

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИГХ СО РАН)

УДК 549.01.08:[53+54
Рег. № НИОКТР АААА-А17-
117041910031-4
Рег. № ИКРБС _____

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИГХ СО РАН,
д.г.-м.н.
_____ А.Б. Перепелов
« ___ » _____ 2019 г.

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ
по теме:

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
БЛАГОРОДНОМЕТАЛЛЬНЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ
РАЗЛИЧНЫХ РУДНЫХ ПРОВИНЦИЙ
(промежуточный)

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.

Руководитель НИР,
главный научн. сотр.,
д-р геол.-мин. наук

К.В. Чудненко

Иркутск 2019

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, гл. науч. сотр.,
д-р геол.-мин. наук

подпись, дата

К.В. Чудненко
(введение, раздел 1, 2,
заключение)

Исполнители:

Ст. науч. сотр.,
канд. геол.-мин. наук

подпись, дата

В.А. Бычинский
(раздел 1)

Научн. сотр.,
канд. геол.-мин. наук

подпись, дата

Н.Н. Брюханова
(раздел 2)

Мл. науч. сотр.,
канд. геол.-мин. наук

подпись, дата

Ю.Н. Шолохова
(раздел 2)

Мл. науч. сотр.

подпись, дата

А.В. Ощепкова
(раздел 1)

Мл. науч. сотр.

подпись, дата

С.Н. Просекин
(раздел 2)

РЕФЕРАТ

Отчет 30 с., 15 рис., 1 табл., 8 источн., 2 прил.

РУДООБРАЗОВАНИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ФЛЮИД, РУДА, МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ, ЗОЛОТО

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

В ходе выполнения НИР получены следующие научные результаты:

1. Разработан способ расчета термодинамических свойств природных минералов, включающий два основных метода для определения термодинамических свойств соединений: регрессионный анализ на основе классического аддитивного метода Неймана–Коппа и расчет с помощью минимизации сводной энергии с использованием модели идеального твердого раствора (программный комплекс «Селектор»).

2. Выполненное моделирование образования сапфириновых жедрититов в результате регрессивной эволюции гранат-шпинелевых метаультрамафитов позволило провести верификацию моделей твердых растворов на реальных природных объектах.

3. С использованием данных по флюидным включениям в породах эпитермального золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) проведены термодинамические расчеты, моделирующие условия образования трех типов руд: золото-серебряных – на раннем рудообразующем этапе; серебро-полиметаллических и золото-серебро-полиметаллических, имеющих преимущественно серебряный состав, – на более позднем.

4. Разработаны модели формирования магнетит-хлорит-карбонатных пород с медьсодержащим золотом в Карабашском массиве гипербазитов (Южный Урал, Россия). Сделан вывод, что образование магнетит-хлорит-карбонатных пород происходило по механизму гидротермального выполнения свободного пространства, а хлоритолитов - по механизму метасоматоза серпентинитов.

Результаты исследований могут быть использованы в изучении основных рудообразующих этапов и физико-химических условий образования минералов золота и серебра эпитермальных месторождений и в прогнозировании наличия рудопроявлений медистого золота в массивах гипербазитов.

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень сокращений и обозначений.....	5
Введение.....	6
Раздел 1 Разработка термодинамического обеспечения для геохимического моделирования процессов рудообразования.....	8
1.1 Создание методов расчета термодинамических свойств компонентов и соединений.....	8
1.2 Верификация моделей твердых растворов на природных образцах.....	10
Раздел 2 Построение термодинамических моделей рудообразования.....	11
2.1 Моделирование эпитермальных золото-серебряных месторождений.....	11
2.1.1 Изучение флюидных включений.....	11
2.1.2 Термодинамические модели.....	12
2.1.3 Выводы.....	16
2.2 Формирование золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород.....	16
2.2.1 Представления о генезисе магнетит-хлорит-карбонатных пород.....	16
2.2.2 Флюидная модель.....	18
2.2.3 Модель подъема глубинных пород в верхние горизонты.....	23
2.2.4 Выводы.....	24
Заключение.....	25
Список использованных источников.....	27
Приложение А. Количество статей, опубликованных по тематике проекта в соответствии с государственным заданием.....	28
Приложение Б. Перечень основных статей, опубликованных по тематике проекта в 2018 г. в соответствии с государственным заданием.....	29

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ПК – программный комплекс

$\Delta_f H^\circ$ – энтальпия образования минерала

Fa – фаялит

Heм – гематит

$\log f_{O_2}$ – логарифм фугитивности (летучести) кислорода

$\log f_{S_2}$ – логарифм фугитивности (летучести) серы

Mag – магнетит

NaCl-экв. – концентрация солевого компонента раствора в эквиваленте NaCl

S° – стандартная энтропия

Spl – шпинель

Spr – сапфирин

Qz – кварц

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий отчет является промежуточным по этапу 2018 г. по теме: «Формирование и эволюция рудно-магматических систем различных геодинамических обстановок».

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

Содержание работ в 2018 г. предусматривало разработку методов расчета термодинамических свойств рудных компонентов и соединений с целью дальнейшего расширения баз термодинамических данных физико-химического моделирования геохимических систем, как основы построения моделей рудообразования. Предложенный подход расчета термодинамических свойств методом минимизации свободной энергии с использованием моделей твердых растворов смешанно-слоистых алюмосиликатов позволил по химическому составу определить сводные стехиометрические формулы, энергию Гиббса, энтальпию образования и энтропию монтмориллонитов и хлоритов. Параметры необходимы для определения условий образования этих компонентов и возможных путей дальнейшего использования в моделировании процессов рудообразования.

Выполненное моделирование образования сапфириновых жедрититов в результате регрессивной эволюции гранат-шпинелевых метаультрамафитов позволило провести верификацию моделей твердых растворов на реальных природных объектах. Показано, что шпинель-сапфириновые реакционные структуры образовались в условиях повышенного потенциала O_2 , близкого буферному равновесию магнетит-гематит.

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

Создание моделей образования золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород и сильно хлоритизированных пород (хлоритолитов), расположенных в пределах Карабашского офиолитового массива, обосновывает основные закономерности рудообразования: 1) магнетит-хлорит-карбонатных пород формировались с участием гидротермального раствора по механизму выполнения свободного пространства, а хлоритолитов - по механизму метасоматоза серпентинитов; 2) источником петрогенных и рудных компонентов могут быть – а) породы (серпентиниты, габброиды, известняки), б) глубинный магматогенный флюид, возможно в смеси с метаморфогенным флюидом,

выделяющимся при дегидратации и десерпентинизации пород нижней коры, а также метеорная вода.

Полученные результаты апробированы в публикациях и докладах на конференциях (Приложения А, Б). Разработанные теоретические и прикладные 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 термодинамического обеспечения для геохимического моделирования процессов рудообразования

1.1 Создание методов расчета термодинамических свойств компонентов и соединений

Разработан способ расчета термодинамических свойств природных минералов, являющийся эффективным дополнением трудоемких и высоко затратных экспериментальных исследований. Данный метод позволяет с достаточной точностью вычислить по химическому составу стехиометрические формулы, значения энтальпии, энергии Гиббса, энтропии и теплоемкости ранее неизученных соединений. Эти параметры необходимы для определения условий образования этих компонентов и возможных путей дальнейшего использования в моделировании природных процессов.

Объектами исследования выбраны щелочные силикаты лития, калия и натрия, а также природные смешанно-слоистые алюмосиликаты из Таганского месторождения и из кальдеры Узон (Камчатка). На примере щелочных силикатов и глинистых минералов сопоставлены возможности и особенности применения методов расчета термодинамических свойств с помощью регрессионного анализа на основе классического аддитивного метода Неймана–Коппа и минимизации свободной энергии с помощью минимизации энергии Гиббса с использованием модели идеального твердого раствора (программный комплекс «Селектор»). Показана хорошая сходимость литературных данных и расчета значений энтальпии и энтропии образования для щелочных силикатов (рисунки 1, 2).

Расчет термодинамических свойств методом минимизации свободной энергии и модели идеальных твердых растворов смешанно-слоистых алюмосиликатов позволил по химическому составу определить сводные стехиометрические формулы, энергию Гиббса, энтальпию образования и энтропию монтмориллонитов и хлоритов. Полученные значения по точности сопоставимы с результатами расплавной калориметрии растворения и справочными данными (таблица 1). Полученные результаты показали, что химический состав мономинеральной фракций не идеален. Поэтому если формула минерала известна заранее, то расчет термодинамических свойств методом минимизации термодинамических потенциалов удобнее выполнять по стехиометрической формуле, корректируя список минералов твердого раствора.

