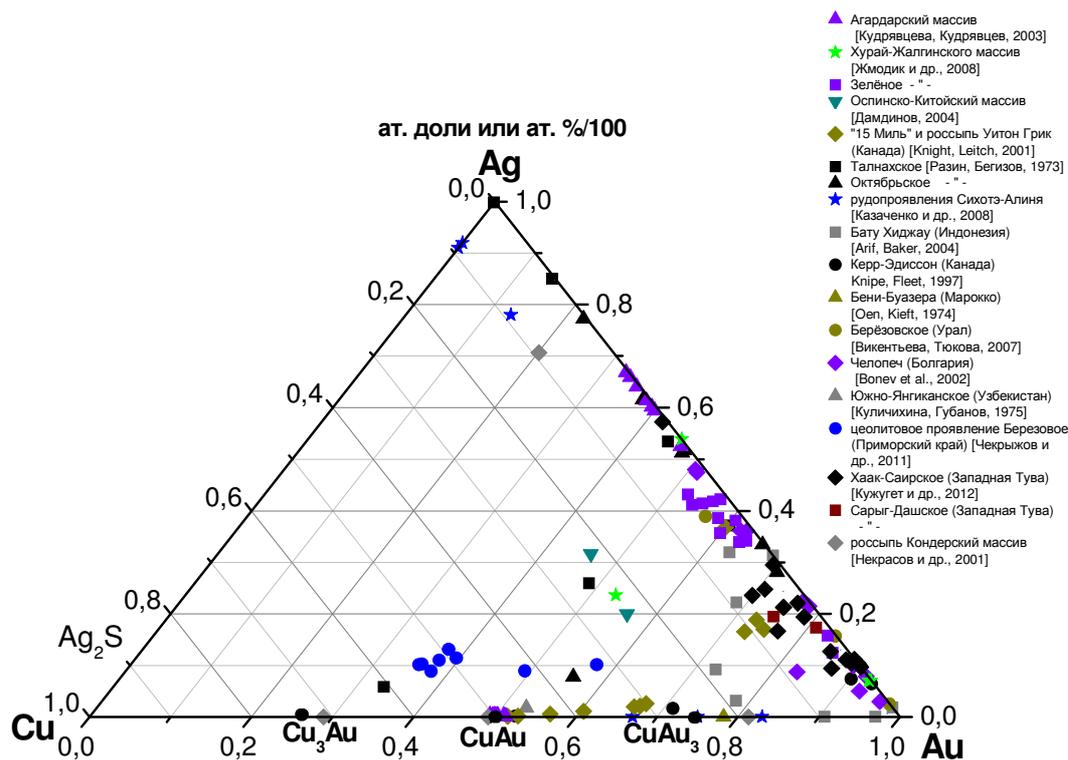


Рисунок 2. Тройная диаграмма Ag-Au-Cu с составами самородных золота и серебра, содержащих медь, разных месторождений [Pöml et al., 2006; Lagarias et al., 1998].

1.3 На основе экспериментальных данных по фазовой диаграмме системы $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ выполнена оценка стандартных термодинамических функций трёх твёрдых растворов в этой системе по модели регулярных и субрегулярных растворов: непрерывный кубический раствор $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$, моноклинный твердый раствор от Ag_2S до $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$, и орторомбический твердый раствор от $\text{Ag}_2\text{S}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$ до Ag_2Se (рисунок 3).

