

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 АААА-А17-
117041910031-4
Инв. № _____

УТВЕРЖДАЮ
Директор, д.г.-м.н.
_____ А.Б. Перепелов
« ___ » января 2018 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ
РАЗЛИЧНЫХ РУДНЫХ ПРОВИНЦИЙ

Номер проекта в ИСГЗ ФАНО 0350-2016-0033

Приоритетное направление IX.130. Рудообразующие процессы, их эволюция в истории Земли, металлогенические эпохи и провинции и их связь с развитием литосферы; условия образования и закономерности размещения полезных ископаемых.

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН
№ 1 от « 16 » января 2018 г.

Руководитель проекта
д.г.-м.н.

(подпись, дата)

К.В. Чудненко

Иркутск, 2018

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, гл. науч. сотр., д.г.-м.н.	_____	К.В. Чудненко
	(подпись, дата)	
Исполнители темы		
Ст. науч. сотр., к.г.-м.н.	_____	В.А. Бычинский
	(подпись, дата)	
Науч. сотр., к.г.-м.н.	_____	Н.Н. Брюханова
	(подпись, дата)	
Млад. науч. сотр.	_____	С.Н. Просекин
	(подпись, дата)	
Млад. науч. сотр.	_____	А.В. Ощепкова
	(подпись, дата)	

РЕФЕРАТ

Отчет 26 с., 7 рис., 3 табл., 18 источников, 2 прил.

Ключевые слова: рудообразование, термодинамическое моделирование, флюид, руда, минеральные парагенезисы, золото.

Цель исследования - развитие алгоритмического, программного и термодинамического обеспечения имитационного моделирования рудообразующих систем и создание моделей физико-химических процессов различных этапов формирования рудных месторождений.

Создана современная версия программного комплекса (ПК) «Selektor», ориентированная на решение задач рудообразования. В ПК добавлены программные блоки, позволяющие проводить изучение формирования и поведения твердых растворов «ртутистого» и «медистого» золота в бинарных системах Au-Hg и Au-Cu, тройных системах Ag-Au-Hg и Ag-Au-Cu, а также четвертной системы Ag-Au-Cu-Hg. Программный комплекс внесен в государственный Реестр программ для ЭВМ, получено свидетельство о государственной регистрации.

Выполнена оценка стандартных термодинамических функций рудных компонентов и соединений с целью дальнейшего расширения баз термодинамических данных физико-химического моделирования геохимических систем, включая минералы сложных составов алунитовой группы - бедантитов, биверитов и ярозитов из олово-полиметаллического месторождения «Шерловая гора» (Забайкалье), силикатов и боратов лития, натрия и калия, щелочных и щелочноземельных германатов. Термодинамические характеристики минералов были включены в базу данных ПК «Selektor» и могут быть использованы в дальнейшем в геохимических расчетах для построения моделей рудообразования.

Исследованы сценарии образования золото-серебро-полиметаллических руд эпitherмальных месторождений на основе физико-химических моделей формирования золото-серебряной минерализации месторождения Роговик (Северо-Восток России). Рассчитаны термодинамические модели образования трех типов руд: золото-серебряных – на раннем рудообразующем этапе; серебро-полиметаллических и золото-серебро-полиметаллических, имеющих преимущественно серебряный состав – на более позднем. Рассмотрено несколько сценариев формирования золото-серебряной минерализации на раннем этапе: 1) кипение гидротермального модельного раствора; 2) взаимодействие остаточного раствора с вмещающими породами; 3) смешение рудоносной газовой фазы с метеорными водами. Для позднего этапа рассчитано формирование «серебряных» руд при

участии рудообразующего раствора, генетически связанного с глубокозалегающим гранитным массивом, а также вмещающих пород с золото-серебряными рудами первого этапа.

Проведены исследования физико-химических процессов различных этапов формирования Au-содержащих родингитов на месторождении «Золотая Гора» (Южный Урал) на базе созданных моделей, включающих твердые растворы четвертной Ag-Au-Cu-Hg системы и Au-Cu интерметаллидов. Исследованы механизмы образования золотоносных родингитов на основе двух видов моделей: 1) гидротермальной, представляющую сценарий однократной разгрузки в открытом пространстве глубоководного золотоносного флюида с соотношениями компонентов, соответствующих родингиту, с учетом его взаимодействия с вмещающими серпентинитами; 2) метасоматической, когда глубоководный золотоносный флюид (W), поднимающаяся на поверхность, взаимодействует с породой (R) при разных соотношениях (W/R). Проведенные исследования позволяет классифицировать золотонесущие родингиты, как особый тип минеральной системы.

СОДЕРЖАНИЕ

Определения, обозначения и сокращения	6
Введение	7
Раздел 1 Разработка программного обеспечения и расчет термодинамических свойств компонентов и соединений для геохимического моделирования	7
Раздел 2 Построение термодинамических моделей рудообразования	10
2.1 Модели стадийности минералообразования с реставрацией флюидного режима формирования золотоносных родингитов	10
2.1.1 Оценка РТХ-условий и состава флюида	11
2.1.2 Гидротермальная модель	12
2.1.3 Метасоматическая модель	15
2.2 Модели формирования Au-Ag минерализации эпитеpmальных золото-серебряных месторождений	20
Заключение	22
Список использованных источников	23
Приложение А. Количество статей, опубликованных по тематике проекта в соответствии с государственным заданием	25
Приложение Б. Перечень основных статей, опубликованных по тематике проекта в 2017 г. в соответствии с государственным заданием	26

Определения, обозначения и сокращения

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Интерметаллид - химическое соединение двух или более металлов.

ПК - программный комплекс.

Родингиты – породы, сложенные преимущественно кальциевыми силикатами, весьма широко распространены в массивах ультраосновных пород.

Твердый раствор - фаза переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке.

Аурикуприд - минерал AuCu_3 .

Тетрааурикуприд - минерал AuCu .

$\Delta_f G^\circ$ - свободная энергия Гиббса минерала.

$\Delta_f H^\circ$ - энтальпия образования минерала.

S° - стандартная энтропия.

C_p° - изобарная теплоемкость.

Введение

Настоящий отчет является промежуточным по этапу 2017 г. по теме: «Формирование и эволюция рудно-магматических систем различных геодинамических обстановок».

Цель работы - развитие алгоритмического, программного и термодинамического обеспечения имитационного моделирования рудообразующих систем и создание моделей физико-химических процессов различных этапов формирования рудных месторождений.

Содержание работ в 2017 г. предусматривало выполнение расчетов термодинамических свойств рудных компонентов и соединений с целью дальнейшего расширения баз термодинамических данных физико-химического моделирования геохимических систем, как основы построения моделей рудообразования. Рассчитанные значения стандартных термодинамических потенциалов природных минералов в универсальных стехиометрических представлениях включены в базу данных ПК «Selektor» и могут быть использованы в дальнейшем в прикладных геохимических расчётах.

Проведенное исследование физико-химических условий формирования золотоносных родингитов на месторождении «Золотая Гора» (Южный Урал) с привлечением гидротермальной и метасоматической моделей служит убедительным доказательством оценки роли природных твердых растворов Ag-Au-Cu-Hg и Au-Cu интерметаллидов, как главных носителей рудных компонентов в процессах образования рудной минерализации.

Выполненные термодинамические расчеты образования золото-серебро-полиметаллических руд месторождения Роговик (Северо-Восток России) позволяют проследить основные этапы формирования золото-серебряной минерализации эпитептермальных месторождений.

Разработанные теоретические и алгоритмические методы и подходы будут использованы в дальнейшем в решении прикладных задач, что позволит выявить и оценить новые закономерности процессов рудообразования и формирования месторождений в различных геодинамических обстановках.

