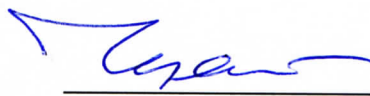


СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ


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



подпись, дата
10.01.2020

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

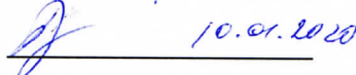
Исполнители:
Ст. науч. сотр.,
канд. геол.-мин. наук



подпись, дата
10.01.2020

В.А. Бычинский
(раздел 1)


Научн. сотр.,
канд. геол.-мин. наук



подпись, дата
10.01.2020

Н.Н. Брюханова
(раздел 2)

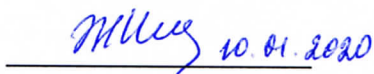
Научн. сотр.,
канд. геол.-мин. наук



подпись, дата
10.01.2020

А.В. Ощепкова
(раздел 1)


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



подпись, дата
10.01.2020

Ю.Н. Шолохова
(раздел 1)

Мл. науч. сотр.



подпись, дата
10.01.2020

С.Н. Просекин
(раздел 2)

РЕФЕРАТ

Отчет 25 с., 8 рис., 2 табл., 12 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. Разработанный способ расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств сложных природных минералов использован в определении физико-химических условий процессов выветривания в водосборном бассейне в те или иные климатические эпохи.

2. Выполнена верификация метода физико-химического моделирования в определении содержания минералов в карбонатно-силикатных отложениях с использованием двух способов, основанных на методе рентгеновской порошковой дифрактометрии.

3. С использованием термодинамического моделирования (метод многорезервуарной динамики, программный комплекс «Селектор») и имеющихся геологических, геохимических и минералогических данных построены модели формирования двух типов золоторудной минерализации в Каганском гипербазитовом массиве (Южный Урал, Россия), включая метасоматическое взаимодействие метаморфического флюида с серпентинитом и смешение двух флюидов восходящего метаморфического и нисходящего метеорного и их разгрузка в свободном трещинном пространстве рассланцованных серпентинитов.

Результаты исследований могут быть использованы в изучении основных рудообразующих этапов и физико-химических условий образования золотоносных серпентинитов и локализованных в них золото-сульфидно-магнетитовых руд 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 метода физико-химического моделирования в определении содержания минералов в карбонатно-силикатных отложениях.....	9
Раздел 2 Построение термодинамических моделей формирования золотоносных антигоритовых серпентинитов и магнетитовых руд	10
2.1 Последовательность и РТ условия процессов рудообразования	11
2.2 Формирование золоторудной минерализации	12
2.2.1 Метасоматическое взаимодействие метаморфического флюида с серпентинитом (сценарий 1).....	13
2.2.2 Разгрузка смешанного метаморфического и метеорного флюидов в открытом пространстве трещины (сценарий 2)	14
2.3 Физико-химические условия отложения золота в сценариях 1 и 2	16
2.4 Сравнительный анализ соответствия модельных и природных минеральных ассоциаций.....	19
2.5 Выводы.....	20
Заключение.....	20
Список использованных источников.....	22
Приложение А. Количество статей, опубликованных по тематике проекта в соответствии с государственным заданием.....	23
Приложение Б. Перечень основных статей, опубликованных по тематике проекта в 2019 г. в соответствии с государственным заданием.....	24

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие сокращения и обозначения:

ΔH_f – энтальпия образования минерала

ΔG_f – энергия Гиббса образования минерала

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

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

S° – стандартная энтропия

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий отчет является промежуточным по этапу 2019 г. по теме: «Геохимическое моделирование месторождений благороднометалльных рудообразующих систем различных рудных провинций».

Исходя из основополагающего тезиса о геологической детерминированности рудообразующих процессов можно с уверенностью прогнозировать, что с помощью теоретических построений с привлечением современных средств исследования в конечном итоге удастся воссоздать эволюцию конкретных эндогенных флюидных систем с момента их зарождения и до полного угасания; с высокой надежностью рассчитать потенциальную рудоносность месторождений. Проблема чрезвычайно сложна, а природа гидротермальных систем слишком изменчива и разнообразна. Поэтому именно построение количественной теории эндогенных флюидных систем является тем перспективным направлением, в рамках которого успешно трудятся многие отечественные и зарубежные исследователи.