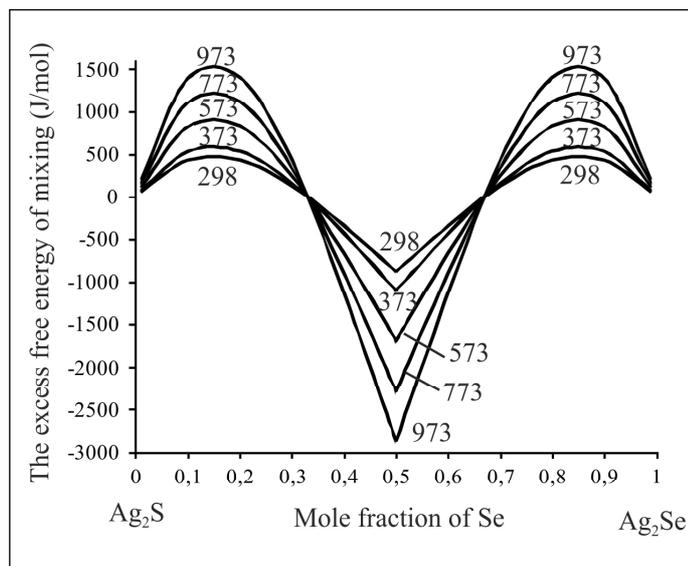


Рисунок 3. Избыточная энергия Гиббса твердого раствора $\text{Ag}_2(\text{S,Se})$ в зависимости от состава для разных температур.

Для области $Ag_2S_{0.4}Se_{0.6}$ - $Ag_2S_{0.3}Se_{0.7}$ оценены G^{mix} и S^{mix} по субрегулярной модели для асимметричного раствора. Рассчитанные термодинамические данные могут быть применены при моделировании сложных природных систем.

1.4 Впервые на примере выщелоченного чернозема реализованы количественные представления о составе и ионообменных свойствах гумусовых кислот почв. Они получены на основе экспериментального изучения ионообменных равновесий, определения коэффициентов активности моноионных форм гумусовых кислот и использования для практических расчетов метода физико-химического моделирования. В результате становится возможным не только расчет равновесий гумусовых кислот с раствором, но и определение по составу водного раствора состава черных и бурых гумусовых кислот и связанных с ними фульвокислот почв, что невозможно или сложно сделать аналитическим способом. Физико-химическое моделирование трансформации состава гумусовых кислот при различных кислотно-щелочных условиях показывает (рисунок 4), что при подщелачивании водного раствора содержание в гумусе большинства катионов снижается с образованием более устойчивых гидроксидов или карбонатов этих катионов. В кислой среде способность гумуса связывать щелочные и щелочноземельные элементы снижается, а поглощение железа, алюминия и марганца возрастает. Блок определения закономерностей изменения термодинамических параметров моноионных форм гумусовых кислот представляет необходимый вычислительный аппарат при моделировании гипергенных моделей формирования рудных месторождений.

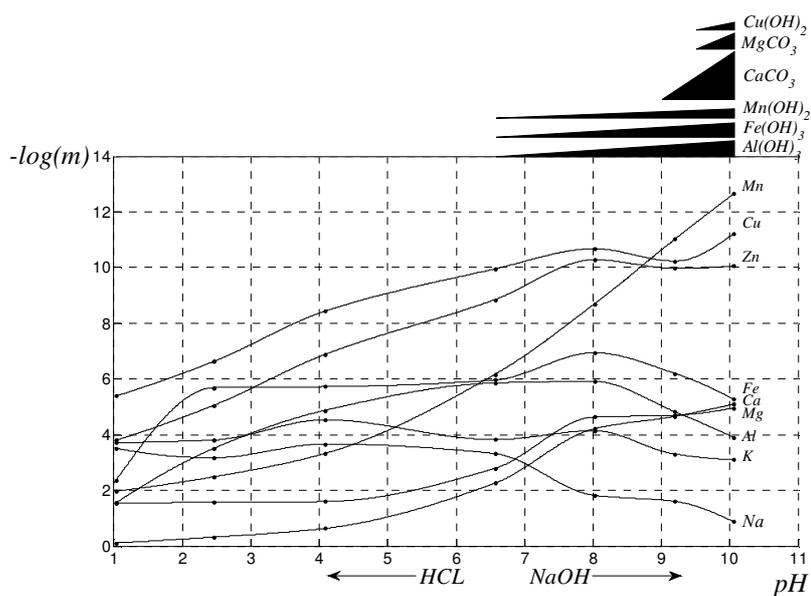


Рисунок 4. Физико-химическое моделирование трансформации состава раствора и новообразования минеральных фаз при различных кислотно-щелочных условиях в системе гумусовые кислоты – раствор – воздух.