Раздел 1. Разработка программного обеспечения и расчет термодинамических свойств компонентов и соединений

Создана современная версия программного комплекса (ПК) «Selektor», ориентированная на решение задач рудообразования. В ПК добавлены программные

блоки, позволяющие проводить изучение формирования и поведения твердых растворов «ртутистого» и «медистого» золота в бинарных системах Au-Hg и Au-Cu, тройных системах Ag-Au-Hg и Ag-Au-Cu, а также четвертной системы Ag-Au-Cu-Hg. Программный комплекс внесен в государственный Реестр программ для ЭВМ, получено свидетельство о государственной регистрации № 2017618511 от 02.08.2017 г.

На основе составляющих оксидов и кристаллической воды была рассчитана стандартная энергия Гиббса образования из элементов минералов сложных составов алунитовой группы - бедантитов, биверитов и ярозитов из олово-полиметаллического месторождения «Шерловая гора» (Забайкалье). Полученные термодинамические характеристики минералов (табл. 1) были включены в базу данных ПК «Селектор» и могут быть использованы в геохимических расчетах с их участием.

Таблица 1. Свободные энергии Гиббса минералов алунитовой группы

Формулы минералов	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
Бедантиты	
$Pb_{0.97}Al_{0.6}Fe_{2.37}As_{1.35}P_{0.08}S_{0.57}O_{7.42}(OH)_{6.58}$	-3422.494
$PbCu_{0.41}Fe_{2.57}As_{1.35}S_{0.65}O_{7.15}(OH)_{6.85}$	-2821.272
$Pb_{1.04}Fe_3As_{0.51}S_{1.49}O_{8.57}(OH)_{5.43}$	-2740.961
$Pb_{1.05}Cu_{0.46}Zn_{0.33}Al_{0.21}Fe_{2.04}As_{0.56}P_{0.01}Si_{0.08}S_{1.35}O_{7.7}(OH)_{6.3}$	-3347.546
$Pb_{1.06}Cu_{0.47}Zn_{0.27}Al_{0.24}Fe_{2.03}As_{0.52}P_{0.04}Si_{0.09}S_{1.35}O_{7.67}(OH)_{6.33}$	-3336.353
$Pb_{1.05}Cu_{0.56}Zn_{0.14}Al_{0.28}Fe_2As_{0.61}S_{1.39}O_{7.73}(OH)_{6.27}$	-2618.041
Бивериты	
$Pb_{1.05}Cu_{0.55}Zn_{0.23}Al_{0.25}Fe_{2.01}As_{0.47}Si_{0.1}S_{1.43}O_{7.77}(OH)_{6.23}$	-2687.443
$Pb_{1.03}Cu_{0.59}Zn_{0.23}Al_{0.3}Fe_{1.93}As_{0.44}P_{0.03}Si_{0.07}S_{1.46}O_{7.78}(OH)_{6.22}$	-3246.010
PbFe-сульфаты	
$Pb_{1.03}Fe_{2.97}As_{0.36}S_{1.64}O_{8.61}(OH)_{5.39}$	-2719.936
$Pb_{1.01}Fe_{2.98}As_{0.3}S_{1.7}O_{8.66}(OH)_{5.34}$	-2712.416
Pb-ярозит	
$K_{0.03}Pb_{0.46}Fe_{2.94}S_2O_{7.77}(OH)_{6.23}$	-2703.703
Ярозиты	
$K_{1.02}Fe_{2.96}S_2O_{7.9}(OH)_{6.1}$	-2766.703
$K_{0.66}Pb_{0.35}Cu_{0.31}Fe_{2.68}As_{0.26}S_{1.74}O_{7.76}(OH)_{6.24}$	-2734.068
$K_{0.94}Pb_{0.1}Cu_{0.01}Fe_3As_{0.28}S_{1.72}O_{7.88}(OH)_{6.12}$	-2797.015

Усовершенствованы методы обработки экспериментальных и расчетных термодинамических данных. Предлагаемые подходы направлены на более точное описание фазовых переходов, что позволяет сравнивать и корректировать

термодинамические свойства, а также поможет рассчитать термодинамические параметры неизученных соединений. Предложены уравнения регрессии для расчета стандартной энтропии и энтальпии образования силикатов и боратов лития, натрия и калия. Полученные значения энтропии и энтальпии силикатов щелочных металлов (табл. 2) и боратов щелочных металлов могут быть использованы для моделирования геохимических систем.

Таблица 2. Стандартные значения энтропии и энтальпии K, Li, Na силикатов

Силикат	Средние значения	Источник	Средние значения $\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	Источник
Li ₂ SiO ₃	81.76±2.22 (±2.7 %)	[1-3]	-1630±24 (±1.5 %)	[1-4]
	81.5	Расчет	-	Расчет
Li ₂ Si ₂ O ₅	123.85±2.1 (±1.7 %)	[1-4]	- * -2561±4 (±0.2 %)	[3] [1, 2, 4]
	124.67	Расчет	-	Расчет
Na ₂ SiO ₃	113.85±1.3 (±1.1 %)	[1]	-1544.5±23.5 (±1.5 %)	[1, 2, 5, 7]
	116.95	Расчет	-	Расчет
Na ₂ Si ₂ O ₅	161.88*	[4]	-2439.5±39.5 (±1.6 %)	[1, 2, 5, 7]
	164.82±2.5 (±1.5 %)	[5]	-2464.96	Расчет
	160.10	Расчет		
K ₂ SiO ₃	138.07	[3]	-1568±50 (±3.2 %)	[1-3, 6]
	146.15±0.8 (±0.6 %)	[1]	-1570.75	Расчет
	146.58	Расчет		
K ₂ Si ₂ O ₅	182.00*	[3]	-2496±18 (±0.7 %)	[1-3, 6]
	190.58±0.42 (±0.2 %)	[6]	-2490.54	Расчет
	189.73	Расчет		
Na ₄ SiO ₄	195.78±2.5 (±1.3 %)	[7]	-2180±100 (±4.6 %)**	[2, 3, 7]
	190.74	Расчет	-2170.56	Расчет
K ₂ Si ₄ O ₉	198.93±3.98 (±2 %)	[8]	-3402.4±5*	[2]
	232.1±10.4 (±4.5 %)	[9]	-4325±11 (±0.2 %)	[3, 8]
	256.8±0.6 (±0.2 %)	[10]	-4330.11	Расчет
	265.68	[3]		
	276.04	Расчет		
Na ₆ Si ₂ O ₇	348.05*	[7]	-3582.16***	[7]
	309.62±12.55 (±4 %)	[2]	-3715.73	Расчет
	307.69	Расчет		
Na ₂ Si ₃ O ₇	215.89	[3]	-3385±2.6 (±0.1 %)**	[2, 3]
	203.26	Расчет	-	Расчет

*-значение значительно отличается от значений в других источниках;

** - ошибка не указана, поэтому использовались минимальные и максимальные значения, рассчитанные на основе среднего значения;

*** - отдельные данные из источников литературы без ошибок данных.

Методом регрессионного анализа с учетом погрешности исходных данных (весов) рассчитаны значения энтальпии образования, стандартной энтропии и теплоемкости

щелочных и щелочноземельных германатов (табл. 3). Возможности представленного способа расчета существенно возросли за счет возможности расширения матрицы исходных данных вне зависимости от кристаллической структуры соединений. Термодинамические свойства щелочных германатов получены впервые и могут быть в дальнейшем использованы в физико-химических моделях магматических расплавов.

Таблица 3. Расчетные значения термодинамических функций германатов в кристаллическом состоянии.