В основе такого подхода, как правило, лежит разработка количественных схем эволюции конечного числа базовых структурно-динамических типов флюидно-магматических систем с моделями тех процессов, которые управляют растворением, переносом и отложением рудных и петрогенных элементов. Таким образом, может быть построена сеть опорных моделей - несущий каркас теории эндогенных флюидных систем. Применение композиционного подхода позволяет выделить в конкретных задачах гидротермального рудообразования стандартную часть, которую можно рассмотреть с помощью опорных моделей, уже готовых алгоритмов, вычислительных схем и программ и нестандартную, связанную со спецификой данного геологического объекта, что позволит с помощью уже наработанных схем, алгоритмов и процедур реконструировать как общий характер, так и особенности эволюции конкретной гидротермальной системы. Большое значение в осуществлении и развитии этого направления по праву принадлежит физико-химическому моделированию.

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

Содержание работ в 2019 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. Одним из

важных результатов стал предложенный подход в определении физико-химических условий процессов выветривания в водосборном бассейне в те или иные климатические эпохи. Показана состоятельность использования метода физико-химического моделирования в проведенном тестировании и сопоставлении с методами, основанными на рентгеновской порошковой дифрактометрии, при определении содержания минералов и минеральных групп в карбонатно-силикатных отложениях.

С использованием термодинамического моделирования (метод многорезервуарной динамики, программный комплекс «Селектор») и имеющихся геологических, геохимических и минералогических данных построены модели формирования двух типов золоторудной минерализации в Каганском гипербазитовом массиве (Южный Урал, Россия). Минеральные ассоциации, количественные соотношения и последовательность отложения основных и акцессорных минералов, а также состав Au-Ag твердых растворов, полученные в модельных расчетах, в целом сходны с наблюдаемыми природными типами золотой минерализации в Каганском массиве. В 1 типе минерализации серпентинит содержит небольшие количества магнетита и талька, замещающего антигорит, который преобладает над хризотилом и лизардитом. Для расчетных и природных ассоциаций характерен Au-Ag состав твердых растворов пробностью выше 750‰. Во 2 типе возникает ассоциация магнетита, резко преобладающего над серпентином, тальком, амфиболом и хлоритом. В этой ассоциации образуется несколько генераций Au-Ag твердых растворов разной пробности от 0 до 1000‰.

Полученные результаты апробированы в публикациях (Приложения А, Б). Разработанные теоретические и прикладные методы и подходы будут использованы в дальнейшем в решении прикладных задач оценки новых закономерностей процессов рудообразования.

Раздел 1 Разработка термодинамического обеспечения для геохимического моделирования процессов рудообразования

1.1 Создание методов расчета термодинамических свойств компонентов и соединений

Разработан способ расчета стехиометрических формул и термодинамических свойств глинистых минералов из валового химического состава осадков. Стехиометрические формулы рассчитываются с помощью модели твердых растворов, а термодинамические параметры минералов вычисляются по двойственным решениям, полученным методом минимизации свободной энергии. Решения тестовых задач сопоставлены с результатами определения термодинамических свойств методом расплавной калориметрии растворения. Высокая согласованность экспериментальных и расчетных данных позволила выполнить расчет стехиометрических формул и термодинамических свойств иллитов из осадков оз. Байкал. Изучены интервалы осадков, сформировавшихся в ледниковые и межледниковые климатические периоды. Выявлено, что иллиты теплых межледниковых периодов отличаются более высоким содержанием калия, натрия и кальция. Следовательно, кристаллохимические особенности слоистых алюмосиликатов, накопленных в донных отложениях, позволяют определить физико-химические условия процессов выветривания в водосборном бассейне в те или иные климатические эпохи (таблица 1). Подобный подход может быть успешно использован для осадочных разрезов любых континентальных водоемов, а также других типов осадочных разрезов.