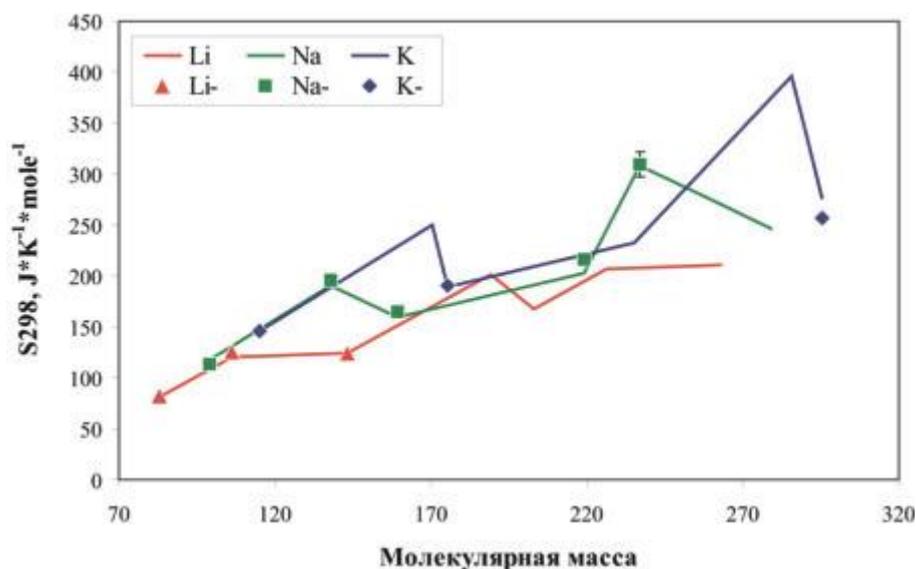


Рисунок 1 – Зависимость стандартной энтропии щелочных силикатов от молекулярной массы (сплошная линия – расчетные, маркеры – литературные данные)

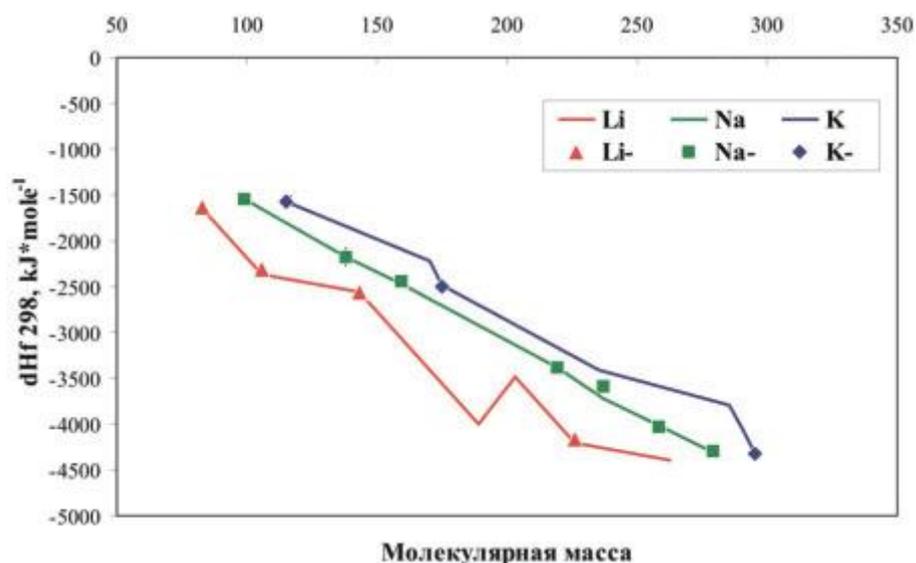


Рисунок 2 – Зависимость стандартной энтальпии образования от молекулярной массы для щелочных силикатов (сплошная линия – расчетные, маркеры – литературные данные)

Таблица 1 – Сравнение расчетов стандартной энтальпии с исходными данными [1]

Данные	Формула	$\Delta_f H^\circ(298K)$ (Дж/моль)
Таганский монтмориллонит		
Исходные	$Na_{0,3}Ca_{0,1}Mg_{0,4}Al_{1,7}Si_{3,9}O_{10}(OH)_2$	-5677600
Расчетные (1)	$Na_{0,3}Ca_{0,1}Mg_{0,4}Al_{1,7}Si_{3,9}O_{10}(OH)_2$	-5731269
Расчетные (2)	$Na_{0,27}Ca_{0,06}Mg_{0,23}Al_{1,75}Si_4O_{10}(OH)_2$	-5684459
Камчатский монтмориллонит		
Исходные	$K_{0,1}Ca_{0,2}Mg_{0,8}Al_{1,6}Fe_{0,1}Si_{3,7}O_{10}(OH)_2$	-5719000
Расчетные (1)	$K_{0,1}Ca_{0,2}Mg_{0,83}Al_{1,66}Fe_{0,1}Si_{3,84}O_{10}(OH)_2$	-5974800
Расчетные (2)	$K_{0,04}Na_{0,003}Ca_{0,16}Mg_{0,44}Al_{1,69}Fe_{0,1}Si_{3,984}O_{10}(OH)_2$	-5715385

Примечание – Расчетные (1) – по стехиометрической формуле (по миналам); Расчетные (2) – по общему химическому составу (по окислам).

1.2 Верификация моделей твердых растворов на природных образцах

Усовершенствована методика оценки условий минералообразования по окислительному потенциалу и P-T условиям с использованием расширенной базы твердых растворов. Изучены сапфирин-шпинелевые реакционные структуры в сапфириновых жедрититах метаультрамафитов Ауланджинского выступа Омолонского массива (Северо-Восток России). Моделирование на ПК Селектор проводилось с использованием расширенной базы твердых растворов, включающей новые модели орто- и клиноамфиболов, биотита, клинопироксена, ильменита, шпинели, сапфирина. На примере образца 329-5 видно, что полученная температура сапфирин-шпинелевого равновесия (рис. 3) хорошо соответствует температуре, определенной по эмпирическому сапфирин-шпинелевому термометру [2].

В результате проведенного исследования было установлено, что сапфириновые жедрититы возникли в результате регрессивной эволюции гранат-шпинелевых метаультрамафитов, температура формирования которых могла превышать 900°C при вероятном давлении не выше 7 кбар. Показано, что шпинель-сапфириновые реакционные структуры образовались в условиях повышенного потенциала O₂, близкого буферному равновесию магнетит–гематит (рисунок 3).

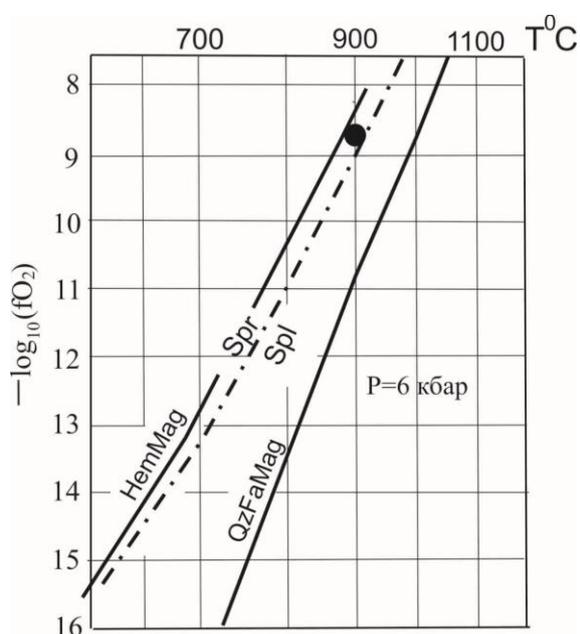


Рисунок 3 – Величина активности кислорода в ассоциации сапфирин-шпинель (черный кружок) для обр. 329-5, $P=6$ кбар

Раздел 2. Построение термодинамических моделей рудообразования

2.1 Моделирование эпitherмальных золото-серебряных месторождений

Термобарогеохимические исследования и результаты моделирования положены в основу предложенного сценария формирования разных по типу продуктивных ассоциаций месторождения Роговик (Северо-Восток России) [3].

2.1.1 Изучение флюидных включений

Флюидные включения (ФВ) были изучены в кварцах золотосеребряного, серебро-полиметаллического и «полиформационного» типов руд, что позволило получить данные о физико-химических условиях, характеризующих каждый из этапов рудогенеза.

В кварце золотосеребряных руд первого вулканогенного этапа были диагностированы 3 типа первичных ФВ: газовой-жидкие, газовой-жидкие с углекислотой и существенно газовые включения. Газовой-жидкие включения с жидкой углекислотой, проявленной при комнатной температуре, встречаются совместно с газовой-жидкими включениями в центральных частях кристаллов кварца. Гомогенизация этих включений происходит в жидкую фазу при температуре 150 – 290°C. Состав раствора характеризуется низкими содержаниями солей (4.8 – 4.9 мас.% NaCl-экв.). По данным КР-спектроскопии в газовой фазе установлены CO₂, CH₄ и H₂ (рисунок 4).

В кварце серебро-полиметаллических руд присутствуют первичные флюидные включения в виде изолированных отдельных включений, либо их групп. Из-за мелких размеров, как первичных, так и вторичных, флюидных включений (5–10 мкм) не удалось провести полный ряд термометрических исследований. Для некоторых наиболее крупных ФВ установлено, что они гомогенизируются в жидкость при температурах от 195 до 220°C, и газовая фаза по данным КР-спектроскопии представлена CH₄.