Раздел 2 Построение термодинамических моделей процессов рудообразования и формирования месторождений в различных геодинамических обстановках Азии

2.1 Созданная с помощью ПК Селектор физико-химическая модель минералообразования на Березитовом золоторудном месторождении (Южный Урал) явилась важным звеном в доказательстве постепенного превращения безгранатовых метасоматитов в гранатсодержащие минеральные ассоциации при изменении PT -условий. Модель позволяет изучать воздействие восстановленного, существенно водного флюида ($P_{H_2O}/P_{CO_2} = 2.8$, величина фугитивности кислорода при $P = 3000$ бар и температуре 508°C равна -23.3), на реальные составы метасоматических пород месторождения. В результате расчетов получаются составы минеральных парагенезисов и составы отдельных сосуществующих минералов, наиболее близкие к природным реальным образованиям, наблюдаемым в изученных минеральных парагенезисах. Полученные данные практически полностью совпадают с природным составом минералов, что однозначно доказывает равновесность гранатсодержащих метасоматических парагенезисов. На примере модели обр. 8-1 (рисунок 5) видно, каким образом происходит образование сложной зональности по кальцию в кристаллах граната. Если на минеральные ассоциации, сформированные при 1 кбар и 300°C , накладываются новые условия P и T (пунктир на рисунке 5), то в точке А на уровне 2 кбар в этих породах должен появиться гранат с малокальциевым ядром. Далее, когда литостатическое давление резко повышается вдоль изотермы 500°C до 3 кбар (точка В), то, согласно модели, малокальциевые ядра граната должны обрасти оболочкой с повышенным содержанием кальция, поскольку с ростом давления (в примерно изотермических условиях) в равновесие с плагиоклазом входит более кальциевый гранат. Если затем на регрессивном этапе происходит некоторое снижение давления (при примерно постоянной температуре), то на кальциевой оторочке граната может нарасти малокальциевая зона. Таким образом, физико-химическое моделирование минеральных парагенезисов месторождения дает действенное объяснение появлению гранатсодержащих пород с анортитом. Эти породы образуются по гранодиоритам, претерпевшим низкотемпературный метасоматоз, с выносом натрия и кальция и привносом марганца, и последующей их перекристаллизацией при температуре 500°C и давлении 3 кбар.