Соединение	$S^\circ (298.15 \text{ K})_1$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$\Delta_f H^\circ (298.15 \text{ K})$, кДж моль ⁻¹	$C_p^\circ (298.15 \text{ K})_1$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ (298.15 \text{ K})_1$ кДж моль ⁻¹
MgGeO ₃	77.84 (3.1%)	-1236 (2.6%)	89.58 (0.4%)	-1148
Mg ₂ GeO ₄	107.02 (0.3%)	-1845 (0.8%)	127.2	-1725
CaGeO ₃	97.53 (2%)	-1287 (0.4%)	94.71 (0%)	-1203
Ca ₂ GeO ₄	146.41 (0%)	-1948 (2.3%)	137.46	-1835
Ca ₃ GeO ₅	195.29 (0%)	-2608 (0%)	180.22	-2467
BaGeO ₃	123.85 (0%)	-1283 (3.3%)	98.39 (1.6%)	-1201
Ba ₂ GeO ₄	199.04 (0%)	-1940 (3.5%)	144.82	-1830
Ba ₃ GeO ₅	274.24 (0%)	-2596 (4.9%)	191.24	-2460
Li ₂ GeO ₃	93.26 (2.3%)	-1325	106.42 (4.1%)	-1235
Na ₂ GeO ₃	132.08 (9.4%)	-1206	120.41 (0.8%)	-1114
K ₂ GeO ₃	165.86 (1.7%)	-1196	128.47 (0.1%)	-1106
Li ₄ GeO ₄	137.86	-2024	160.87	-1805
Na ₄ GeO ₄	215.51	-1786	188.87	-1685
K ₄ GeO ₄	283.06	-1766	204.97	-1677
Li ₂ Ge ₂ O ₅	141.92	-1952	158.38	-1899
Na ₂ Ge ₂ O ₅	180.74	-1833	172.38	-1657
K ₂ Ge ₂ O ₅	214.52	-1823	180.43	-1642

Раздел 2. Построение термодинамических моделей рудообразования

2.1 Модели стадийности минералообразования с реставрацией флюидного режима формирования золотоносных родингитов

Наибольшую известность среди золотоносных имеют родингиты Карабашского массива альпинотипных гипербазитов на Южном Урале. Полоса родингитов прослеживается почти непрерывно на расстояние до 2,5 км вдоль центральной части массива. На всем протяжении полосы родингиты золотоносны, но наиболее богата золотом центральная ее часть (месторождение Золотая Гора), отработанная до глубины 200 м. Местоорождение Золотая Гора, несмотря на свой незначительный масштаб, является, тем не менее, самым крупным из описанных в литературе местоорождений золота данного типа. Уникальность местоорождения определяется, прежде всего, присутствием на

нем необычного по составу медистого золота, представленного Au-Cu интерметаллидами, ассоциирующими с твердыми растворами системы Au-Ag-Hg. Промышленные концентрации золота приурочены к телам хлорит-гранат-пироксеновых пород, относимых исследователями к родингитам или хлограпитам (агрегатов хлорита, граната и пироксена).

2.1.1 Оценка *P**T**X*-условий и состава флюида

Основными факторами, определяющими их минеральный состав, являются температура и состав флюидной фазы. Согласно данным [11, 12] оптимальные условия образования родингитов везувиан-гранат-пироксенового состава – $T = 450-350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2-4$ кбар и низкие концентрации двуокиси углерода - $X_{\text{CO}_2} < 0.02$ (мол. доли). Нами было оценено влияние содержания CO_2 во флюиде на образующиеся минеральные ассоциации при взаимодействии флюида с родингитами (рис. 1). Исходный состав флюида выбирался с учетом разной степени его насыщенности углекислотой: 0.4, 4 и 40 mol. % CO_2 . Расчеты для диапазона $T=250-450\text{ }^{\circ}\text{C}$ показывают, что при содержании CO_2 во флюиде выше 0.4 mol. % в образующейся породе резко возрастает количество карбоната, кварца, а при высоком *W/R* также графита. Эти данные убеждают нас в правильности выбора низкого содержания углекислоты во флюиде ($X_{\text{CO}_2} = 0.004$), принятого для модельных расчетов, поскольку количество карбоната в родингитах Карабашского массива очень мало (менее 1-2 об.%), а кварц и графит в них отсутствуют.

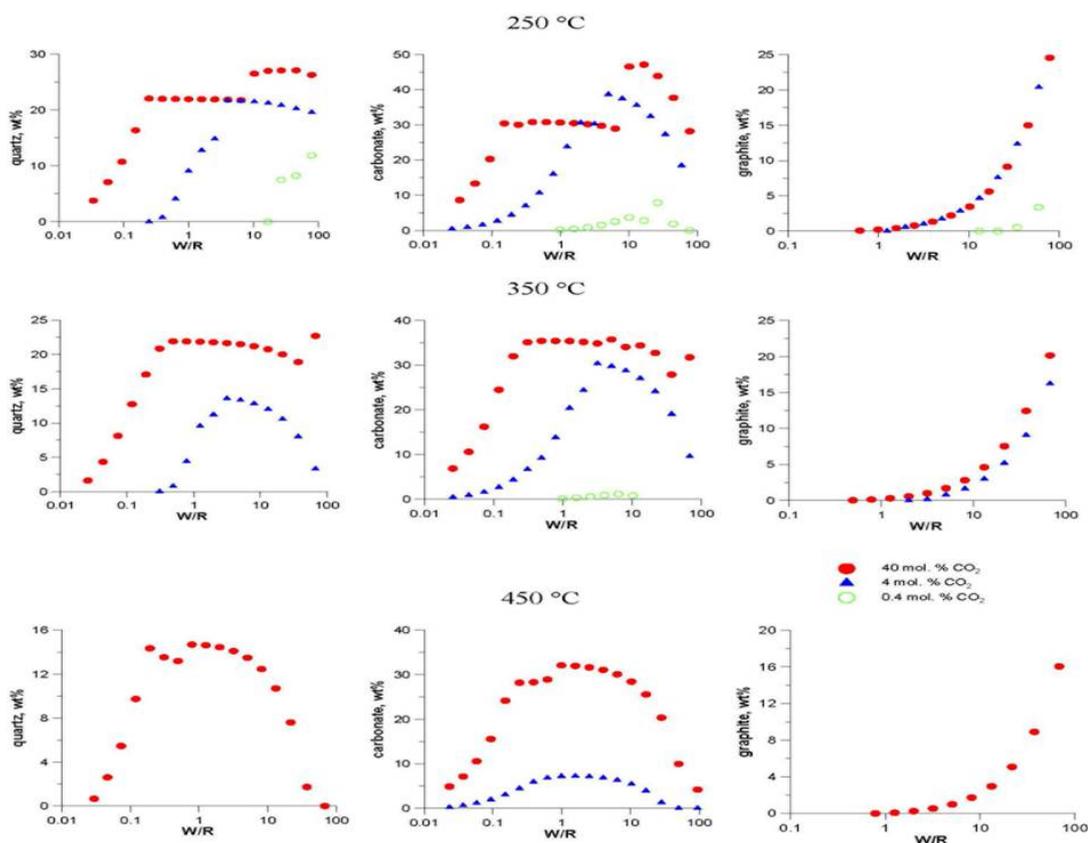


Рис. 1. Количество карбоната, кварца и графита при разных содержаниях CO_2 во флюиде.

2.1.2 Гидротермальная модель

Была исследована гидротермальная модель формирования золота в родингитах: однократная разгрузка в открытом пространстве глубоководного золотоносного флюида с соотношениями компонентов, соответствующих родингиту, с учетом его взаимодействия с вмещающими серпентинитами.

Флюид в модели (0,4 мол.% CO_2 , 0,2 моль% HCl и 1,4 моль% H_2 в 1 кг воды) взаимодействует при $T = 650^\circ\text{C}$ и $P = 4$ кбар с гипотетической породой, состоящей из 100 г родингитов и 1 г серпентинита. Количество рудных компонентов принято близко к средним по месторождению: Ag (2,22 г/т), Cu (760 г/т), Hg (0,56 г/т), Au (5 г/т).

Сульфидные комплексы золота $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ и AuHS преобладают во флюиде до 400°C , тогда как при $T > 400^\circ\text{C}$ основным носителем золота в растворе является AuOH . В твердых фазах до 350°C присутствует твердый раствор, преимущественно состава Au-Ag , при 400°C формируется тетрааурикуприд (AuCu), далее при повышении температуры – твердые растворы Au-Cu-Ag (450°C) и Cu-Au (500°C). Сульфидные комплексы серебра и меди преобладают при более низких температурах, выше 350°C возрастает значение хлоридных и гидроксидных комплексов. В твердых фазах все серебро содержится в

твердом растворе Au-Ag-Cu-Hg, а медь преимущественно в виде сульфидных комплексов (рис. 2).