В «полиформационных» рудах вторичные включения располагаются в трещинах краевых частей кристаллов кварца. По данным крио- и термометрии растворы характеризуются низкими концентрациями солевого компонента менее 2 мас.% NaCl-экв. Температуры минералообразования достигают 150–180°C. В результате КР-анализа были установлены составы газовой и твердой фаз во включениях. В газовой фазе главным компонентом является метан, редко в изолированных включениях (по-видимому, реликты золотосеребряного этапа) определяется подчиненное количество водорода (до 5%). Твердая фаза представлена призматическими кристаллами альбита. Согласно результатам исследования, ФВ являются включениями комбинированного захвата, поскольку содержат малосоленый раствор, газовый пузырек и захваченные кристаллы ксеногенного альбита.

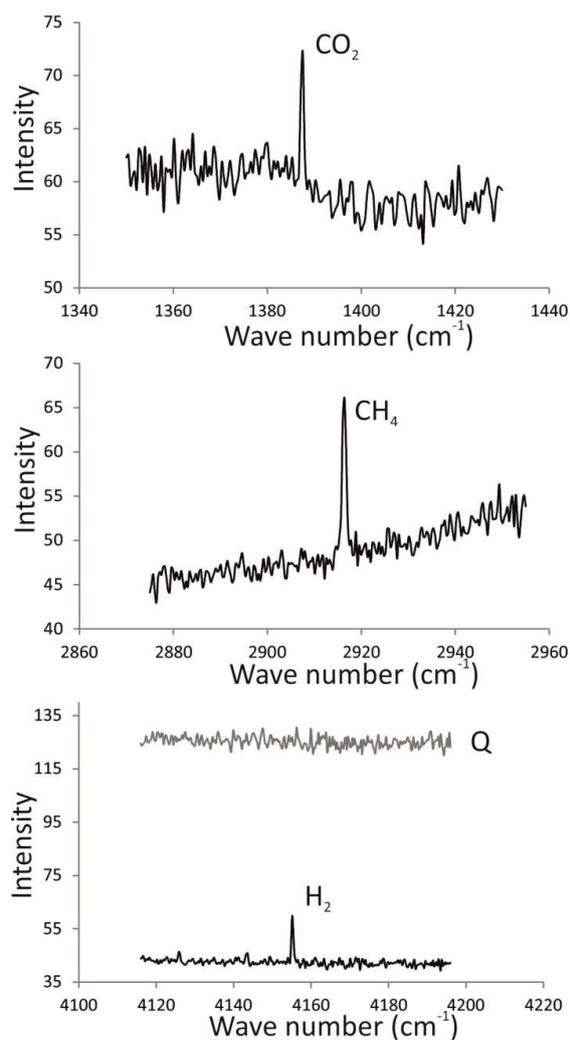


Рисунок 4 – Рамановские спектры, иллюстрирующие составы газовой-жидких включений в кварце золото-серебряных руд месторождения Роговик

2.1.2 Термодинамические модели

Создана физико-химическая модель формирования руд месторождения Роговик (рисунок 5). Моделирование выполнено для системы Na–K–Mg–Ca–Al–Si–Ti–Mn–Fe–Cu–Zn–Pb–Ag–Au–Hg–As–Sb–S–Se–Cl–C–H–O при температурах 25–300°C и давлении 1–100бар. Было рассмотрено несколько сценариев формирования Au-Ag, Ag-Pb «серебряных» и Au-Ag-Pb «полиформационных» руд месторождения Роговик. В качестве рудоносных растворов, сформировавших руды на первом и втором этапах, рассматривались флюиды, генетически связанные с диоритовыми и гранитными массивами, первоисточниками для которых явились отличающиеся по составу и по глубине формирования промежуточные магматические очаги производные родоначальной андезитовой магмы.

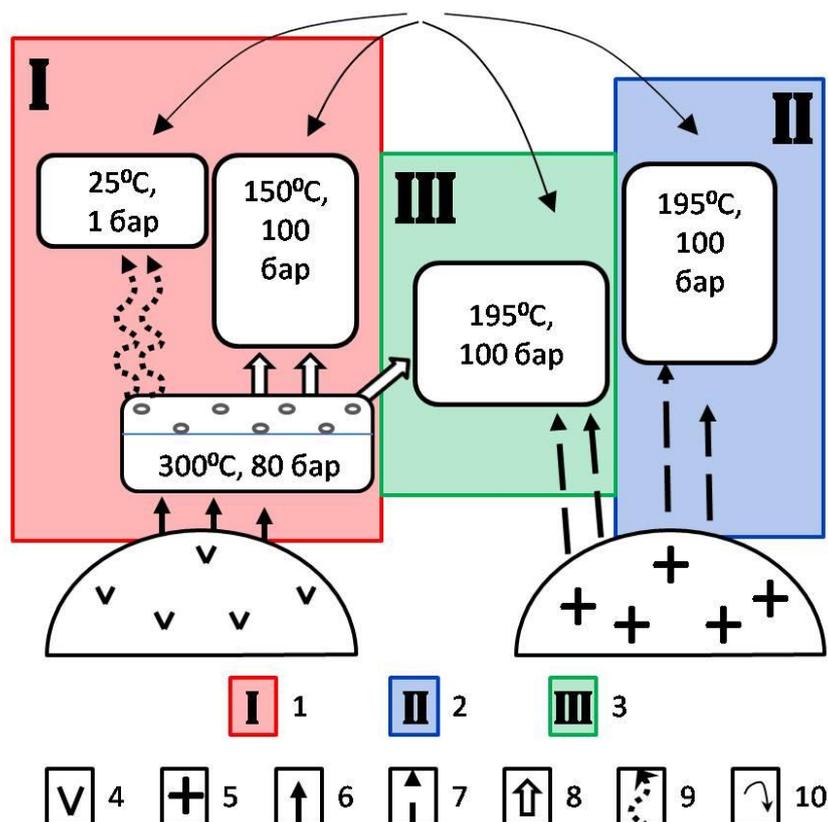


Рисунок 5 – Схематичное изображение сценария формирования руд месторождения Роговик

1 – золотосеребряные 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 – потоки метеорных вод

Были выполнены расчеты трех моделей на первом этапе рудообразования:

1. Модель кипения. На начальных этапах модельный раствор-1 проникает в трещиноватую зону без взаимодействия с вмещающими породами, где при падении давления до давления насыщенного пара (80 бар) происходит частичное вскипание гидротермального раствора в условиях изобарно-изотермической системы при 300°C. В процессе кипения образуется парогазовая фаза, обогащенная летучими и рудными компонентами, которая по порам и трещинам проникает в вышележащие горизонты, конденсируясь на встречаемых на пути миграции водоупорах или достигая приповерхностных областей. По результатам расчётов в парогазовой фазе присутствуют H_2 , CO_2 , H_2S и CH_4 . Частичное вскипание сопровождается фракционированием основной части Hg и Se в газовую фазу, при этом значительное количество Ag, Pb, As и Sb концентрируется в оставшемся растворе. Расчеты показали, что в условиях стационарной

дегазации восходящего потока Au, а также Ag и Se могут осаждаться с образованием самородного золота и науманнита вместе с кварцем.

2. Модель смешения рудоносной газовой фазы с метеорными водами. Газовая фаза, отделившаяся при кипении первого модельного раствора и перемещающаяся вверх ближе к поверхности, взаимодействует с метеорными водами, насыщенными атмосферным кислородом и углекислотой ($T=25^{\circ}\text{C}$ и $p=1$ бар) без реакции с вмещающими породами. В результате растворы подкисляются, фугитивность кислорода ($f\text{O}_2$) системы возрастает, и осаждаются самородное золото (состав $\text{Ag}_{0.36}\text{Au}_{0.64}$, пробность 780 ‰), науманнит, киноварь и графит. Расчеты показали, что осаждение Au в ассоциации с сульфидом ртути и графитом происходит при достаточно сильном разбавлении метеорными водами газовой фазы (2.5:1 ÷ 40:1), а науманнита в той же ассоциации, наоборот, при малом (0.01:1 ÷ 0.025:1).

3. В модели взаимодействия остаточного раствора с вмещающими породами задавались взаимодействия различных порций вмещающей породы (R/W от 10^{-3} до 10) с 1 кг остаточного раствора при температуре 150°C и давлении 100 бар, в результате получены ассоциации первой (Au-Ag) стадии оруденения. Минералы Au и Ag представлены самородным золотом ($\text{Ag}_{0.008}\text{Au}_{0.99}\text{Hg}_{0.002}$) и электрумом ($\text{Ag}_{0.502}\text{Au}_{0.495}\text{Hg}_{0.003}$) с примесями Hg, которые отлагаются совместно с галенитом, гематитом, халькопиритом, сфалеритом и рутилом.

На втором этапе рудообразования смоделировано формирование Ag-Pb («серебряных») и Au-Ag-Pb («полиформационных») руд.