Таблица 1 – Стехиометрические формулы и термодинамические свойства иллитов донных отложений оз. Байкал (скв. BDP-98) теплых и холодных эпох

Глубина, м	Сводная формула	ΔG_f (кДж/ моль)	ΔH_f (кДж/ моль)	S° (Дж/ моль·К)
Теплый климат				
21,8	$K_{0.67}Na_{0.01}Ca_{0.1}Fe_{0.39}Mg_{0.27}Al_{1.92}Si_{3.42}O_{10}(OH)_2$	-5382,57	-5757,34	291,98
42,9	$K_{0.63}Na_{0.02}Ca_{0.15}Fe_{0.34}Mg_{0.35}Al_{1.90}Si_{3.42}O_{10}(OH)_2$	-5382,55	-5760,24	281,34
77,5	$K_{0.69}Na_{0.01}Ca_{0.09}Fe_{0.42}Mg_{0.22}Al_{1.96}Si_{3.43}O_{10}(OH)_2$	-5382,46	-5756,15	296,03
Холодный климат				
26,8	$K_{0.51}Na_{0.01}Fe_{0.83}Mg_{0.04}Al_{1.70}Si_{3.45}O_{10}(OH)_2$	-5111,29	-5483,17	284,87
54,2	$K_{0.51}Na_{0.01}Fe_{0.80}Mg_{0.05}Al_{1.76}Si_{3.44}O_{10}(OH)_2$	-5133,60	-5506,14	283,23
75,0	$K_{0.74}Fe_{0.65}Al_{1.96}Si_{3.44}O_{10}(OH)_2$	-5308,83	-5678,68	306,85

1.2 Верификация метода физико-химического моделирования в определении содержания минералов в карбонатно-силикатных отложениях

Сопоставлены три способа определения содержания минералов и минеральных групп (данные нормализованы к 100%) в карбонатно-силикатных озерных донных отложениях (рисунок 1). Два способа основаны на методе рентгеновской порошковой дифрактометрии. Первый использует обработку дифрактограмм методом Ритвельда в программном обеспечении DIFFRAC Plus дифрактометра D8 Advance (база данных PDF-2). Второй применяет метод ссылочных интенсивностей (корундовых отношений) и оптимизацию модельной дифрактограммы из рентгенофазовых эталонов базы PDF-2 и уравнений элементного баланса с использованием регуляризованного метода наименьших квадратов. Третий способ, основанный на физико-химическом моделировании, выполняет подбор вероятных мономинеральных и многокомпонентных фаз с помощью модели твердых растворов и использует данные об элементном составе, полученные с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа и данные рентгеновской дифрактометрии о качественном минеральном составе. 30 образцов керна донных отложений оз. Зун-Торей (Восточная Сибирь) были проанализированы тремя упомянутыми способами. Содержания минеральных групп (полевые шпаты, кварц, глинистые минералы, карбонаты) варьировали в диапазоне приблизительно 10-40 мас. %. Расхождения между результатами определений тремя способами характеризуются стандартным отклонением в диапазоне 2-9 мас. %. Относительное стандартное отклонение, как правило, составляло величину менее 30 %, поэтому такие определения можно считать количественными. На основании полученных данных трудно отдать предпочтение какому-либо из рассмотренных способов. Приведенные данные позволили оценить погрешность рентгенофазового порошкового анализа при определении содержания минеральных групп в карбонатно-силикатных осадочных породах в отсутствие стандартных образцов сравнения с аттестованным минеральным составом. Следует отметить, что метод физико-химического моделирования позволяет получить удовлетворительные оценки содержания минеральных групп на основе данных об элементном составе, полученном с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа, и он опирается на менее трудоемкие вычислительные процедуры.

