

Проект VIII.72.3.2. Моделирование процессов рудообразования и формирования месторождений благородных и редких металлов в различных геодинамических обстановках Азии
(научный руководитель д.г.-м.н. К.В. Чудненко)

- Проведено развитие теоретического обеспечения и систематизации расчетов термодинамических свойств веществ рудообразующих систем на основе метода минимизации термодинамических потенциалов. Определение полиморфных модификаций стеклообразного, жидкого и газообразного состояний позволяет на основе минимума изобарно-изотермического потенциала описывать как фазовые превращения индивидуального вещества, так и его поведение в сложных системах, что необходимо для моделирования металлических и солевых систем, температура плавления которых ниже температуры плавления чистых компонентов. Предложены методы экстраполяции термодинамических функций индивидуального вещества, выполняемой в предположении неизменности теплоты фазовых превращений и равенства теплоемкости за пределами равновесного интервала теплоемкости

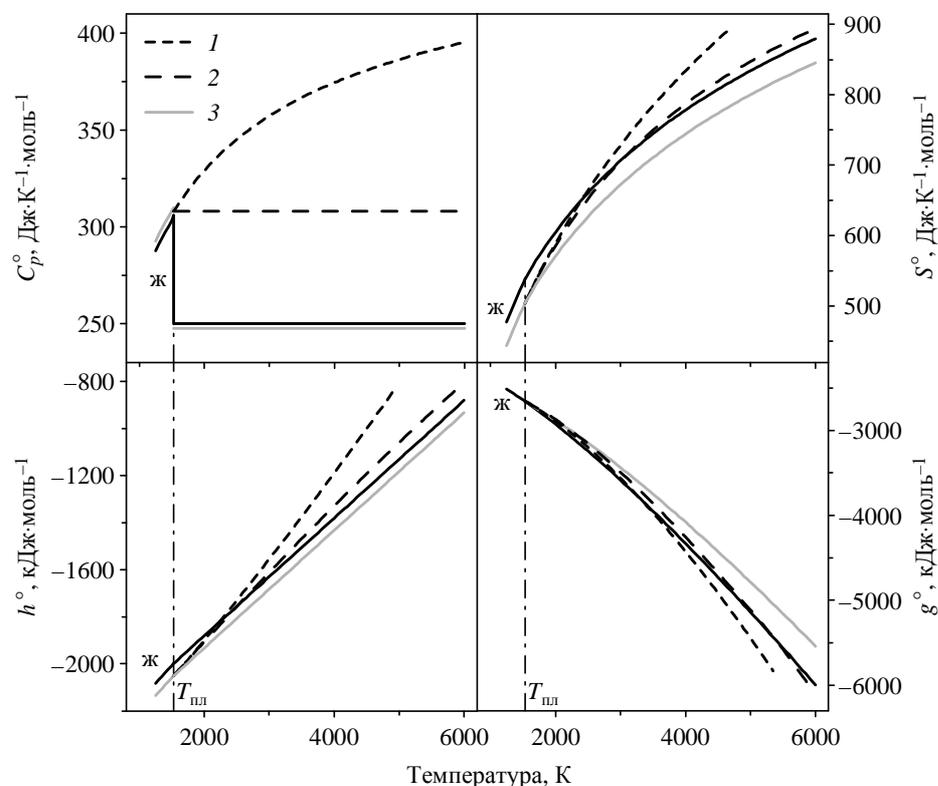


Рис. 94. Термодинамические функции Li_4SiO_4 . Экстраполяция функций твердого состояния в высокотемпературную область с помощью различных уравнений (1-3).

предыдущего или последующего (по температуре) фазового состояния (Рис. 94), которые позволяют во всех случаях избежать термодинамических парадоксов, достоверно описывать состав сложных систем в широком P, T -интервале их существования с учетом возможности существования в равновесии твердых фаз, расплавов, газов.