Процесс минералообразования Ag-Pb руд представлен моделью взаимодействия рудообразующего раствора с вмещающими породами при температуре 195°C и давлении 100 бар. Рудоносный раствор с уменьшением отношения R/W становится из нейтрального слабокислым, при этом количество серебра в растворе повышается до 10^{-6} молей, а золота до 10^{-7} молей в 1 кг раствора (рисунок б). Роль главных переносчиков рудных элементов в растворе меняется по мере его инфильтрации: при $R/W < 0.04$ основными формами переноса Au, Ag и Hg являются их гидросульфидные комплексы ($\text{Au}(\text{HS})_2^-$, $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, AgHS_{aq} , $\text{HgS}(\text{HS})^-$, $\text{Hg}(\text{HS})_{2\text{aq}}$); при $R/W 0.04 \div 0.16$ – Ag переносится преимущественно хлоридным комплексом AgCl_2^- , Hg – в молекулярном виде Hg_{aq} , Au – также гидросульфидными комплексами, но его концентрация в растворе резко падает; при $R/W > 0.16$ доминирует гидросульфидный комплекс серебра $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$.

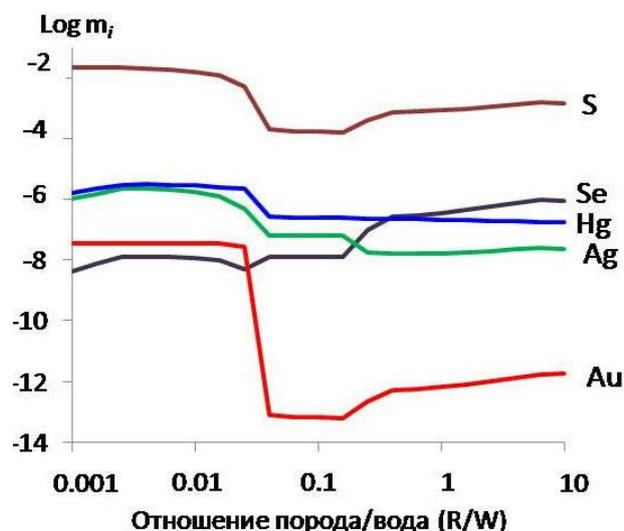


Рисунок 6 – Изменение валовых содержаний рудных компонентов в растворе в модели взаимодействия рудообразующего раствора с вмещающими породами

В основу модели формирования богатых Se «полиформационных» руд положено взаимодействие рудоносного раствора с Au-Ag рудами первого этапа при температуре 195°C и давлении 100 бар. Расчеты показали, что по мере инфильтрации рудообразующего раствора через руды первого этапа среда изменяется от слабокислой до нейтральной (pH = 4.5÷7). Твердый раствор Au-Ag-Hg осаждается при $R/W > 0.03$ (рисунок 7). Минералы Au и Ag представлены ртутистым высокопробным золотом ($Ag_{0,03}Au_{0,75}Hg_{0,22}-Ag_{0,10}Au_{0,72}Hg_{0,18}$), электрумом ($Ag_{0,54}Au_{0,35}Hg_{0,11}-Ag_{0,60}Au_{0,16}Hg_{0,24}$), кюстелитом ($Ag_{0,77}Au_{0,02}Hg_{0,21}-Ag_{0,67}Au_{0,11}Hg_{0,22}$) и сульфоселенидами серебра.

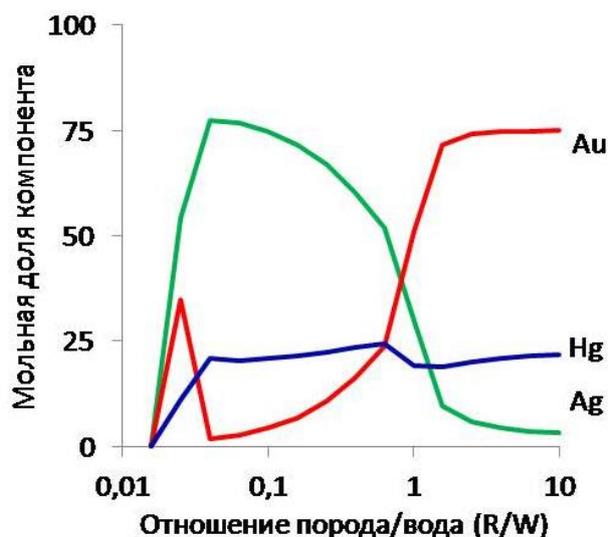


Рисунок 7 – составы твердых растворов Ag-Au-Hg в модели взаимодействия рудоносного раствора с золотосеребряными рудами первого этапа

2.1.3 Выводы

1. В результате выполненных термобарогеохимических исследований и спектроскопии комбинационного рассеяния света определены Т,Х-параметры, характеризующие основные рудные этапы.
2. Установлено, что формирование Au-Ag минерализации в ходе первого вулканогенного этапа происходило при температурах от 300 до 90°C.
3. Важную роль при отложении Au-Ag руд играли кипение и дегазация рудоносного флюида, что характерно для многих эпитермальных месторождений.
4. Для Ag-Pb «серебряных» и Au-Ag-Pb «полиформационных» руд второго этапа выявлено участие среднетемпературных (195–220°C) растворов с более высокими концентрациями солей (до 10.5 мас. % NaCl-экв.), которые в ходе эволюции процесса могли охлаждаться до температуры 120°C.

2.2 Формирование золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород

Карабашский массив офиолитовых гипербазитов находится на Южном Урале в 40 км севернее г. Миасс. Он имеет субмеридиональное простирание и локализован в зоне Главного Уральского разлома, разделяющего палеоконтинентальный и палеоокеанический секторы Урала. Массив сложен антигоритовыми и, в меньшей степени, хризотилowymi и лизардитовыми серпентинитами. С востока и запада к массиву, имеющему протяженность 15 км, примыкают вулканогенно-осадочные породы - преимущественно мраморизованные известняки, базальтовые и андезито-базальтовые порфириты, алевролиты и другие породы.

Магнетит-хлорит-карбонатные породы локализованы в хлоритолитах зон рассланцевания в антигоритовых серпентинитах. Протяженность зон рассланцеванных серпентинитов до нескольких сотен метров, а мощность до первых десятков метров. Линзообразные тела существенно карбонатного состава имеют самые различные размеры – от первых сантиметров до первых метров. Наиболее крупное из них протяженностью около 20 м и мощностью до 2 м располагается к западу от г. Карабаш. Прилегающие к нему серпентиниты интенсивно хлоритизированы вплоть до появления монохлоритовых пород.

2.2.1 Представления о генезисе магнетит-хлорит-карбонатных пород

Карбонатитовая гипотеза: Гипотезу образования магнетит-хлорит-карбонатных пород в Карабашском массиве из карбонатитового расплава развивает В.А. Попов [4]. Основанием для данного заключения служат факты наличия индукционных поверхностей

совместного роста всех основных минералов в породе, повышенного содержания редкоземельных элементов и присутствия в массиве тел щелочных кварц-рибекитовых пород. В тоже время, постепенный переход карбонатных пород в хлоритолиты, а последних в серпентиниты, отсутствие их связи со щелочными породами, линзообразная форма и сильно варьирующие размеры тел карбонатных пород противоречат по нашему мнению их образованию из карбонатитового расплава.

Гидротермально-метасоматической гипотезы придерживались все ранние исследователи (Н.И. Бородаевский, А.П. Переляев, Р.О. Берзон, В.Н. Сазонов и др.), относя эти породы к единому генетическому ряду с родингитами. Однако в представлениях этих исследователей нет обоснования источников вещества и гидротермального флюида. Позднее высказано предположение об образовании магнетит-хлорит-карбонатных пород по модели доломитизации внедренных в зону серпентинового меланжа известняков под действием "водной составляющей гипербазитов" [5].

Генерация метаморфогенного флюида, уравновешенного с различными породными резервуарами может быть объяснена в рамках двух имеющихся геотектонических моделей становления Карабашского массива на коллизионном этапе развития Урала.

В первой модели массив образован при сжатии океанических и островодужных комплексов S-D и выдвигении к поверхности блока меланократового основания, подстилающего эти комплексы [6, 7]. В этой модели метаморфогенный флюид мог быть образован путем дегидратации океанических серпентинитов в основании блока меланократовых пород и взаимодействии его с габброидами и вулканогенно-осадочными породами рамы.