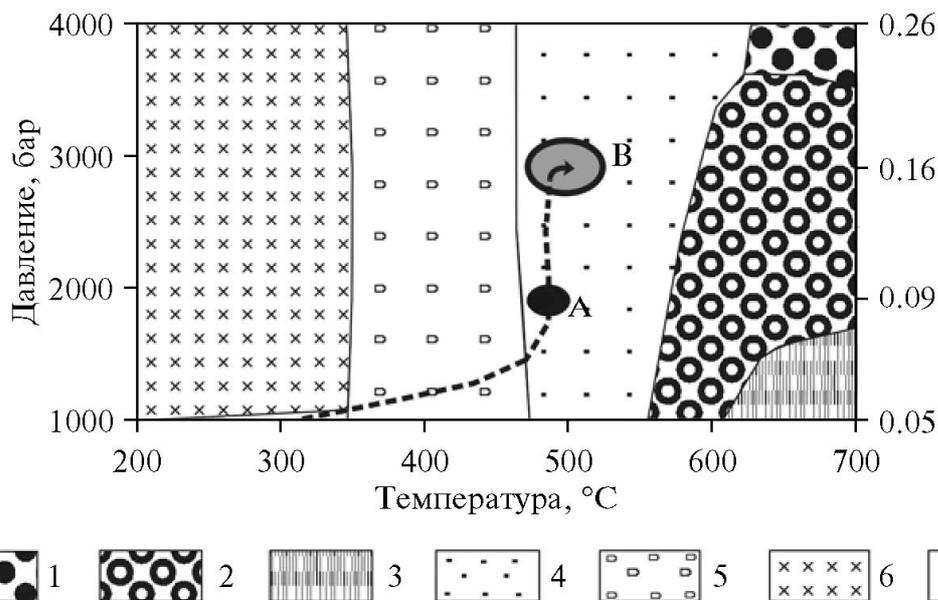


Рисунок 5. Поля минеральных парагенезисов, рассчитанных на основе модели для обр. 8-1, и предполагаемый тренд эволюции *PT*-условий для метасоматических пород Березитового месторождения. 1–6 – минеральные парагенезисы: 1 – Gr + Bi + Kfs + Pl + Q + Sill + Ilm; 2 – Gr + Bi + Kfs + Pl + Q + And + Ilm; 3 – Gr + Bi + Kfs + Pl + Q + And + Cord + Ilm; 4 – Gr + Bi + Mus + Kfs + Pl + Q ± TiMt; 5 – Cc + Bi + Chl + Pl + Mus + Q + Dol + Ilm ± Kfs; 6 – Cc + Chl + Ab + Mus + Q + Dol + Ilm + Kfs ± Kaol; 7 – тренд эволюции *PT*-условий образования метасоматических пород. Закрашенные овалы – *PT*-условия формирования малокальциевых ядер (А) и краевых зон (В) кристаллов граната. Цифры на правой ординате показывают величину кальциевости граната в парагенезисе Gr + Bi + Mus + Kfs + Pl + Q ± TiMt на изотерме 510°C.

Результаты физико-химического моделирования гранатсодержащих минеральных ассоциаций месторождения, проведенного методом минимизации свободной энергии Гиббса, подтвердили гипотезу, высказанную на основе геологических наблюдений, что гранатсодержащие минеральные ассоциации Березитового месторождения были образованы в результате высокотемпературного локального термального метаморфизма ранее сформированных низкотемпературных метасоматитов, близких по составу к классическим березитам. В связи с этим предлагается выделить гранатсодержащие метасоматиты месторождения в самостоятельную формацию высокотемпературных метаморфизованных березитов.

2.2 Сформирована физико-химическая модель рудного этапа формирования месторождений золота «сухоложского типа» (рисунок 6). Показан механизм выноса золота из вмещающих пород и его концентрирования в рудной зоне в условиях температур 375-190°C и давлений 2100-300 бар вне зависимости от содержания золота в гидротермальном флюиде. Проведенное исследование продемонстрировало, что в формировании оруденения «сухоложского типа» значимая роль принадлежит катагенному флюиду, проходящему через черные сланцы, из которого в результате резкого снижения температуры и давления

происходит накопление золота в трещиноватой зоне. Рассчитанный минеральный состав рудной минерализации представлен золото-кварц-пиритовой ассоциацией, что хорошо соответствует полевым минералогическим данным. С помощью модели был определен термодинамический режим распределения и направления потоков вещества, максимально соответствующий реальным условиям метаморфогенно-метасоматического рудообразования. Сформированная модель – базовая для проведения физико-химического моделирования месторождений золота метаморфогенно-гидротермального (сухоложского) типа (Голец Высочайший, Верненское, Невское и др.).