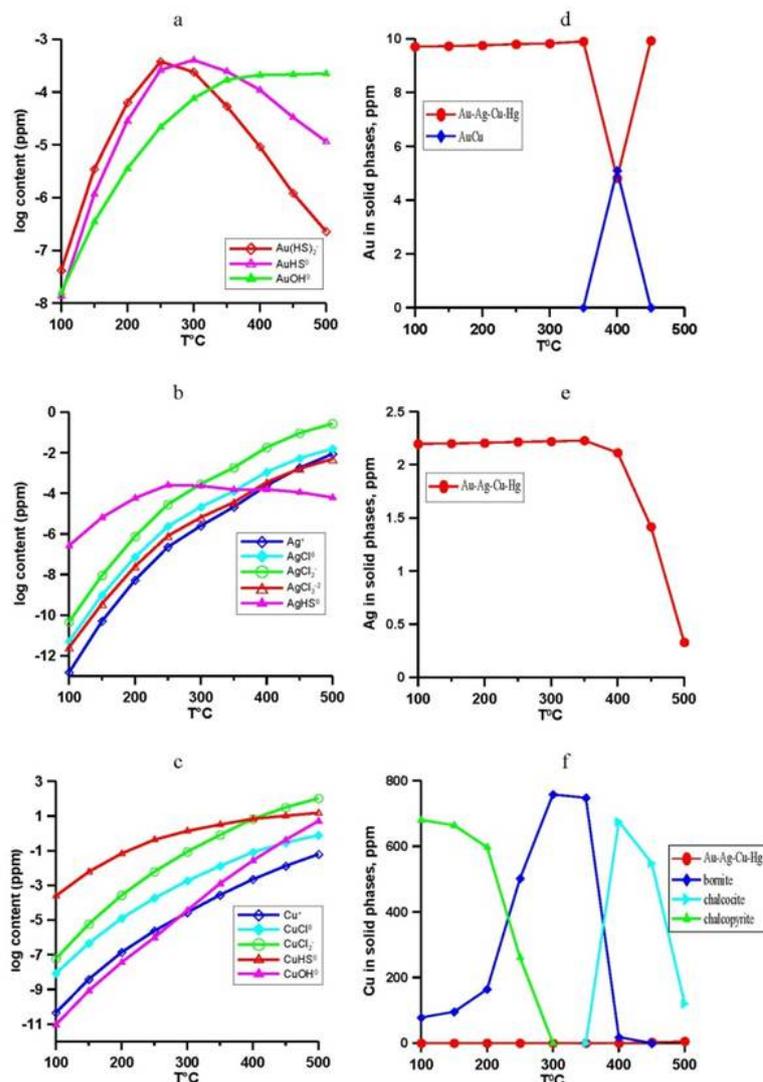


Рис. 2. Рудные компоненты в гидротермальной модели: Au во флюиде (a) и в твердой фазе (d), Ag во флюиде (b) и в твердой фазе (e), Cu во флюиде (c) и в твердой фазе (f).

При $T = 450$ °C количество тетрааурикуприда начинает превышать фазу Au-Ag-Cu-Hg при содержании Au во флюиде > 0.8 г/т (рис. 3). Неупорядоченный твердый раствор представлен сплавом с соотношениями компонентов от $Au_{0.3}Ag_{0.7}$ до $Au_{0.4}Ag_{0.6}$. Снижение температуры флюида до 350 °C приводит к образованию неупорядоченного твердого раствора Au-Ag-Cu-Hg на всем интервале содержания Au = 0.1 – 10 г/т. Состав твердого раствора Au-Ag-Cu-Hg изменяется от $Au_{0.2}Ag_{0.8}$ до $Au_{0.7}Ag_{0.03}$. При $T = 250$ °C появляется интерметаллид Au_3Cu , содержание которого начинает превышать твердый раствор Au-Ag-

Cu-Hg, при Au во флюиде > 6 г/т. Твердый раствор Au-Ag имеет состав от $Au_{0.2}Ag_{0.8}$ до $Au_{0.9}Ag_{0.1}$ с примесью ртути до 0.01 мольной доли.

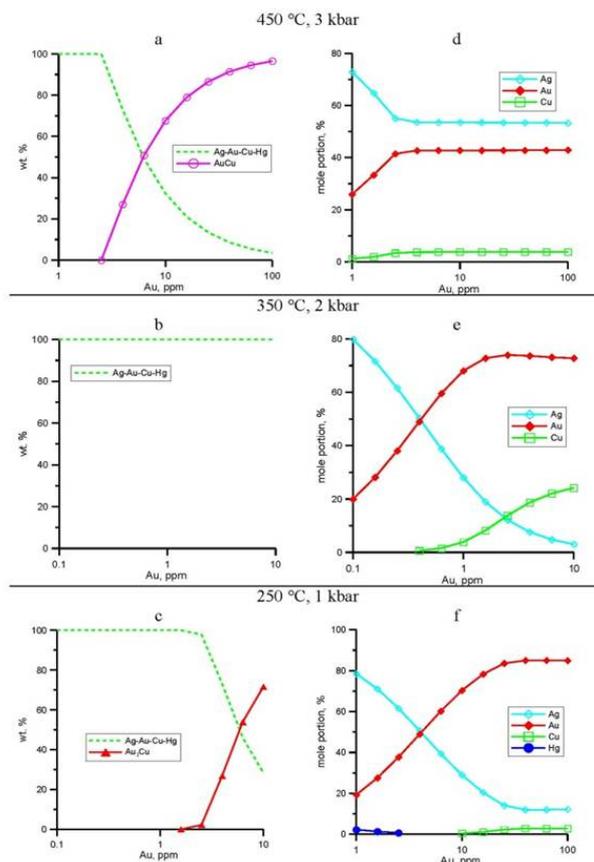


Рис. 3. Золото в гидротермальной модели: содержание в твердых фазах (а-с) и в составе неупорядоченного твердого раствора Au-Ag-Cu(-Hg) (d-f).

Выводы по гидротермальной модели

- Полученные данные о минеральном составе родингитов, состоящем из хлорита, пироксена и граната, согласуются с наблюдаемым содержанием этих минералов в породах месторождения Золотая Гора. Фазы золота, находящиеся в равновесном соотношении с минералами родингита, представлены Hg-Cu-содержащими золото-серебряными твердыми растворами, а также интерметаллическими соединениями AuCu и Au_3Cu . Температурный интервал образования родингитов 1-й и 2-й стадии месторождения Золотая Гора (420-470 °C) согласуется с модельными условиями осаждения твердых растворов Au-Ag и тетрааурикуприда, в результате разгрузки флюида при $T = 450^\circ C$. Температурный интервал минералов 3-й стадии (310-230 °C) соответствует как условиям стабильности Au_3Cu в гидротермальной модели ниже 350 °C, так и критической

температуре упорядочения твердого раствора этого состава при 230 °С [13]. Расчеты показывают, что значительные количества минерала Au₃Cu могут образовываться только из богатых золотом растворов (более 2 г/т). При более низком содержании золота в растворе минерал не образуется.

- Твердые растворы Au-Ag присутствуют в продуктах всех стадий образования родингитов, что хорошо согласуется с данными модели, показывающими вероятность их образования в результате разгрузки флюида при температуре 450 °С и ниже, при этом золото варьирует от 0,1 до 10 г/т. Соотношения компонентов модельных твердых растворов Au-Ag широко изменяются и зависят от температуры осаждения и содержания золота в растворе. В природных образцах состав твердых растворов Au-Ag, обычно содержащих ртуть, также широко варьируется от кюстелита до электрума в сочетании с аурикупридом и тетрааурикупридом 1 и 2 стадий до золота высокой пробыности (Au > Ag) среди минералов 3-го этапа по классификации [14] в хлоритовых породах, хлоритизированных и карбонизированных серпентинитах из Карабашского массива.