Во второй модели Карабашский массив является результатом тектонического выжимания к поверхности корово-мантийной смеси [8]. В этой модели метаморфические и метасоматические процессы проявляются в процессе горизонтального сжатия коры и связываются с декомпрессией и автометаморфизмом ультрабазитового материала, поднятого с границы "кора-мантия" в позднепалеозойское время. Источник воды - ювенильная (мантийная) вода, образующаяся при окислении мантийного водорода, а также вода, выделяющаяся при десерпентинизации пород серпентинизированной нижней коры. При коллизии образовавшаяся корово-мантийная смесь тектонически выжимается к поверхности, разогревается за счет декомпрессии, а вода реагирует с породами корово-мантийной смеси, извлекая из них компоненты. На пути к поверхности выжимающаяся корово-мантийная смесь захватывает в верхней коре материал вулканогенно-осадочных пород, в том числе известняков который также взаимодействует с флюидом. Быстрый

сброс давления на верхних горизонтах сопровождался образованием крупных крутопадающих субпараллельных бортам зоны сдвига кулисообразных трещин растяжения, в которых формировались золотоносные гидротермально-метасоматические породы, в том числе родингиты и магнетит-хлорит-карбонатные породы.

2.2.2 Флюидная модель

На рисунке 8 представлена концептуальная флюидная модель, основанная на схеме, предложенной в работе [8]. В ней предусмотрено выделение 4-х резервуаров, имитирующих зоны разгрузки при перемещении корово-мантийной смеси и флюида в верхние горизонты.

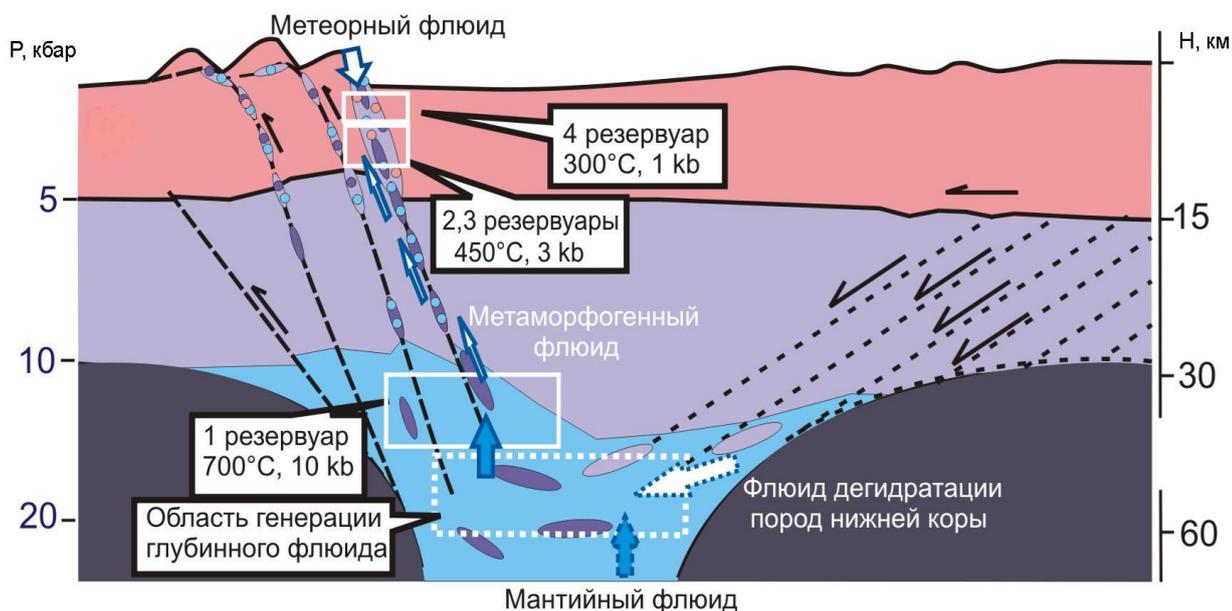


Рисунок 8 – Концептуальная флюидная модель

Блок-схема физико-химической модели резервуарной динамики (reactive transport), для системы Na–K–Mg–Ca–Al–Si–Ti–Fe–Cl–C–H–O приведена на рисунке 9. В 1 резервуаре при начальных $T = 700\text{ °C}$, $P = 10\text{ кбар}$, характеризующих условия нижней коры, 1 кг исходного раствора реагирует со 100 г. породы, состоящей из смеси гарцбургита и габбро, обогащаясь их компонентами. Дальнейшая эволюция флюида при последовательном его перетекании через систему резервуаров до полной разгрузки происходит при снижении T до 300°C и P до 1 кбар. Во втором и четвертом резервуарах раствор реагирует с серпентинитом (100 г) при понижении T и P до 450 °C, 3 кбар (2 резервуар) и 300 °C, 1 кбар (4 резервуар). В 3 резервуаре предполагается взаимодействие раствора с известняком (5 г) и серпентинитом (0.5 г) при $T = 450\text{ °C}$ и $P = 3\text{ кбар}$.

Количество порций раствора (R) в расчетах от 1 до 100. Модельный состав исходного глубинного флюида содержит (в молях на 1 кг H₂O): NaCl = 1.5; CO₂ = 0.5; H₂ = 0.01; H₂S = 0.0001.

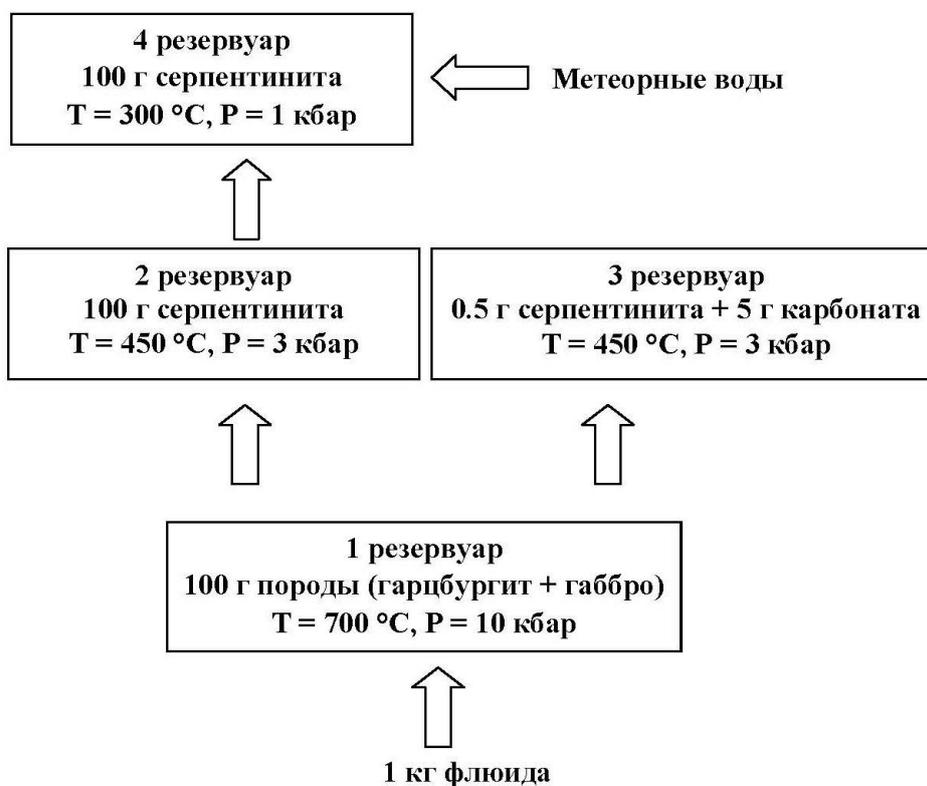


Рисунок 9 – Блок-схема физико-химической модели

Были изучено распределение золота в моделях при соотношениях Au, Ag, Cu и Hg во флюиде в соответствии с их кларковыми концентрациями, когда породы 1-го резервуара состоят из ультрабазитов (U) и базитов (M) в разных пропорциях (рисунок 10). В соответствие с имеющимися полевыми наблюдениями, выбор сделан в пользу варианта, когда соотношение U/B составляет 0.7-0.8/0.2-0.3.

Определены параметры рудоносного флюида в различных резервуарах модели. Хлоридно-натриевый рудоносный слабоуглекислотный флюид ($\lg f_{O_2} = -14.3$, $\lg f_{S_2} = -5.44$, $pH = 6.9$) по мере взаимодействия с породами 2 и 3 резервуаров увеличивает минерализацию (TDS) до 100 g/L, а затем, разбавляясь метеорной водой, стабилизируется на уровне TDS = 50 g/L и $pH = 7.4$. Фугитивности кислорода и серы зависят, главным образом, от температуры и плавно снижаются в интервале $\lg f_{O_2} = -14 \div -34$, $\lg f_{S_2} = -5 \div -11$ (рисунок 11).