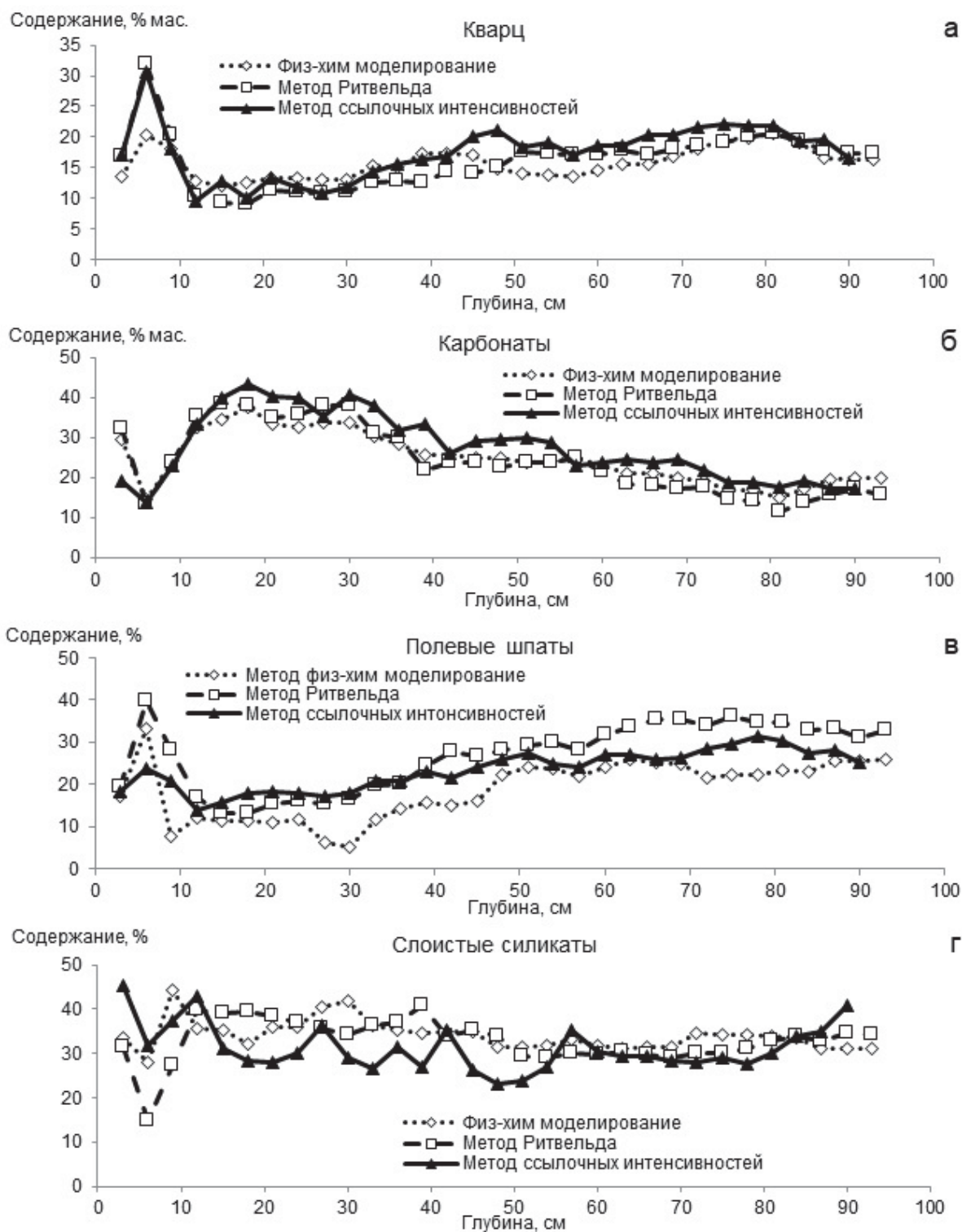


Рисунок 1 – Распределение содержания минеральных групп по глубине керна донных отложений

Раздел 2 Построение термодинамических моделей формирования золотоносных антигоритовых серпентинитов и магнетитовых руд

Объектом настоящего исследования являются золотоносные серпентиниты и локализованные в них золото-сульфидно-магнетитовые руды в Каганском гипербазитовом

массиве на Южном Урале. Массив расположен в зоне Главного разлома в пределах Сысертско-Вишневогорского метаморфического комплекса. Ультраосновные породы этого комплекса относятся к рифейским рифтогенным офиолитам, претерпевшим региональный высокотемпературный зональный метаморфизм в позднем докембрии [1]. По мере понижения температуры метаморфизма гипербазиты были преобразованы в оливин-энстатитовые, тальк-оливиновые, оливин-антигоритовые и антигоритовые серпентиниты. Золотоносные гипербазиты и сульфидно-магнетитовые руды Каганского массива приурочены к наиболее низкотемпературной зоне антигоритовых серпентинитов и отнесены В.Н. Сазоновым [2] к золотопродуктивной серпентинитовой (антигоритовой) метасоматической формации. Золото-магнетитовые рудопроявления эксплуатировались в середине 20 столетия двумя небольшими шахтами.

В результате проведенного ранее [3] изучения измененных пород Каганского массива и золото-сульфидно-магнетитовых руд было высказано предположение, что источником золота и других металлов (Fe, Cu, Ag) мог быть метаморфический флюид, мобилизующий металлы из ультраосновных пород. Цель выполненного исследования - разработать физико-химические модели формирования золотой минерализации в процессах метаморфогенно-метасоматической трансформации вещества гипербазитов с использованием компьютерного термодинамического моделирования по программе «Селектор» и имеющихся геологических, геохимических, минералогических и других данных по исследуемому объекту.