- Предложен способ определения функции высокотемпературной ($T > 298.15$ К) теплоемкости индивидуальных веществ дифференцированием измерений приращения энтальпии по температуре. Подход основан на аппроксимации измерений приращения энтальпии степенным полиномом без свободного слагаемого, что позволяет строго соблюдать граничные условия дифференцирования, определяющиеся свойствами функции приращения энтальпии. В сочетании с методом Ч.Г. Шомейта способ дает возможность оптимального выбора формы зависимости теплоемкости от температуры, наиболее полно соответствующей положениям классической термодинамики и обеспечивающей наилучшую воспроизводимость величин измерений приращения энтальпии (Рис. 95). В случае отсутствия низкотемпературных

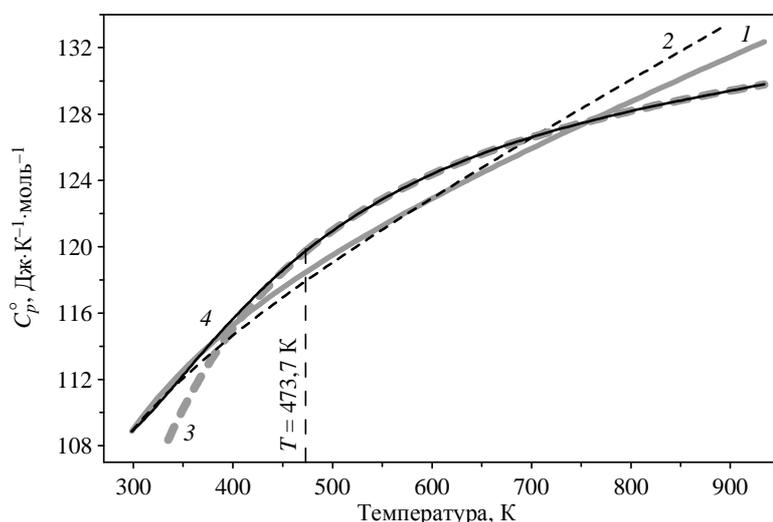


Рис. 95. Зависимости теплоемкости от температуры $\text{SrCeO}_3(\kappa)$, полученные дифференцированием измерений приращения энтальпии: 1 – методом Шомейта; 2 – методом Шомейта с учетом всех экспериментальных точек; 3 – аппроксимацией полиномом [Pöml et al., 2006²¹]; 4 – переаппроксимация полиномом [Lagarias et al., 1998²²].

²¹Pöml 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.

²²Lagarias 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.

измерений теплоемкости индивидуального вещества, когда применение метода Шомейта невозможно, предлагаемый способ позволяет получить функцию изменения теплоемкости на температурном интервале измерений приращения энтальпии и оценить величину теплоемкости вещества при стандартной температуре.

- На основе степенного полинома с аргументами различных степеней в сочетании с аппроксимацией симплекс-методом Нелдера–Мида разработан способ аппроксимации зависимости теплоемкости от температуры. В случае особо сложной формы таких зависимостей метод позволяет осуществить стыковку полиномов в узловых точках с исчезающе малым отклонением в узлах стыковки (Рис. 96). Предлагаемый подход обеспечивает высокую точность воспроизводимости и корректную интерполяцию эмпирических и полуэмпирических данных.