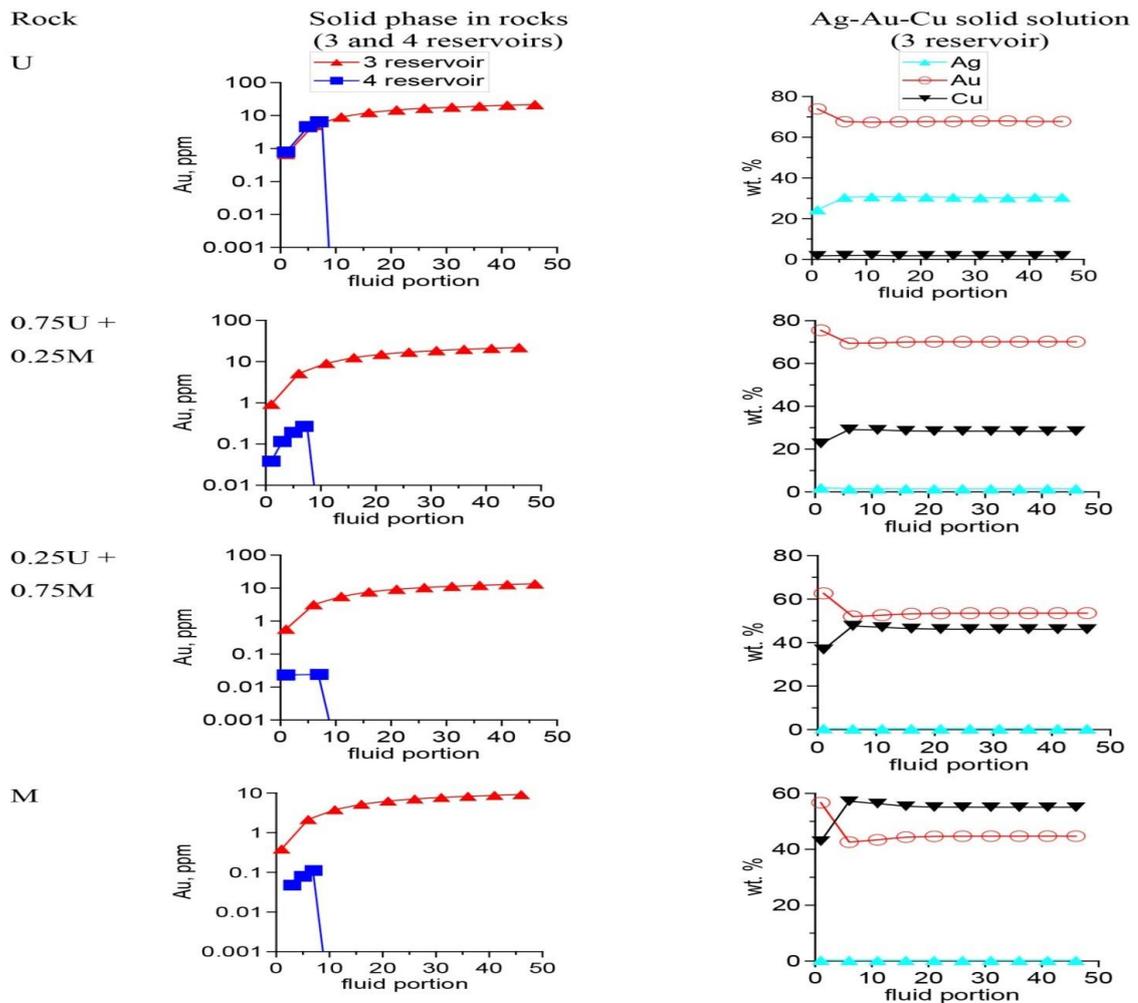


Рисунок 10 – Количество Au (г/т) в 3 и 4 резервуарах и состав твердого раствора Ag-Au-Cu (мас. %) при разных пропорциях ультрабазитов (U) и базитов (B) в 1-м резервуаре

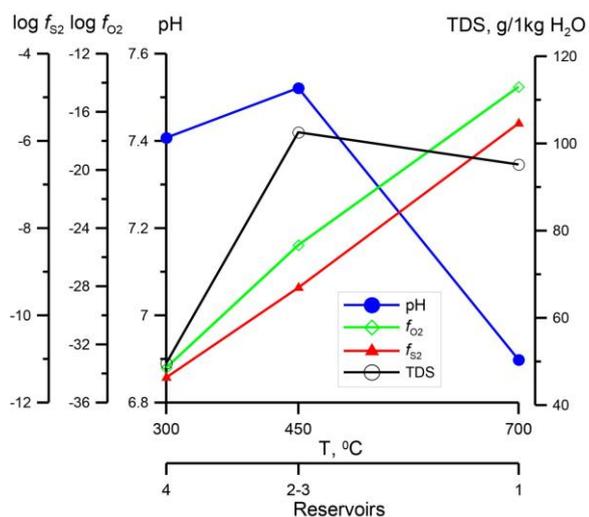


Рисунок 11 – Параметры рудоносного флюида в различных резервуарах модели

Хлоридно-натровый глубинный флюид определяет преобладание хлоридных комплексов Au, Ag and Cu в 1-3 резервуарах. Существенное значение имеют также гидрооксидные комплексы AuOH^0 и CuOH^0 (рисунок 12). Только снижение температуры до $300\text{ }^\circ\text{C}$ и разбавление флюида за счет поступления метеорных вод (4 резервуар) являются причиной возрастания роли сульфидных комплексов металлов в гидротермальном растворе. Ртуть в растворе представлена преимущественно в виде Hg^0 , хлоридные и сульфидные комплексы ртути присутствуют в незначительных количествах

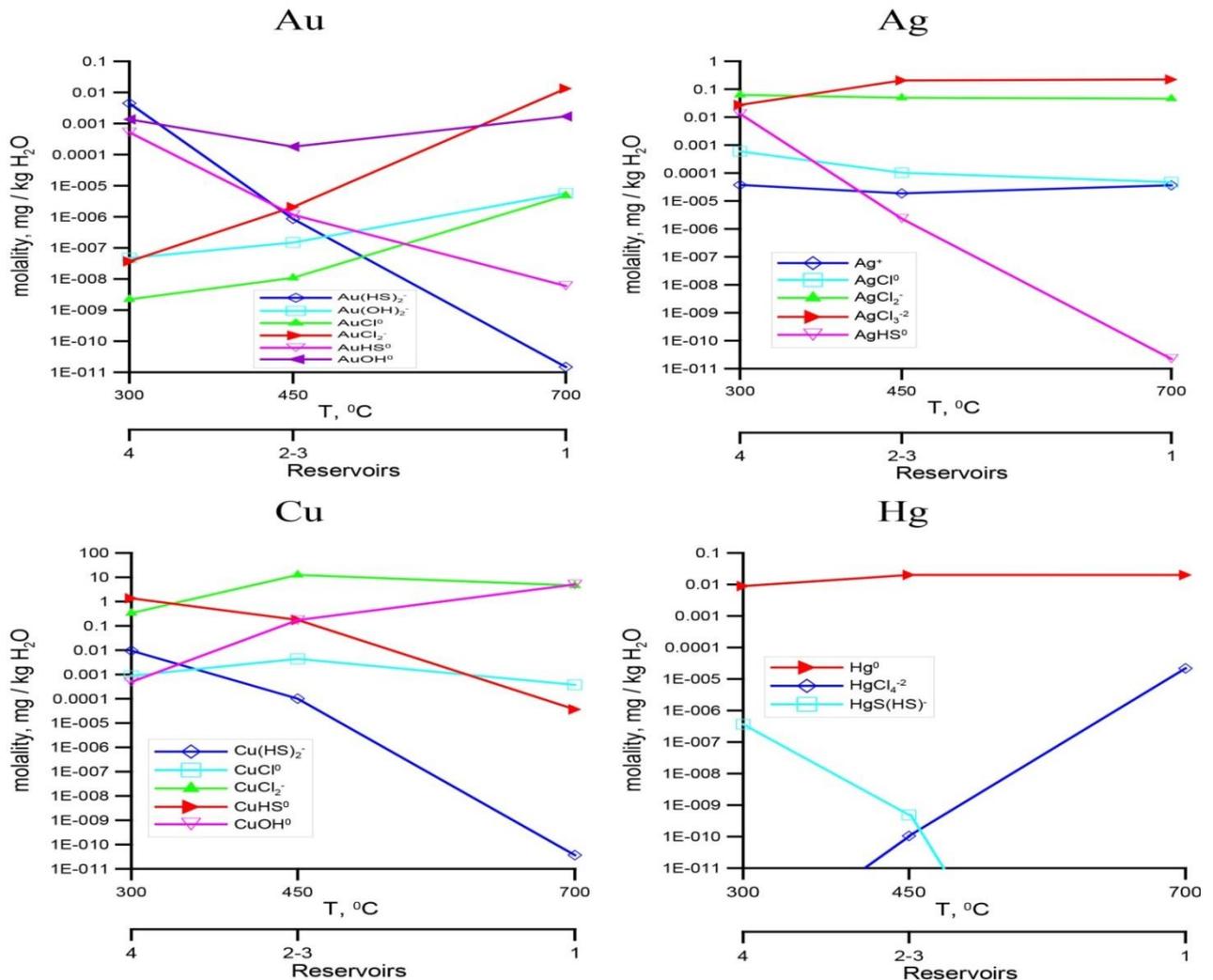


Рисунок 12 – Содержание форм металлов в рудоносном растворе

Минеральные составы резервуаров модели представлены на рисунке 13. Первый резервуар отвечает породам нижней коры и имеет стабильный набор минералов, основными из которых являются оливин, гранат, магнетит, хлорит (рисунок 13а). Второй резервуар, имитирующий толщу серпентинитов, через которую просачивается глубинный

флюид, в качестве сопутствующих минералов включает магнетит (менее 10%) и карбонат (менее 3%), а также на разных стадиях процесса пироксен, тальк и тремолит (рисунок 13b). Через 3-й резервуар флюид идет в проточном режиме, взаимодействуя с малым количеством породы, что можно интерпретировать как разгрузку флюида в открытой трещине с взаимодействием с ее стенками. Здесь происходит формирование магнетит-хлорит-карбонатной породы (рисунок 13c). В 4-м резервуаре минералообразование идет в закрытой системе, где по изначально заданному серпентиниту образуется хлоритолит, состоящий из хлорита (до 90%) и небольших количеств талька и карбонатов (рисунок 13d). В качестве акцессорных минералов во всех резервуарах отмечены ильменит и гидроксиапатит. Кроме того, в 4-м резервуаре образуется халькопирит.