2.1.3 Метасоматическая модель

Модель включает в себя различные этапы взаимодействия золотоносного флюида (W), поднимающегося на поверхность, с породами (R) при разных соотношениях (W/R), когда первоначально кислый раствор сначала становился близким к нейтральному, затем слабощелочным, а далее щелочным.

Состав глубинного флюида в модели - 0,4 мол.% CO₂, 0,2 моль% HCl и 1,4 моль% H₂, растворенного в 1 кг воды, количество рудных компонентов принято близко к средним по месторождению, согласно данным анализа ICP-MS (ИГГ, УрО РАН): Ag (2,22 г/т), Cu (760 г/т), Hg (0,56 г/т), Au (5 г/т). Состав породы - типичные образцы хлорит-гранат-пироксенового родингита [15] и антигоритового серпентинита [16].

Исходный хлорит-гранат-пироксеновый состав родингита устойчив в температурном интервале (250-450 °С) в порододомирующем режиме (W / R < 1). В условиях преобладания флюида (1 < W/R < 30) состав родингита имеет тенденцию к паранезису пироксен-хлорит. При увеличении W/R > 30 возрастает доля хлорита, приводящая к образованию хлоритолита. Последнее сопровождается небольшим количеством других минералов: тальк и тремолит при 350-450 °С, карбонат, тальк, тремолит, кварц при 250 °С (рис. 4).

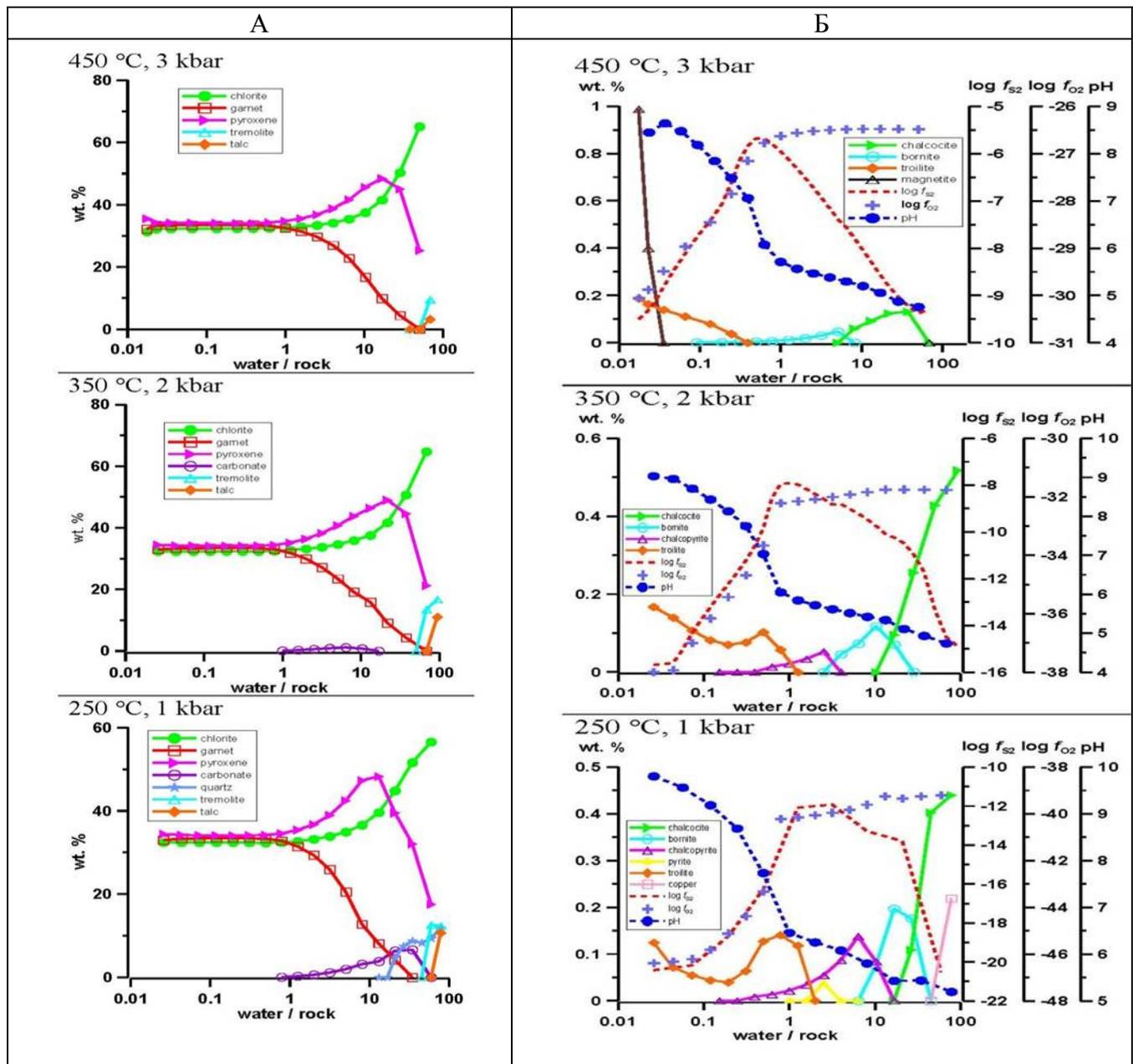


Рис. 4. Метасоматическая модель. А - породообразующие минералы; Б - акцессорные минералы и параметры флюида.

Рассчитанная модель также содержит акцессорные минералы (менее 1 мас.%), главным образом, сульфиды меди и железа (рис. 4). Смена окислительно-восстановительных условий при 450 °C и 3 кбар определяется образованием троилит-борнит-халькопиритового буфера и $\log f_{S_2}$ от -5,7 до -9,5. При 350 °C и 2 кбар состав буфера представлен борнит-халькозин-халькопиритом с более значимым количеством образуемых сульфидов меди и железа, $\log f_{S_2}$ от -8 до -15,8. Уменьшение Т-Р до 250 °C и 1 кбар приводит к добавлению пирита в состав буфера с осаждением самородной меди ($W/R > 50$), $\log f_{S_2}$ от -12 до -20. Редокс-условия меняются при смене троилитового и борнит-халькозинового буферов. При выходе $\log f_{O_2}$ на стабильный уровень ($\log f_{O_2} = -26,5$, $T =$

450 °C; $\log f_{O_2} = -32$, $T = 350$ °C; $\log f_{O_2} = -40$, $T = 250$ °C;) фугитивность S_2 уменьшается с увеличением отношения вода/горная порода при заданных T и P при соотношениях $W/R > 0.7$ ($T = 450$ °C), $W/R > 1$ ($T = 350$ °C), $W/R > 5$ ($T = 250$ °C).

Образование интерметаллидов $AuCu$ и $AuCu_3$ наблюдалось при взаимодействии родингита с флюидом на всем интервале 250 - 450 °C (рис. 5). При этом $AuCu$ доминирует при 350 - 450 °C, где этот минерал отмечен в широком диапазоне отношений W/R , при 250 °C он образуется только при $W/R \sim 100$. Аурикуприд ($AuCu_3$) наоборот начинает превалировать при понижении температуры с выраженной тенденцией к образованию на начальных этапах взаимодействия воды с породой ($W / R \leq 0.1$). Образование минерала Au_3Cu было обнаружено при взаимодействии флюида с $T = 250$ °C и высокой $W/R > 10$. Расчеты показывают, что концентрация золота в руде этой фазы может достигать более 10 г/т. Твердые растворы системы $Au-Ag-Cu-Hg$ присутствуют во всем диапазоне температур. Количество золота в них увеличивается по мере увеличения отношения W/R .