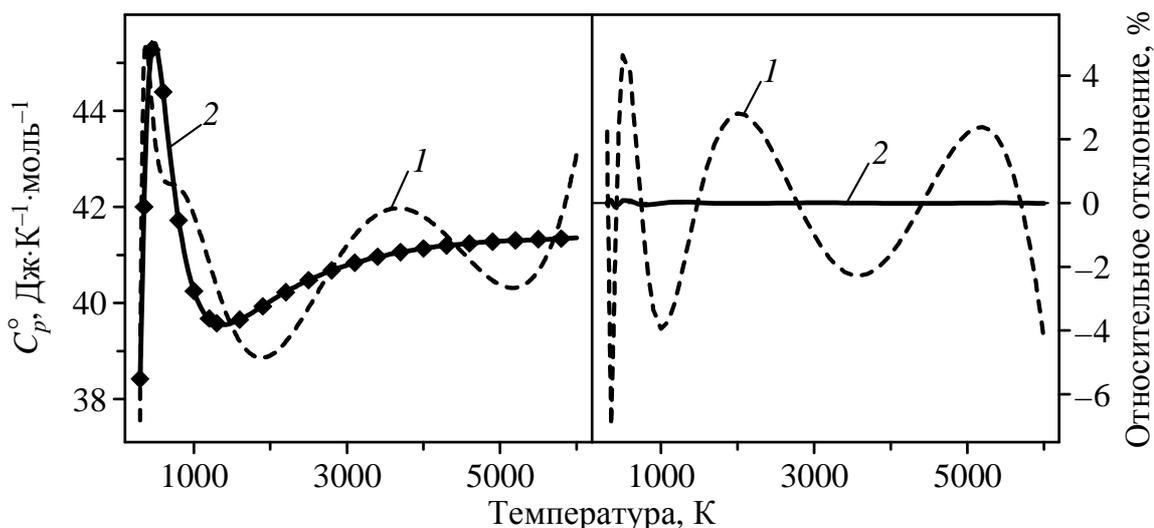


Рис. 96. Сравнение результатов аппроксимации уравнением И.К. Карпова зависимости теплоемкости от температуры SiC(r). Аппроксимация методом: 1 – наименьших квадратов; 2 – Нелдера–Мида

- Выполнена модификация вычислительного модуля расчета минимума энергии Гиббса, позволяющая значительно увеличить производительность и точность расчетов в задачах термодинамического моделирования, что служит основным лимитирующим фактором в построении моделей массопереноса в исследовании проблем рудообразования.

Отсутствие сводки термодинамических данных в системе Ag-Au-Hg являлось

несомненным сдерживающим фактором во многих прикладных исследованиях, связанных с изучением формирования и поведения твердых растворов «ртутистого» золота в природных системах. В результате проведенного исследования обобщены экспериментальные данные по предельной растворимости ртути в золоте и серебре (Рис. 97). Выполнена оценка стандартных термодинамических функций твердых растворов бинарной Au-Hg и тройной Ag-Au-Hg систем. Полученные данные будут в дальнейшем использованы для разработки физико-химических моделей формирования месторождений с участием ртути и золота.

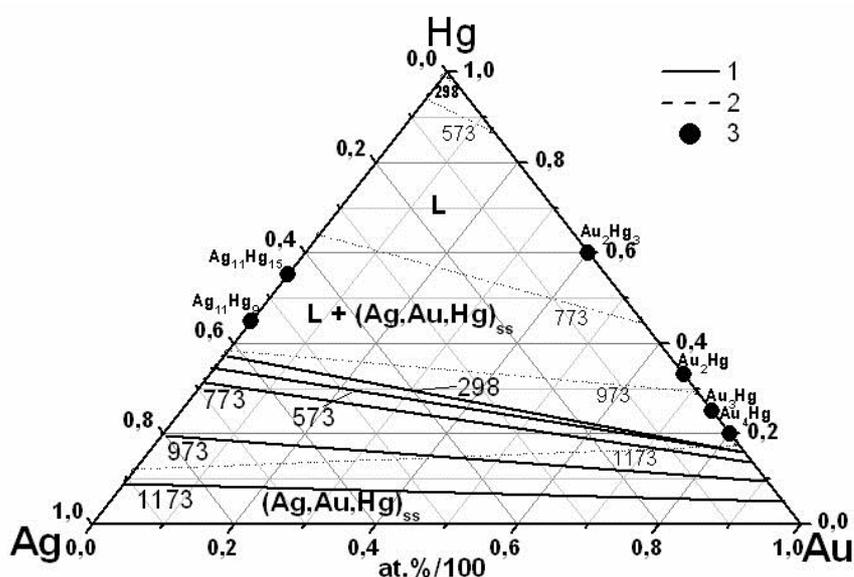


Рис. 97. Изотермические сечения в тройной системе Ag-Au-Hg, построенные с использованием обобщенных данных о бинарных системах Ag-Hg и Au-Hg. 1 - граница состояний твердый раствор (ss) и жидкости + твердый раствор (L + ss), 2 - граница состояний жидкость + твердый раствор (L + ss) и жидкость (L), 3 - бинарные фазы, отвечающие наблюдаемым бинарным системам.