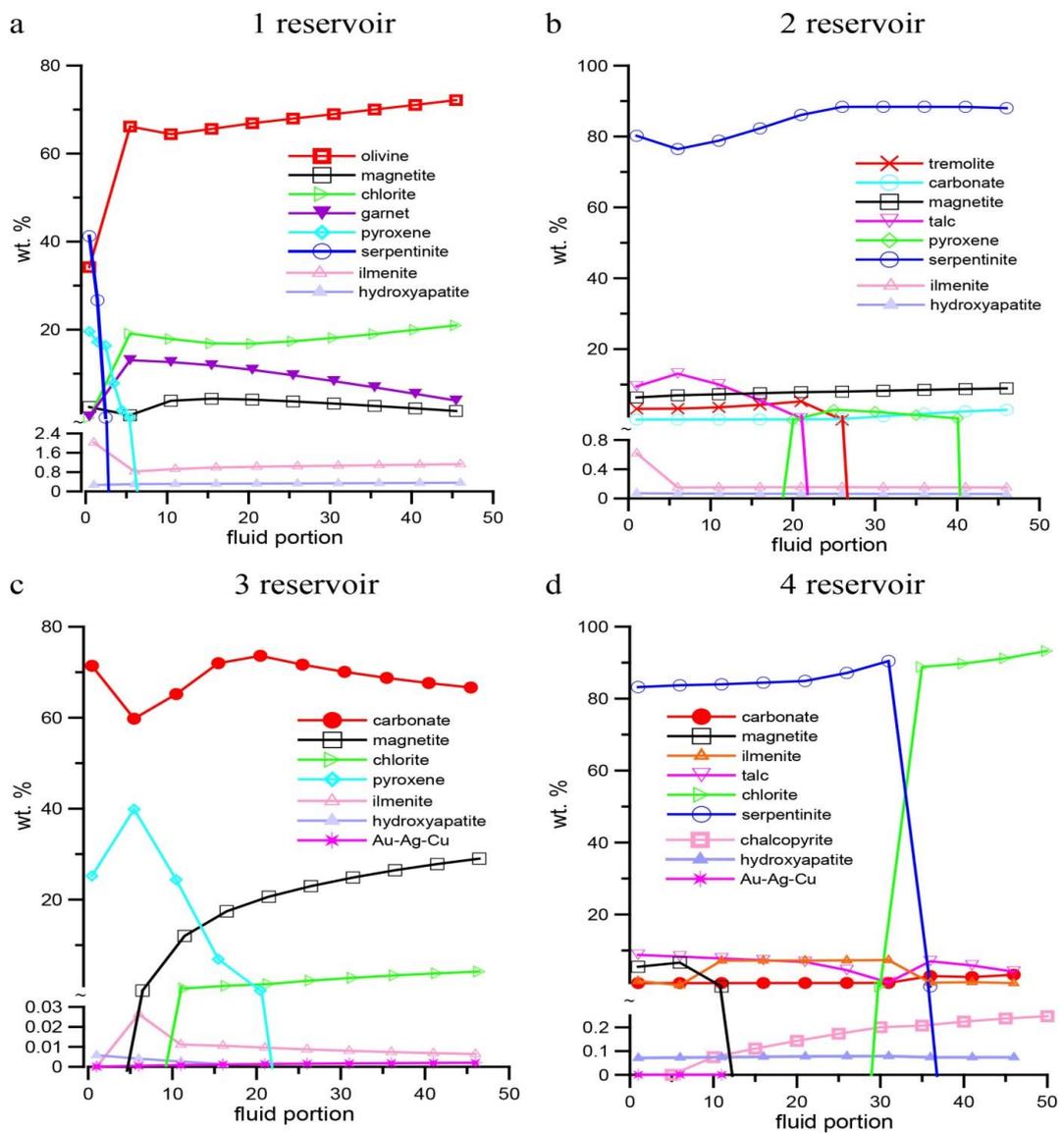


Рисунок 13 – Минеральные составы резервуаров

Золото в виде твердого раствора Au-Ag-Cu образуется на всех этапах взаимодействия порода-вода при формировании магнетит-хлорит-карбонатовой породы (3 резервуар) и на начальных этапах в 4-м резервуаре, когда еще только начинается преобразование серпентинитов. Состав твердого раствора Au-Ag-Cu в 3-м резервуаре, включающем до 70 wt.% золота, приведен на рисунке 14.

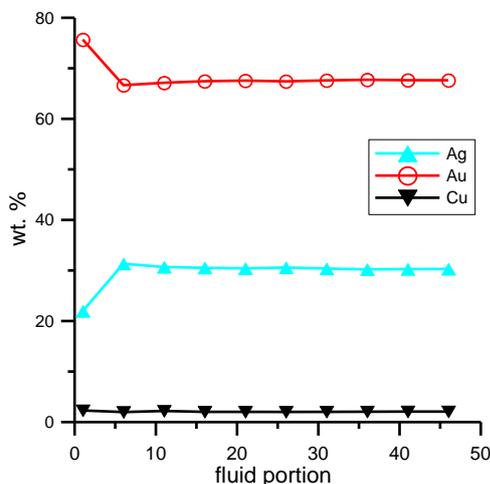


Рисунок 14 – Состав твердого раствора Ag-Au-Cu в магнетит-хлорит-карбонатовой породе

2.2.3 Модель подъема глубинных пород в верхние горизонты

В качестве анализа изменений минерального состава в процессе подъема глубинных пород в верхние горизонты в область более низких температур и давлений была рассмотрена модель, в которой на основе химического состава, приводящего к формированию хлорит-оливиновых пород при $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=10\text{ Кбар}$, были рассчитаны минеральные ассоциации в интервале $T=300-650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P=1-7.5\text{ Кбар}$ (рисунок 15).

Преимущественно оливин-содержащая порода при достижении $T = 450-300^{\circ}\text{C}$ и $P = 3-1\text{ кбар}$ замещается карбонат-серпентиновой породой, близкой по минеральному составу серпентинитам, слагающим значительный объем Карабашского массива. В ней содержатся до 15-20 мас.% карбоната (преимущественно магнезиального состава), небольшое количество (до 5 мас.%) магнетита и в количестве менее 1 мас.% ильменита, апатита и Au-Ag-Cu твердого раствора (рисунок 15а).

Состав Au-Ag-Cu твердого раствора изменяется от медьсодержащего высокопробного золота (8% Ag+ 87% Au + 5 % Cu) при 500°C до медьсодержащего электрума (30.5% Ag+ 67% Au + 2.5 % Cu) при 450°C , который при дальнейшем понижении температуры до 300°C сменяется самородной медью с незначительными

примесями серебра и золота (98.8% Cu + 1% Ag + 0.2 %Au), существование которой подтверждается ее наблюдением в серпентинитах Карабашского массива (рисунок 15b).