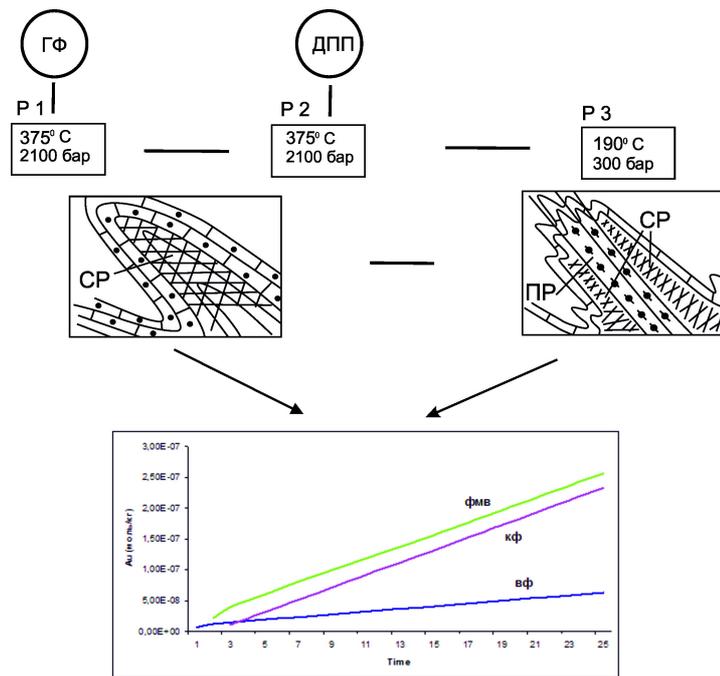


Рисунок 6. Схема метаморфогенно-метасоматического этапа формирования золоторудного месторождения «сухоложского типа». Условные обозначения: ГФ – гидротермальный флюид; ДПП – дополнительная порция породы. Резервуары модели: Р 1 – вмещающая порода, Р 2 – зона околорудной минерализации; Р 3 – рудная зона. ПР – постскладчатые руды, СР – складчатые руды, фмв – флюид морской воды, кф – катагенный флюид, вф – флюид чистой воды.

Раздел 3 Разработка методов расчета для определения минерального состава горных пород, позволяющего уточнить и дополнить данные различных стандартных химических анализов

Создано сервисное программное обеспечение – специальная программа МС (рисунок 7), которая может быть использована при подготовке данных для моделирования в тех случаях, когда в реальный химический состав породы, который поступает от химика-аналитика, входят составы реликтовых и вторичных минералов, а не только составы минералов равновесного парагенезиса, а также, например, известно, что минералы, входящие в так называемый равновесный парагенезис, могут быть зональными или неоднородными по химическому составу. С помощью МС возможно найти модалый состав породы, исходя из ее химического состава и состава слагающих минералов, увидеть степень приближения видимого минералогического набора по модам к данному химическому составу породы (опция RESIDUAL), в случае необходимости исключить вторичные и реликтовые минералы и получить теоретический или эффективный состав породы (опция ROCK), на котором будет затем производиться моделирование. Степень соответствия по количеству и составу минералов, полученного на ПК Селектор модельного парагенезиса наблюдаемому, служит верификацией решения задачи.