- Предложен алгоритм физико-химического моделирования процессов взаимодействия «вода-порода» с возможностью оценки состава внешнего флюида по имеющимся данным эталонных образцов минеральных ассоциаций метаморфических пород. Основным критерием поиска оптимального решения является нахождение максимального приближения наблюдаемого и рассчитанного минерального парагенезиса по всему набору заданных идентифицирующих параметров.

Рассмотрены минеральные парагенезисы, состав и термодинамические условия образования фтор-глиноземистых сфенов (гротитов), выявленные на

Березитовом месторождении Дальнего Востока России. Содержания алюминия и фтора (в формульных единицах, данные микрозонда) в изученных гротитах в среднем составляют: 0.45 и 0.42 – в образце 1374 (зона Береговая), 0.36 и 0.32 – в измененных гранитах (обр. 1306), 0.32 и 0.38 – в рудоносных метасоматитах (обр. 96). Установлено, что появление гротита происходит в парагенезисе с хлоритом, ильменитом (пирофанитом), магнетитом и с отчетливым наложением этого парагенезиса на первичные гранат-биотитовые ассоциации (Рис. 98), что позволяет оценить диапазон формирования гротитов по температуре, величиной в 400-500°C.

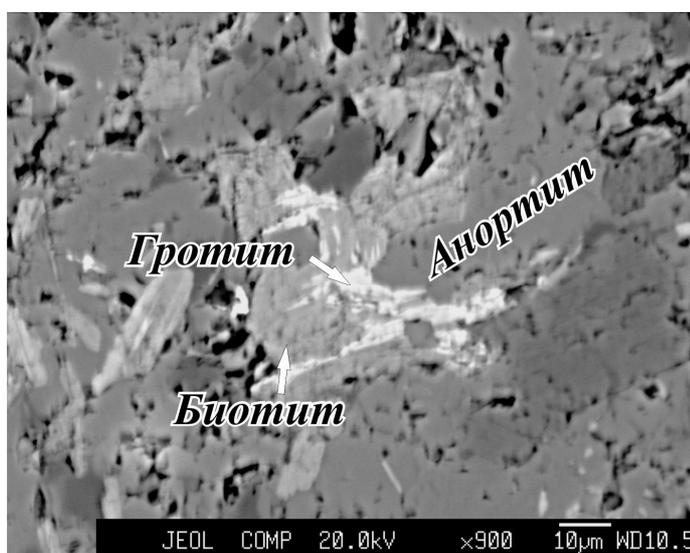


Рис. 98. Развитие гротита с хлоритом на контакте биотита и анортита.

- Полученные данные подтвердили также выявленную ранее закономерность изменения состава гротита, а именно, возрастание содержаний фтора в зависимости от увеличения его глиноземистости (Рис. 99). Не исключено, что высокие концентрации золота в маломощных жильных сульфидных телах и минеральных обособлениях, образующихся, по-видимому, совместно с гротитом, связаны с повышенными концентрациями фтора во флюиде заключительных стадий минералообразования.

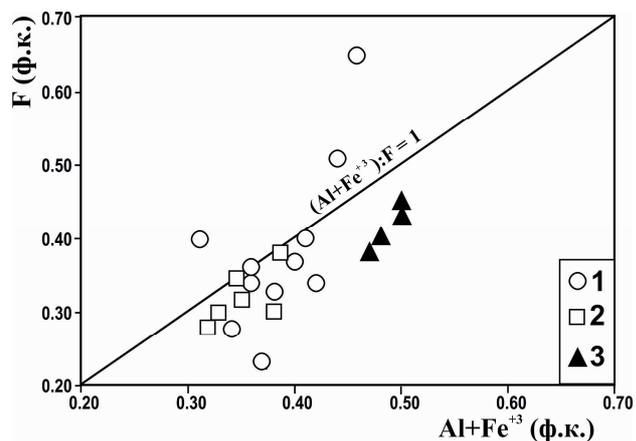


Рис. 99. Соотношение $(Al + Fe^{+3}) - F$ в кристаллохимической формуле гротита. 1 – гротит из рудно-метасоматических пород Березитового месторождения; 2 – гротит из измененных вмещающих гранитоидов Березитового месторождения; 3 – из рудоносных метасоматитов зоны Береговая.