2.1 Последовательность и PT условия процессов рудообразования

Нами предложена следующая схема последовательности формирования золотой минерализации:

1. Выдвижение ультраосновных пород (гарцбургиты, дуниты) к поверхности, их серпентинизация с образованием ранних петельчатых лизардитовых и/или хризотильных серпентинитов с рассеянным в них тонким магнетитом. Наличие реликтов раннего петельчатого серпентина (лизардит, хризотил) в ассоциации с магнетитом указывает на температуры их образования 100-300°C [4].

2. Формирование исходного рудообразующего флюида в результате зонального метаморфизма ранних серпентинитов и, возможно, вмещающих пород в условиях амфиболит-гранулитовой фации ($T=600-700^{\circ}\text{C}$ и $P=5-10$ кбар). Флюид образуется в результате выделения воды при десерпентинизации ранних серпентинитов и перехода в раствор ряда рудных компонентов, таких как Cu, Ag, Au, Zn, Mn, S.

3. Проявление разломной тектоники внутри массива и перемещение рудоносного исходного флюида вдоль разломов из высокотемпературной области в более низкотемпературную зону устойчивости антигорита и его разгрузка. В этой зоне происходит превращение раннего петельчатого серпентинита в антигоритовый с укрупнением зерен магнетита и образованием зональных кайм магнетита по акцессорному хромшпинелиду. В это же время вдоль тонких трещин в рассланцованных антигоритовых серпентинитах отлагается золоторудная минерализация первого типа. Образование антигоритовых серпентинитов происходило в условиях верхних степеней зеленосланцевой фации при температуре устойчивости антигорита 350-500°C.

4. Продолжение поступления исходного флюида в открытое пространство трещин и смешивание его с метеорными водами. Последующая разгрузка смешанного флюида ведет к образованию магнетитовых руд второго типа, несущих рассеянные в магнетите сульфиды и самородное золото I генерации раннего парагенезиса. Результаты исследования состава самородного золота с примесями меди (II и III генерации), совмещенные с диаграммой системы Au-Ag-Cu [5] показывают, что температура отложения золота в магнетитовых рудах могла достигать 350-450 °C.

5. Остывание массива до условий, когда антигорит становится неустойчивым и замещается хризотилом, хлоритом, тальком. Перекристаллизация пород и золото-магнетитовых руд ведет к образованию укрупненных частиц сульфидов меди и золота II-IV генераций позднего парагенезиса. Температурные условия отложения минералов позднего парагенезиса оценены по хлоритовому геотермометру и составили 310-210°C [6].

6. В условиях зоны гипергенеза происходит окисление сульфидов меди и железа с образованием тонкозернистых агрегатов гидроксидов железа (FeOОН), тенорита (CuO), медно-магнезиального карбоната, самородного золота V генерации.

2.2 Формирование золоторудной минерализации

Было смоделировано два сценария формирования золоторудной минерализации (рисунок 2):

- 1) метасоматическое взаимодействие метаморфического флюида с серпентинитом;
- 2) смешение двух флюидов восходящего метаморфического и нисходящего метеорного и их разгрузка в свободном трещинном пространстве рассланцованных серпентинитов.