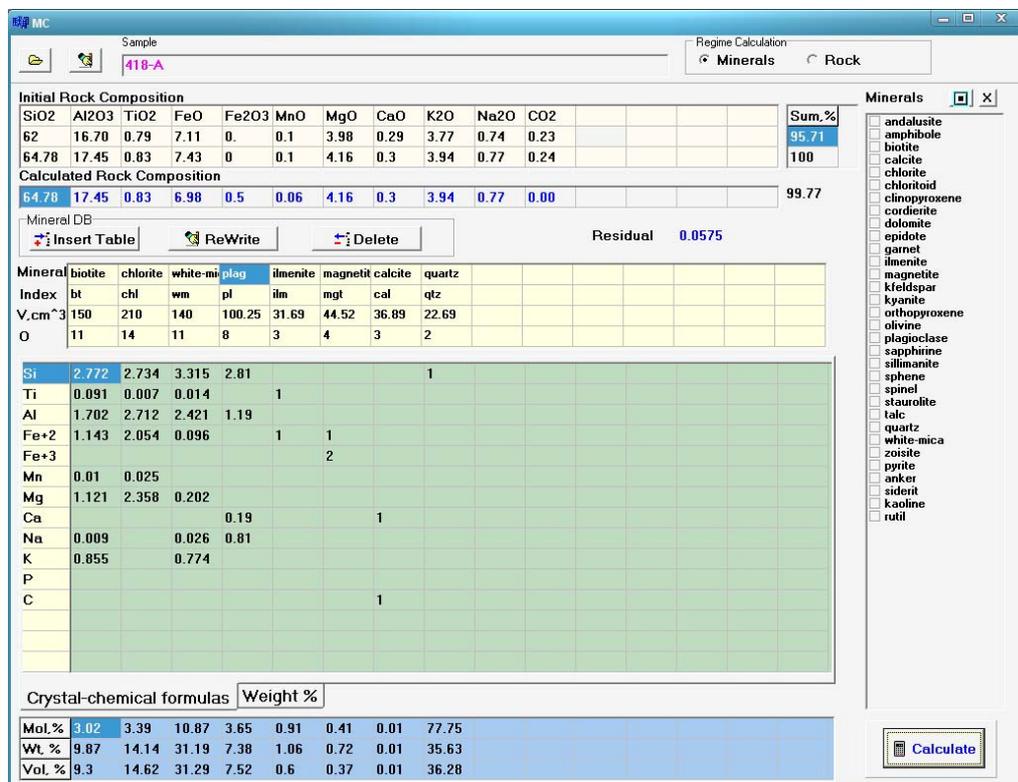
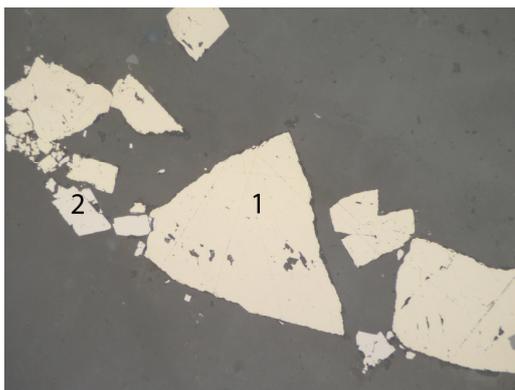


Рисунок 7. Рабочее окно программы МС для образца 418-А.

Раздел 4 Исследование роли биогеохимических факторов в процессах мобилизации и концентрировании благородных металлов при формировании разнотипных месторождений и рудопроявлений

В рамках изучения роли биогеохимических факторов в процессе рудообразования была исследована возможность растворения золота в рудах под воздействием кучного бактериального окисления (БО). В результате бактериального окисления происходит частичное окисление пирита, арсенопирит выщелачивается практически полностью. На рисунке 8 видны изменения поверхности сульфидов, где выщелоченные зерна имеют пористую, скелетную структуру, поверхность неровная, изъеденная, кавернозная. Образуются новые минералы группы алунита (переходные разности между ярозитом, натроярозитом и карфосидеритом) и гипс. Состав породообразующих минералов (кварц, плагиоклазы) практически не изменяется. Из нерудных минералов незначительно подверглись выщелачиванию гидрослюдистые минералы и плагиоклазы. Доля карбонатов в пробах БО значительно сократилась.



а) Мелкие ксеноморфные зерна и агрегаты пирита (1), рядом с периферии тонкие идиоморфные вкрапленники арсенопирита (2). Сульфиды не окислены.



б) Изъеденные зерна сульфидов Края неровные, изрезанные, с заливами

Рисунок 8. Аншлифы исходной руды (а) и после биоокисления (б)

Основные результаты проведённого исследования

Разработан универсальный способ оценки условий образования минеральных ассоциаций, когда в рамках единой постановки задачи совместно учтены поиск различных сценариев взаимодействия флюидов разного состава с исходным составом силикатной матрицы и расчет ТР-параметров решением обратной задачи термодинамического моделирования с учетом всей имеющейся информация по данному минеральному парагенезису.