В составе твердого раствора при $0.1 < W/R < 10$ преобладает Au с небольшими количествами Ag и Cu . Бинарный твердый раствор $Au-Cu$ ($Au:Cu \sim 2:3$) с незначительными количествами Ag (образуется при низких $W / R \sim 0.1$ и высоких $W / R \sim 100$ при 450 °C. Образование бинарного твердого раствора $Au-Ag$ возможно при $W/R > 10$ при 350-450 °C. Интересно, что образование золото-серебряных амальгам ($Ag-Hg$, $Au-Hg$ и $Au-Ag-Hg$) имеет место только тогда, когда родингит взаимодействует с низкотемпературным флюидом (250 °C). Первичная медь, содержащаяся в исходном родингите, становится неустойчивой на начальных этапах взаимодействия с флюидом ($W/R < 0.1$).

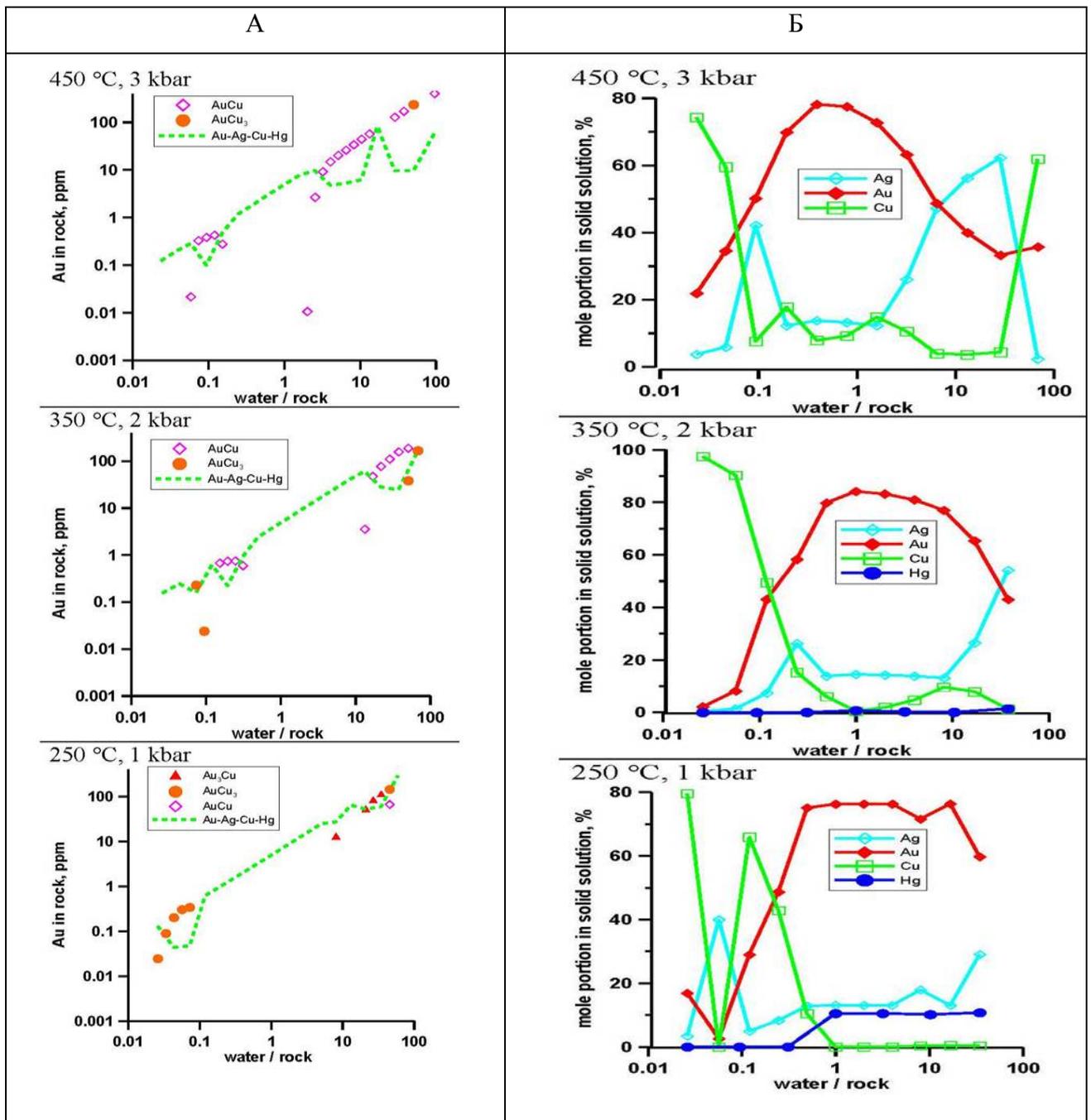


Рис. 5. Золото в метасоматической модели. А – распределение золотосодержащих фаз; Б – состав твердого раствора Au-Ag-Cu-Hg.

Образование интерметаллидов только при низких условиях f_{O_2} and f_{S_2} согласуется с наличием этих минеральных комплексов в измененных абиссальных перидотитах (рис. 6). Фугитивность серы (f_{S_2}) при образовании Au-Cu интерметаллидов (AuCu₃, AuCu, Au₃Cu) на месторождении Золотая Гора соответствует условиям низкого и очень низкого уровня сульфидизации. Он значительно ниже f_{S_2} при образовании Au-Ag отложений в лиственитах из офиолитовых массивов Южного Урала.

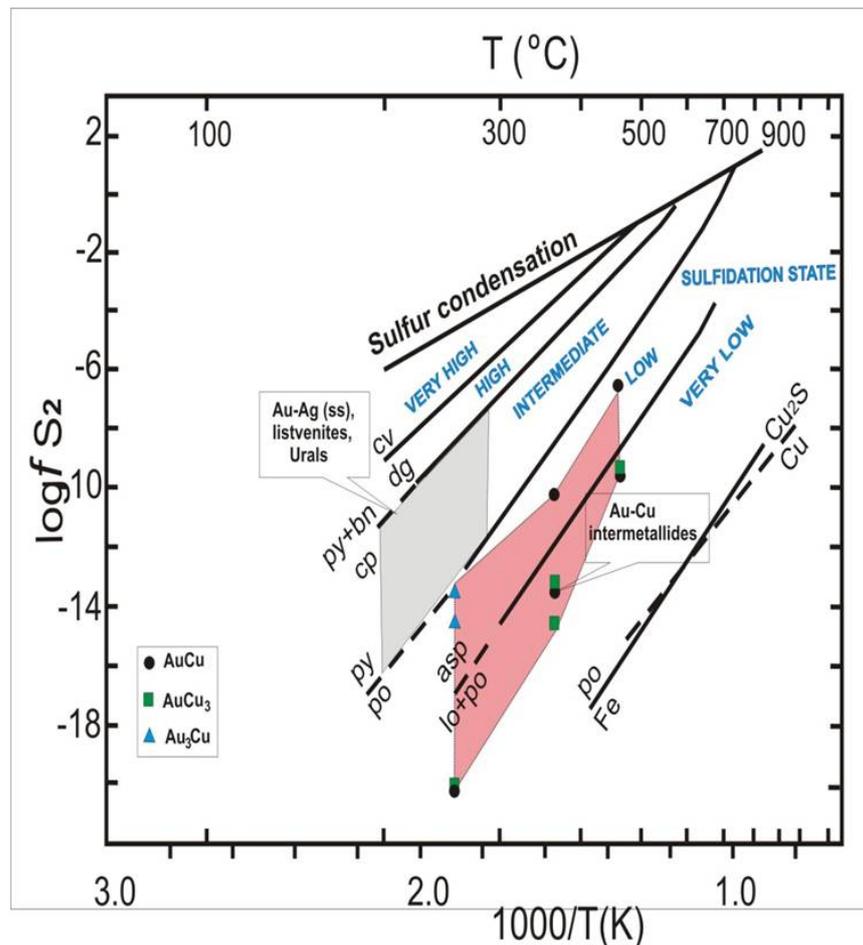


Рис. 6. Данные моделирования на модифицированной диаграмме [17].