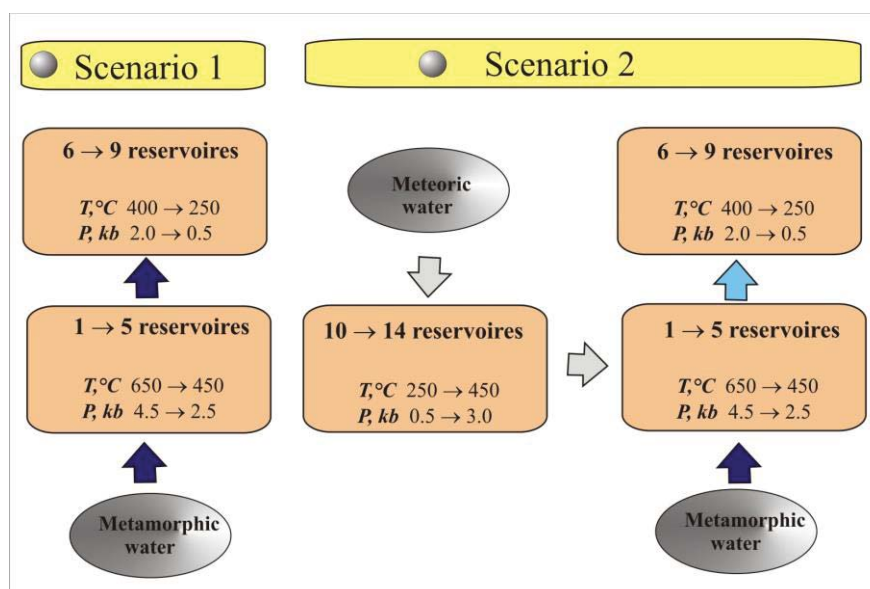


Рисунок 2 – Схема расчета 14-и резервуарной модели в сценариях метасоматического взаимодействия метаморфического флюида с серпентинитом (сценарий 1) и смешения метаморфического и метеорного флюидов (сценарий 2)

2.2.1 Метасоматическое взаимодействие метаморфического флюида с серпентинитом (сценарий 1)

В сценарии 1 имитировалось формирование золоторудной минерализации первого типа в рассланцованных серпентинитах. В расчетах по этому сценарию получены продукты взаимодействия 20 порций метаморфического глубинного флюида, последовательно перетекающего через систему 9 серпентинитовых резервуаров при общем падении T от 650°C до 250°C и P от 4.5 до 0.5 кбар. От одного резервуара к другому температура падает на 50°C , а давление на 0.5 кбар. Имитация проводилась при соотношении порода/вода (R/W) = 10. Вес порции метаморфического флюида 100 г, масса каждого резервуара – 1 кг серпентинитов.

При T ниже 550°C оливин-энстатитовая порода превращается в серпентинит с небольшим количеством талька и магнетита, а ниже 400°C в серпентините появляется карбонат и увеличивается содержание талька (рисунок 3а). Количество акцессорных минералов в серпентините не превышает 1 мас.%. Среди них при T более 400°C образуется ангидрит, а при более низкой температуре – халькопирит и пирит. В диапазоне $450\text{-}250^{\circ}\text{C}$ (5-9 резервуары) происходит отложение бинарного Ag-Au твердого раствора (< 0.1 wt. % Cu). Его пробность изменяется в зависимости от температурных условий в резервуарах и имеет тенденцию к снижению от 950‰ при 450°C до 700‰ при 250°C (рисунок 3б).