• Обобщены физико-химические особенности формирования золоторудного месторождения «Сухой Лог». Сформирована термодинамическая модель последнего этапа – метаморфогенной и гидротермально-метасоматической стадии рудообразования (Рис. 100). Согласно результатам физико-химического моделирования, в предрудной зоне органическое вещество разрушается. Образуются карбонаты и графит, здесь же формируется рассеянная минерализация Au, Ag, Pb и др. Благородные металлы присутствуют преимущественно в самородной форме или в виде твердых металлических растворов, неравновесных с минеральным составом вмещающих пород. Этот процесс сопровождается образованием CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2S и H_2O . Третий резервуар соответствует гидротермально-метасоматической стадии минералообразования. В результате вскипания рудоносного раствора и удаления углекислоты золото осаждается совместно с ростом сульфидной минерализации (пирит, пирротин). При разрушении существующих в растворе металлосодержащих органических комплексов происходит формирование слабокислого флюида (pH от 5.01 до 6.38), содержание растворимого золота в котором снижается, а количество равновесного с ним самородного золота постепенно увеличивается.

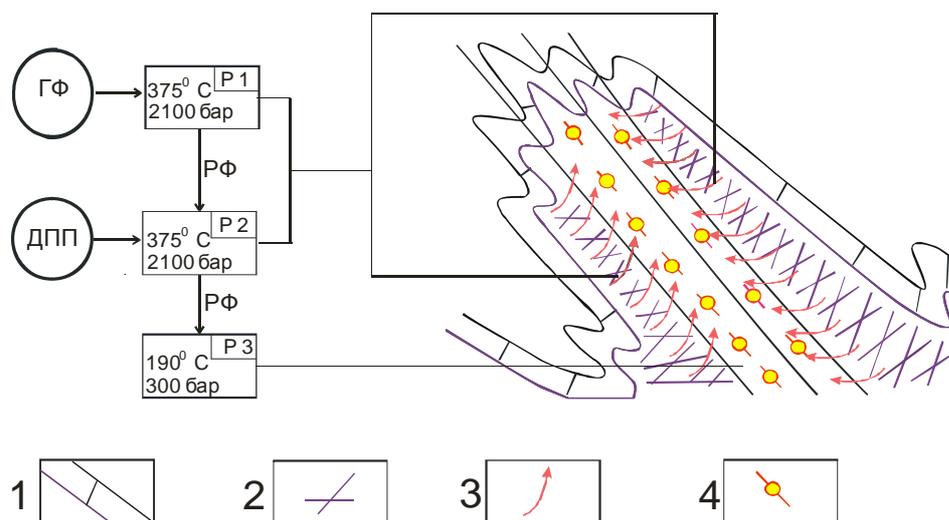


Рис. 100. Схема метаморфогенно-метасоматического этапа формирования золоторудного месторождения «сухоложского типа». Условные обозначения: ГФ – гидротермальный флюид; ДПП – дополнительная порция породы; P 1 – первый резервуар вмещающая порода, P 2 – второй резервуар зона околорудной минерализации; P 3 – рудная зона. 1 – вмещающие породы, 2 – зона околорудной минерализации, 3 – направление движения флюида, 4 – рудная зона.

Модель подтвердила возможность формирования месторождений золота под воздействием металлоносных катагенных флюидов в условиях температур 450-190°C и давлений 6000-300 бар, без привлечения эндогенных источников вещества. Адекватность рассчитанных результатов физико-химического моделирования обоснована петрографическими данными изучаемого объекта.

- Проведено опробование месторождения Дегдекан, расположенного в пределах Аян-Юряхского антиклинория. Отобрано 65 образцов, из которых 32 образца характеризуют вмещающие породы, остальные – руду. Проведено предварительное петрографическое исследование 5 образцов – 3 вмещающие породы (углисто-глинистый сланец, измененные дайки гранитоидов) и 2 руды (сульфидно-кварцевые жилы). Получены данные о содержании серы: вмещающие породы – 0.037 %, руда – 3.823 % (для сравнения вмещающие породы Сухого Лога – 0.52 %, руды – 3.42 %). Содержание золота в руде 1.06 г/т, во вмещающих породах – 0.04 г/т (Сухой Лог: вмещающие породы г/т – 0.09, в руде – 10.23). После получения данных по макросоставу (силикатный анализ), планируется построение физико-химической модели процесса рудообразования.