Выводы по метасоматической модели

Наиболее полное соответствие минерального состава и парагенезисов минералов в системе Au-Ag-Cu (Hg) реализуется в метасоматической модели. В этой модели протолитовой породой является ранее образованный родингит. При воздействии на него низко углекислотного золотосодержащего раствора основные минералы родингита остаются устойчивыми в порододомирующем режиме ($W/R < 1$). По мере увеличения W/R хлорит-гранат-пироксеновый состав родингита сменяется породой с преобладанием в ней хлорита.

В метасоматической модели образуются все известные на месторождении Золотая Гора минералы золота, такие, как золото-медные, серебро-содержащие золото-медные и медь-содержащие Au-Ag твердые растворы, а также интерметаллиды: аурикуприд ($AuCu_3$), тетра-аурикуприд ($AuCu$) и Au_3Cu . Формирование Au-Cu твердого раствора отмечено при температуре 250-350°C ($W/R < 1$) или 450°C ($W/R > 10$). Твердые растворы Au-Ag-Hg и самородная медь образуются только при 250 °C. В парагенезисах с

минералами золота присутствует халькозин, который преобладает над борнитом и халькопиритом.

2.2 Модели формирования Au-Ag минерализации эпитеpмальных золото-серебряных месторождений

Эпитеpмальное золото-серебряное (Au-Ag) месторождение Роговик (Северо-Восток России) находится на территории одного из самых богатейших по запасам золота и серебра Омсукчанского рудного района Магаданской области и представляет перспективный промышленный объект [18].

Выполнены термодинамические расчеты, моделирующие условия образования трех типов руд месторождения Роговик: золото-серебряных – на раннем рудообразующем этапе; серебро-полиметаллических и золото-серебро-полиметаллических, имеющих преимущественно серебряный состав – на более позднем (рис. 7). Расчёты проведены в рамках геохимической системы C–K–Na–Ca–Mg–Mn–Al–Si–Ti–Fe–Zn–Cu–Pb–Au–Ag–Hg–S–Se–As–Sb–Cl–H–O с помощью программного комплекса «Selektor». Рассмотрено несколько сценариев формирования золото-серебряной минерализации на раннем этапе: 1) кипение гидротермального модельного раствора; 2) взаимодействие остаточного раствора с вмещающими породами; 3) смешение рудоносной газовой фазы с метеорными водами. Для позднего этапа рассчитано формирование «серебряных» руд при участии рудообразующего раствора, генетически связанного с глубокозалегающим гранитным массивом, а также вмещающих пород с золото-серебряными рудами первого этапа. Рассмотренные физико-химические модели в значительной мере описывают образование трёх типов руд на изучаемом объекте и могут быть применены к другим эпитеpмальным месторождениям со сходной минерализацией.

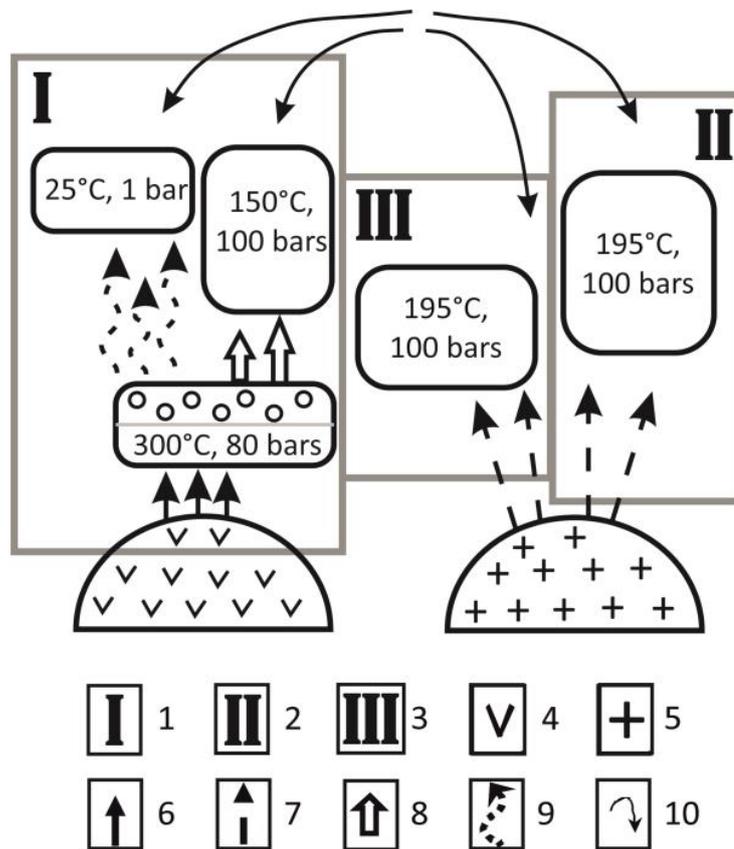


Рис.7. Схематичное изображение сценария формирования руд месторождения Роговик.

1 – золото-серебряные руды; 2 - серебро-полиметаллические руды; 3 - «полиформационные» руды; 4 - источник-1 диоритового состава; 5 - источник-2 гранитоидного состава; 6 - восходящий поток гидротерм из источника-1; 7 - восходящий поток гидротерм из источника-2; 8 - остаточный рудоносный раствор после кипения; 9 - парогазовая фаза, образовавшаяся при кипении; 10 - метеорные воды.

Заключение

В рамках выполнения основных задач проекта проведена научно-исследовательская работа по развитию алгоритмического, программного и термодинамического обеспечения имитационного моделирования рудообразующих систем и созданы модели физико-химических процессов различных этапов формирования рудных месторождений.

Проведенное моделирование образования золотосодержащих родингитов на месторождении «Золотая Гора» указывает на возможность равновесных соотношений минералов системы Au-Ag-Cu-Hg с пороодообразующими минералами родингитов и, следовательно, способность классифицировать золотонесущие родингиты, как особый тип минеральной системы.

Золотая минерализация в родингитах может образовываться, как одновременно с формированием родингитов в режиме однократной разгрузки глубинного флюида, так и при метасоматическом замещении ранее сформированных родингитов под воздействием золотосодержащего водно-хлоридного флюида. Образование интерметаллидов Au-Cu на месторождении Золотая Гора происходило под воздействием слабокислотных гидротермальных растворов ($pH = 3.5 \div 5$) с низкой фугитивностью O_2 и S_2 : $\log f_{O_2} = -26 \div -47$, $\log f_{S_2} = -8 \div -20$. Вместе с тем, механизм замещения природной меди золотоносной фазой, предложенный Э.М. Спиридоновым и П.А. Плетневым (Спиридонов, Плетнев, 2002), в метасоматической модели не был подтвержден выполненными расчетами.

Проведенное термодинамическое моделирование подтвердило гипотезу о том, что формирование значительных содержаний золота на месторождениях, для которых характерно многоярусное оруденение, к которым относится месторождение Роговик, возможно при сочетании двух процессов: вскипании высокотемпературных флюидов под экраном вулканогенных толщ и последующем смешивании глубинных вод с подземными водами вблизи зоны структурного несогласия, где возможно резкое охлаждение и окисление рудоносных растворов.