Предложена физико-химическая модель рудного этапа формирования месторождений «сухоложского типа», которая демонстрирует механизм формирования золотого оруденения в результате преобразований в трещиноватой зоне при прохождении катагенного флюида через черные сланцы с последующим резким снижением температуры от 375 до 190°C и давления от 2100 до 300 бар. Модель является базовой для месторождений золота метаморфогенно-гидротермального типа (Голец Высочайший, Верненское, Невское и др.).

Разработанный подход совместного учета поиска различных сценариев взаимодействия флюидов разного состава с исходным составом силикатной матрицы позволил оценить параметры процессов локального термального метаморфизма на Березитовом золоторудном месторождении, выделить новую формацию высокотемпературных метаморфизованных березитов. Созданные термодинамические модели могут быть продуктивны при анализе минералообразования на других золото-полиметаллических месторождениях.

Список публикаций по теме

1. Pal'yanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V. Thermodynamic properties of solid solutions in the system $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ // *Thermochimica Acta*, 2014, V. 575, P. 90-96.
2. Авченко О.В., Вах А.С., Чудненко К.В., Худоложкин В.О. Генезис гранатсодержащих пород Березитового месторождения (Верхнее Приамурье, Россия) // *Геология рудных месторождений*, 2014, Т. 56, № 1, С. 19-40.
3. Калинин В.Т., Мазухина С.И., Маслобоев В.А., Чудненко К.В., Максимова В.В. Физико-химические факторы некондиционности химического состава природных вод Хибинского массива // *Доклады Академии наук*, 2014, Т. 458, № 5, С. 551-554.
4. Павлов С.Х., Чудненко К.В., Оргильянов А.И., Крюкова И.Г., Бадминов П.С. Очищение сточных вод ТЭЦ при взаимодействии с минеральными и органоминеральными образованиями // *Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология*, 2014, № 4, С. 344-355.
5. Скворцов В.А., Чудненко К.В. Термодинамическая модель эмиссии парниковых газов в атмосфере и изменение климата // *Оптика атмосферы и океана*, 2014, Т. 27, № 9, С. 833-840.
6. Чудненко К.В., Пальянова Г.А. Термодинамические свойства твердых растворов в системе Ag-Au-Cu // *Геология и геофизика*, 2014, №3, С. 449-463.
7. Шестаков С.А. Первые результаты физико-химического моделирования состава приповерхностного слоя вод озера Байкал // *Современные наукоемкие технологии*, 2014, № 7-2, С. 50-51.
8. Шестаков С.А., Демина О.И., Паршин А.В. Сравнение различных методов комплексования открытых геоданных для построения корректной цифровой модели рельефа // *Современные наукоемкие технологии*, 2014, № 7-2, С. 51-52.
9. Шоба В.Н., Чудненко К.В. Ионообменные свойства гумусовых кислот // *Почвоведение*, 2014, Т. 47, № 8, С. 921-931.

Список использованных источников

1. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии – Новосибирск: Наука, 1981. – 247 с.
2. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения – Новосибирск: Академическое издательство «Гео». 2010. – 287 с.
3. Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D. A. Modeling chemical mass transfer in geochemical processes: thermodynamic relations, conditions of equilibria, and numerical algorithms // Amer. J. Sci. – 1997. – Vol. 297. – № 8. – P. 767-806.
4. Pöml P., Geisler T., Konings R.J.M. High-temperature heat capacity of zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) // J. Chem. Thermodyn, 2006, V. 38, P. 1013-1016.
5. Lagarias J.C., Reeds J.A., Wright M.H., Wright P.E. Convergence properties of the Nelder-Mead simplex method in low dimensions // SIAM J. of Optimization, 1998, V. 9, № 1, P. 112-147.