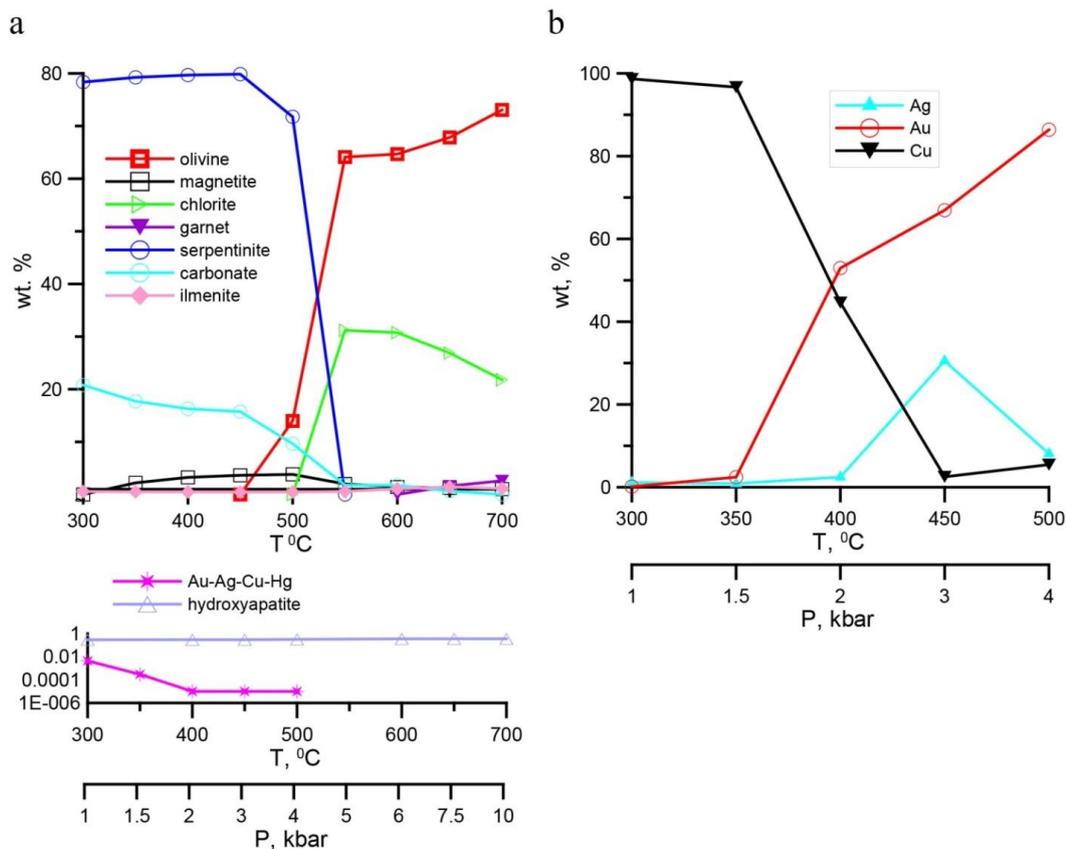


Рисунок 15 – Минеральный состав пород (a) и состав Au-Ag-Cu твердых растворов (b)

2.2.4 Выводы

1. Показан механизм образования магнетит-хлорит-карбонатных пород в результате гидротермального выполнения свободного пространства, а хлоритолитов - путем метасоматоза серпентинитов.

2. Источником петрогенных и рудных компонентов являлись породы (серпентиниты, габброиды и известняки), глубинный магматогенный флюид, возможно в смеси с метаморфогенным флюидом, выделяющимся при дегидратации и десерпентинизации пород нижней коры, а также метеорная вода.

3. Модельные расчеты показали, что медьсодержащее золото может отлагаться и при серпентинизации глубинных оливиновых пород и рудного флюида, поднятых тектоническим потоком на более высокий гипсометрический уровень.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Разработан способ расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств сложных природных минералов. Исходными данными является химический состав мономинеральной фракции, стехиометрические формулы рассчитываются с помощью модели твердых растворов, а термодинамические свойства – по двойственным решениям, полученным методом минимизации свободной энергии. Полученные значения по точности сопоставимы с результатами расплавной калориметрии растворения и справочными данными.

Выполнена верификация моделей твердых растворов, используемых в программном комплексе Селектор, с использованием реальных природных образцов на примере моделей формирования пород Ауланджинского блока Омолонского массива (Северо-Восток России).

Проведенное термодинамическое моделирование физико-химических условий формирования Au-Ag минерализации месторождения Роговик показало, что рассмотренные модели (кипения, смешения рудоносной газовой фазы с метеорными водами, взаимодействия растворов с вмещающими породами и Au-Ag рудами) в значительной мере описывают составы минеральных ассоциаций трёх типов руд и механизмы минералообразования на изученном объекте.

На основании анализа геологических и петрологических данных с использованием физико-химических моделей представлены обоснования формирования магнетит-хлорит-карбонатных пород с медьсодержащим золотом в Карабашском массиве гипербазитов в процессе разгрузки при перемещении корово-мантийной смеси и флюида в верхние горизонты.

Результаты исследований могут быть использованы в изучении основных рудообразующих этапов и физико-химических условий образования минералов золота и серебра эпитеpmальных месторождений и в прогнозировании наличия рудопроявлений медистого золота в массивах гипербазитов.

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 Огородова Л.П., Киселева И.А., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Крупская В.В. Термохимическое изучение природного монтмориллонита // Геохимия. – 2013. – № 6. – С. 541–551.

2 Owen J.V., Greenough J.D. An empirical sapphirine-spinel MgFe exchange thermometer and its application to high grade xenoliths in the Popes Harbour dyke, Nova Scotia, Canada // Lithos. – 1991. – V. 26. – P. 317–332.

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

4 Попов В.А. О карбонатитах в скарновых объектах Урала // Литосфера. – 2017. – № 1. – С. 126-134.

5 Ерохин Ю.В., Иванов К.С., Хиллер В.В. Карбонатитоподобные породы Карабашского гипербазитового массива (возраст и генезис) // Современное состояние наук о Земле. Материалы международной конференции, посвященной памяти Виктора Ефимовича Хаина. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 2011. – С. 631—633.

6 Серавкин И.Б., Знаменский С.Е., Косарев А.М. Главный Уральский разлом на Южном Урале: Структура и основные этапы формирования // Геотектоника. – 2003. – № 3. – С. 42–64.

7 Знаменский С.Е. Структурные условия формирования коллизионных месторождений золота восточного склона Южного Урала. – Уфа: Гилем, 2009. – 348 с.

8 Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Притчин М.Е. Тектоническая позиция золотого оруденения горы Карабаш (Южный Урал): по результатам изучения малых структурных форм // Литосфера. – 2016. – № 4. – С. 79-91.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

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

индикатор	Ед. измерения	2018
Количество публикаций в мировых научных журналах, индексируемых в базе данных «Сеть науки» (WEB of Science)	единиц	6
Количество публикаций в ведущих российских журналах, индексируемых в РИНЦ	единиц	7
Число тезисов в конференциях	единиц	5
Число охраняемых объектов интеллектуальной собственности:		
зарегистрированных патентов в России	единиц	-
зарегистрированных патентов за рубежом	единиц	-
зарегистрированных программ для ЭВМ	единиц	-

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Перечень основных статей, опубликованных по тематике проекта в 2018 г. в соответствии с государственным заданием

1 Murzin V., Chudnenko K., Palyanova G., Varlamov D., Naumov E., Pirajno F. 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) // Ore Geology Reviews. – 2018. – V. 93. – P. 81–97.

2 Murzin V., Chudnenko K., Palyanova G., Kissin A., Varlamov D. Physicochemical model of formation of gold-bearing magnetite-chlorite-carbonate rocks at the Karabash ultramafic massif (Southern Urals, Russia) // Minerals. – 2018. V. 8. – № 7. – Номер статьи 306.

3 Авченко О.В., Жуланова И.Л., Чудненко К.В., Карабцов А.А. Шпинель-сапфириновые реакционные структуры в гранатовых метаультрамафитах Омолонского массива: петрогенезис и геологическая интерпретация (Северо-Восток Азии) // Тихоокеанская геология. – 2018. – Т. 37. – № 3. – С. 15-30.

4 Бычинский В.А., Королева О.Н., Ощепкова А.В., Штенберг М.В. Способ определения термодинамических свойств веществ для изучения природных и технологических процессов методами физико-химического моделирования // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 5. – С. 48-56

5 Маркова Ю.Н., Ощепкова А.В., Кузьмин М.И., Солотчина Э.П., Солотчин П.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В. Влияние изменений климата позднего плейстоцена–голоцена на состав донных отложений Селенгино-Бугульдейской перемычки озера Байкал // Стратиграфия. Геологическая корреляция. – 2018. – Т. 26. – № 3. – С. 109-116.

6 Павлов С.Х., Чудненко К.В., Голубев В.А., Оргильянов А.И., Бадминов П.С., Крюкова И.Г. Геологические факторы и физико-химические процессы формирования подземных вод Тункинской впадины // Геодинамика и тектонофизика. – 2018. – Т. 9. – № 1. – С. 221-248.

7 Штенберг М.В., Бычинский В.А., Королева О.Н., Коробатова Н.М., Мосунова Т.В., Дмитриева А.П. Расчет термодинамических свойств щелочных борогерманатов и германосиликатов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10. – № 4. – С. 34-43.

8 Ощепкова А.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В. Расчет термодинамических свойств слоистых силикатов методом физико-химического моделирования // Вопросы естествознания. – 2018. – № 2 (16). – С. 94-100.

9 Чудненко К.В., Мурзин В.В., Пальянова Г.А. Физико-химическое моделирование формирования золотоносных магнетит-хлорит-карбонатных пород (Карабашский массив, Ю. Урал) // Материалы всерос. конф. «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Чита, 22-25 августа 2018 г.) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. – 2018. – С. 84-86.

10 Бычинский В.А., Ощепкова А.В., Чудненко К.В. Методы расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств иллитов, монтмориллонитов и хлоритов методами физико-химического моделирования // Материалы всерос. конф. «Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами» (Чита, 22-25 августа 2018 г.) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. – 2018. – С. 257-260.