Научный уровень выполненной НИР в целом отвечает современным требованиям, предъявляемым к работам по развитию методов термодинамических расчетов и их применению к проблемам природного минералообразования, и можно с полным основанием сказать, что полученные результаты соответствуют мировому уровню, а по ряду позиций опережают аналогичные зарубежные работы в области компьютерного моделирования физико-химических процессов различных этапов формирования рудных месторождений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Chase, M.W. JANAF thermochemical tables [Text] / M.W. Chase. – Washington. – 1985. – V. 14. – 926 p.
- 2 Глушко, В.П. Термические константы веществ [Текст]: справочник / В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ – 1981. – Т. 10, ч. 2. – 441 с.
- 3 Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В.И. Бабушкин, О.П. Мчедлов-Петросян, Г.М. Матвеев. – М.: Издательство литературы по строительству. – 1972. – 351 с.
- 4 Labban, A. Heat capacities and derived thermodynamic properties of lithium, sodium, and potassium disilicates from $T = (5 \text{ to } 350) \text{ K}$ in both vitreous and crystalline states [Text] / A. Labban, R. Berg, J. Zhou // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2007. – V. 39. – P. 991–1000.
- 5 Kelley, K.K. The specific heats at low temperatures of crystalline ortho-, meta-, and disilicates of sodium [Text] / K.K. Kelley // Journal of the American Chemical Society. – 1939. – V. 61. – № 2. – P. 471–473.
- 6 Гурвич, Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст]: справочник / Л.В. Гурвич. – М.: Наука. – 1982. – Т. 4, кн. 1. – 623 с.
- 7 McCready, N.W. The thermodynamic properties of sodium silicate [Text] / N.W. McCready // Journal of Physical and Colloid Chemistry. – 1948. – V. 52. – P. 1277–1283.
- 8 Geisinger, K.L. Potassium silicate $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ – energetics and vibrational-spectra of glass, sheet silicate, and wadeite-type phases [Text] / K.L. Geisinger, N.L. Ross, P. McMillan, A. Navrotsky // American Mineralogist – 1987. – V. 72 – № 9-10. – P. 984–994.
- 9 Fasshauer, D.W. Heat capacity of wadeite-type $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ and the pressure-induced stable decomposition of K-feldspar [Text] / D.W. Fasshauer, B. Wunder, N.D. Chatterjee, G.W.H. Hohne // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1998. – V. 131. – P. 210–218.
- 10 Yong, W. Heat capacity and phase equilibria of wadeite-type $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ [Text] / W. Yong, E. Dachs, A. Withers, E.E. Essene // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2008. – V. 155. – P. 137–146.
- 11 Лихойдов, Г.Г. Родингиты Северного Сахалина и физико-химические условия их формирования [Текст] / Г.Г. Лихойдов, Л.П. Плюснина // Тихоокеанская геология. – 1992. – № 2. – С. 53-65.
- 12 Плюснина, Л.П. Физико-химические условия формирования родингитов по экспериментальным данным [Текст] / Л.П. Плюснина, Г.Г. Лихойдов, Г.П. Зарайский // Петрология. – 1993. – Т. 1. – № 5. – С. 557-568.

13 Вол, А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. [Текст] В 3 т. Т. 3. / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы. – 1976. – 814 с.

14 Спиридонов, Э.М. Месторождение медистого золота Золотая Гора [Текст] / Э.М. Спиридонов, П.А. Плетнев. – М.: Научный мир. – 2002. – 220 с.

15 Ложечкин, М.П. Новые данные о химическом составе медистого золота [Текст] / М.П. Ложечкин // ДАН СССР. – 1939. – Т. 24. – № 5. – С. 454-457.

16 Берзон, Р.О. Золоторудные гипербазиты [Текст] / Р.О. Берзон. – М.: ВИЭМС. – 1983. – 72 с.

17 Einaudi, M.T. Sulfidation state of fluids in active and extinct hydrothermal systems: transitions from porphyry to epithermal environments [Text] / M.T. Einaudi, J.W. Hedenquist, E.E. Inan // Volcanic, geothermal and ore-forming fluids: Rulers and witnesses of processes within the Earth / S.F. Simmons, I. Graham, (Eds.). – 2003. – Society of Economic Geologists Special Publication 10. – P. 285-314.

18 Кравцова, Р.Г. Минералогия и состав, закономерности распределения и особенности формирования рудной минерализации золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) [Текст] / Р.Г. Кравцова, А.С. Макшаков, Л.А. Павлова // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 10. – С. 1739-1759.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Количество статей, опубликованных по тематике проекта в соответствии с
государственным заданием

индикатор	Ед. измерения	2017
Количество публикаций в мировых научных журналах, индексируемых в базе данных «Сеть науки» (WEB of Science)	единиц	5
Количество публикаций в ведущих российских журналах, индексируемых в РИНЦ	единиц	5
Число тезисов в конференциях	единиц	11
Число охраняемых объектов интеллектуальной собственности:		
зарегистрированных патентов в России	единиц	-
зарегистрированных патентов за рубежом	единиц	-
зарегистрированных программ для ЭВМ	единиц	1

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Перечень основных статей, опубликованных по тематике проекта в 2017 г. в соответствии с государственным заданием

1. Шарапов, В.Н. Численное моделирование неизотермического метасоматического преобразования ультрабазитов мантийного клина под Авачинской группой вулканов (Камчатка) [Текст] / В.Н. Шарапов, Г.В. Кузнецов, Т.Ю. Тимина, А.А. Томиленко, К.В. Чудненко // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 5. – С. 674-700.
2. Zhuravkova, T.V. Physicochemical models of formation of gold–silver ore mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia) [Text] / T.V. Zhuravkova, G.A. Palyanova, K.V. Chudnenko, R.G. Kravtsova, I.R. Prokopyev, A.S. Makshakov, A.S. Borisenko // Ore Geology Reviews. – 2017. – V. 91. – P. 1-20.
3. Штенберг, М.В. Расчет термодинамических свойств щелочных и щелочно-земельных германатов [Текст] / М.В. Штенберг, В.А. Бычинский, О.Н. Королева, Н.М. Коробатова, А.А. Тупицын, С.В. Фомичев, В.А. Кренев // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – № 11. – С. 1468-1473.
4. Soldatova, E. Sources and behaviour of nitrogen compounds in the shallow groundwater of agricultural areas (Poyang Lake basin, China) [Text] / E. Soldatova, N. Guseva, V. Bychinskiy, Z. Sun, P. Bockx, B. Gao // Journal of Contaminant Hydrology. – 2017. – V. 202. – P. 59–69.
5. Golovnykh, N.V. Modeling and reduction of fluorine-containing losses in aluminum production [Text] / N.V. Golovnykh, V.A. Bychinskii, L.M. Filimonova, K.V. Chudnenko // Theoretical foundations of chemical engineering. – 2017. – V. 51. – № 4. – P. 587-593.
6. Чудненко, К.В. Термодинамическое моделирование формирования золотоносных родинитов месторождения Золотая Гора (Карабашский массив, Ю.Урал) [Текст] / К.В. Чудненко, В.В. Мурзин, Г.А. Пальянова // Тез. докл. всерос. конф. "Современные направления развития геохимии" (Иркутск, 18–23 сентября 2017 г.). – Иркутск: Изд-во "Оттиск". – 2017. – С. 171-172.
7. Мурзин, В.В. Условия образования минералов системы Au-Ag-Cu-Hg в родинитах месторождения Золотая Гора (Карабашский массив, Ю.Урал): гидротермальная модель [Текст] / В.В. Мурзин, К.В. Чудненко, Г.А. Пальянова, Д.А. Варламов // Материалы всерос. конф. "Геодинамика, вещество, рудогенез Восточно-Европейской платформы и ее складчатого обрамления" (Сыктывкар, 26-28 сентября 2017 г.). – Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН. – 2017. – С. 127-129.

8. Мурзин, В.В. Термодинамическое моделирование условий образования золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород в хлоритолитах Карабашского массива на Южном Урале [Текст] / В.В. Мурзин, К.В. Чудненко, А.Ю. Кисин, Г.А. Пальянова // Материалы всерос. конф. "Тектонические, магматические, метаморфические факторы формирования и размещения месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых" (XVII Чтения памяти А.Н. Заварицкого) (Екатеринбург, 2-4 октября 2017 г.). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. – 2017. – С. 104-108.

Принятые к публикации

Murzin, V. Physicochemical model for the genesis of Cu-Ag-Au-Hg solid solutions and intermetallics in the rodingites of the Zolotaya Gora gold deposit (Urals, Russia) [Text] / Valery Murzin, Konstantin Chudnenko, Galina Palyanova, Dmitrii Varlamov, Evgeniy Naumov, Franco Pirajno // Ore Geology Reviews – 2018. – V. 93. – P. 81–97.

Объекты Интеллектуальной собственности

Чудненко К.В. Программный комплекс «Selektor» / Св-во о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017618511 от 02.08.2017 г.