Проведено термодинамическое моделирование с целью изучения процессов преобразования золотосодержащей сульфидной руды различной крупности

дробления под воздействием сернокислых растворов, которое позволило получить количественную оценку физико-химических параметров процесса деструкции пирита, арсенопирита и освобождения золота. ТР- параметры расчетов (25°C, 1 бар, рН 0.7-3.0) соответствовали условиям экспериментальных исследований.

При моделировании заданы два сценария: процессы изменения минерального состава руд, протекающие без воздействия микробиологических сообществ (абиогенные условия) и с бактериальными растворами (биогенные условия).

Как показали полученные результаты, новообразованные фазы изменения минерального состава руд в процессах бактериального окисления, качественно соответствуют своим природным аналогам, однако их химический состав претерпевает значительные изменения. В первую очередь это касается глинистых минералов (гидрослюд), карбонатов (доломит, магниезальный кальцит) и органического вещества (Рис. 101). Несмотря на высокую степень

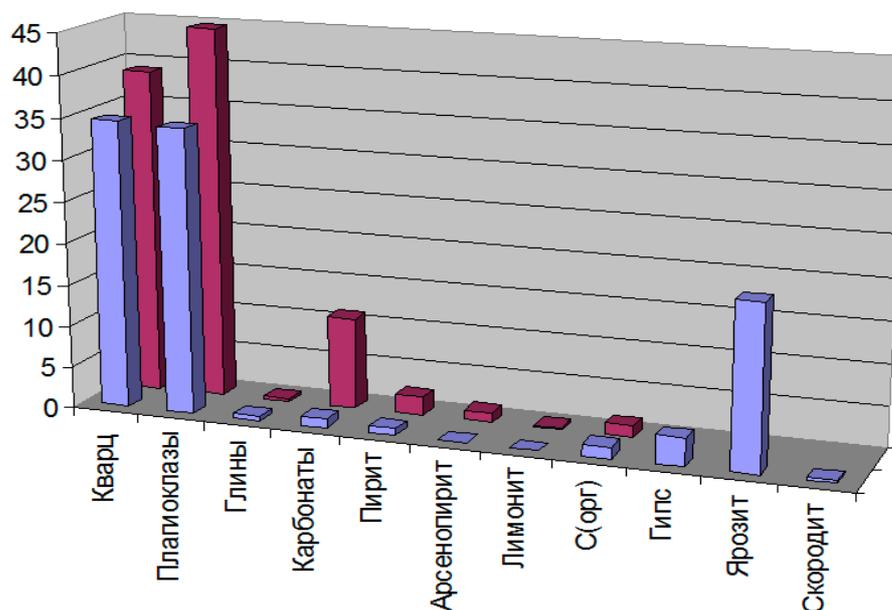


Рис. 101. Сравнение минерального состава упорной золотосодержащей исходной руды и продуктов её бактериальной обработки.

деструкции полевых шпатов (около 20 %), наиболее существенным преобразованиям подвержены карбонаты и сульфиды (более 60 %). Это позволяет определить количество вещества, вступающего во взаимодействие в системах с бактериальным сообществом, то есть учесть в термодинамической

модели кинетические параметры и предположить, что образованные минералы: скородит, ярозит, карфосидерит являются продуктами биотически опосредованной минерализации.



Рис. 102. Модель аналитической базы данных информационной системы изучения месторождений кварцевого сырья Восточного Саяна.

- В рамках работы по разработке специализированных ГИС-средств и методов организации, обработки и представления геолого-геохимических данных месторождений создана модель аналитической базы данных информационной системы изучения месторождений кварцевого сырья Восточного Саяна (БД «Суперкварциты») (Рис. 102), на которую получено свидетельство Роспатента №2013620877 от 31.08.2013 г.