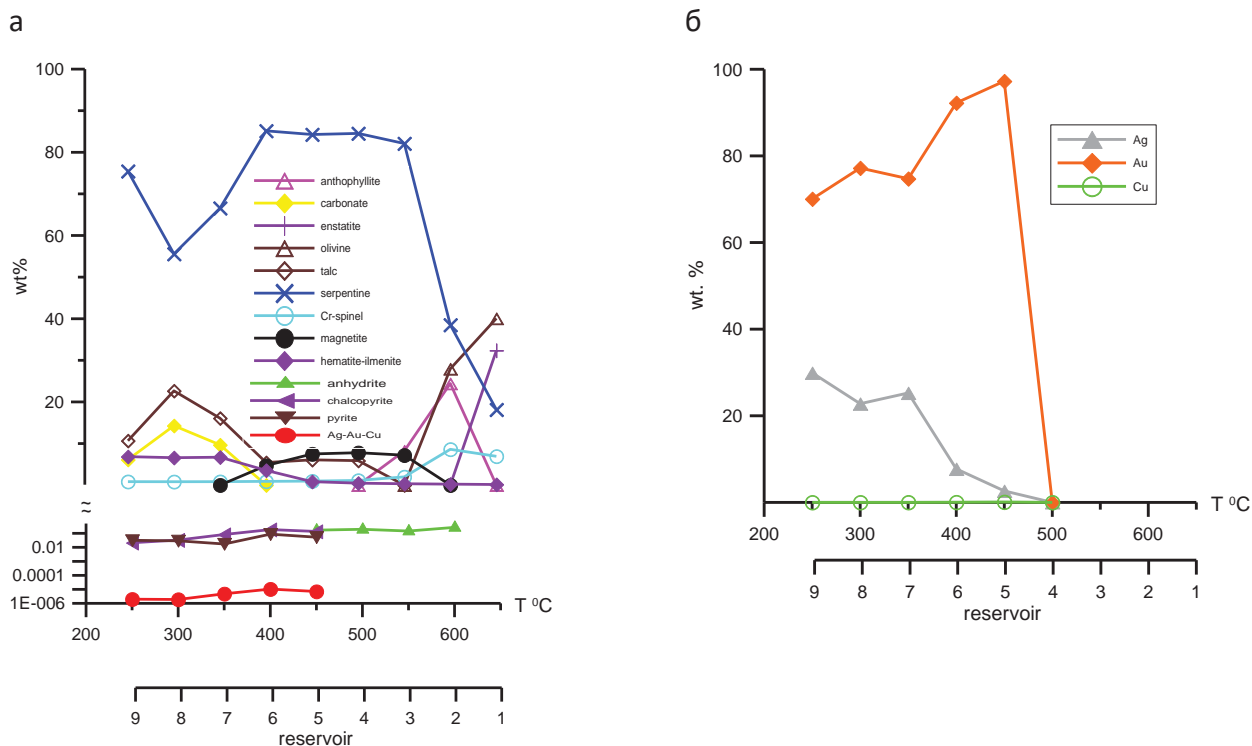


Рисунок 3 – Результаты моделирования по сценарию 1: минеральный состав резервуаров (а); состав твердых растворов Ag-Au-Cu (б)

2.2.2 Разгрузка смешанного метаморфического и метеорного флюидов в открытом пространстве трещины (сценарий 2)

Моделирование по сценарию 2 отражает формирования золоторудной минерализации второго типа в жильных магнетитовых рудах. В модель заложено смешение и дальнейшая разгрузка в открытом пространстве трещин двух типов флюидов глубинного метаморфического и поверхностного метеорного. Метаморфический флюид образуется при десерпентинизации лизардит-хризотилловых серпентинитов, а его исходный состав аналогичен флюиду по сценарию 1. Флюид метеорного происхождения образуется при взаимодействии погружающихся на глубину метеорных вод [7] с антигоритовыми серпентинитами. Кислород метеорного флюида является мощным экзогенным окислителем глубинного железа при образовании магнетитовых руд [8].

Как показано на рисунке 2, в модели участвует два потока: восходящий глубинный метаморфический и нисходящий, полученный в результате взаимодействия метеорных вод с антигоритовыми серпентинитами при соответствующих температурах и давлениях. Исходные данные модели: 100 г метаморфогенного флюида, 1 кг метеорной воды, масса

серпентинитов – 100 г (резервуары 1, 2, 8-14) и 5 г (резервуары 3-7). Уменьшение количество породы в 3-7 резервуарах связано с имитацией взаимодействия флюида в этих резервуарах со стенками открытой трещины или ослабленной зоны.

P-T параметры модели и результаты расчётов минерального состава изменённых серпентинитов после прохождения 20 порций флюида через последовательность резервуаров в режиме проточного реактора представлены в таблице 2.

Таблица 2 – T,P-параметры резервуаров

Резервуар	T, °C	P, кбар
1	650	4.5
2	600	4
3	550	3.5
4	500	3
5	450	2.5
6	400	2
7	350	1.5
8	300	1
9	250	0.5
10	250	0.5
11	300	1
12	350	1.5
13	400	2
14	450	3

Высокотемпературные резервуары (1-3) восходящей ветви модели представлены оливин-энстатитовыми породами, содержащими серпентин (рисунок 4а). При понижении температуры от 700 до 550°C оливин и энстатит замещаются антофиллитом и тремолитом. Дальнейшее понижение температуры ведет к началу образования магнетита, вначале совместно с тальком и хлоритом (500°C), а при температурах 350-450°C магнетит становится основным минералом с небольшими добавками хлорита, халькозина и Cr-шпинели. В диапазоне 500-250°C формируется также Ag-Au твердый раствор, максимальное содержание которого в породе достигает 0.1 мас. % при 350°C. В составе этого твердого раствора золото доминирует над серебром при температурах 400-500°C, при понижении температуры количество золота в нём уменьшается, и он становится преимущественно серебряным (рисунок 4б). При температурах ниже 350°C наблюдается минеральная ассоциация серпентина с тальком, к которой при 250°C добавляется карбонат.

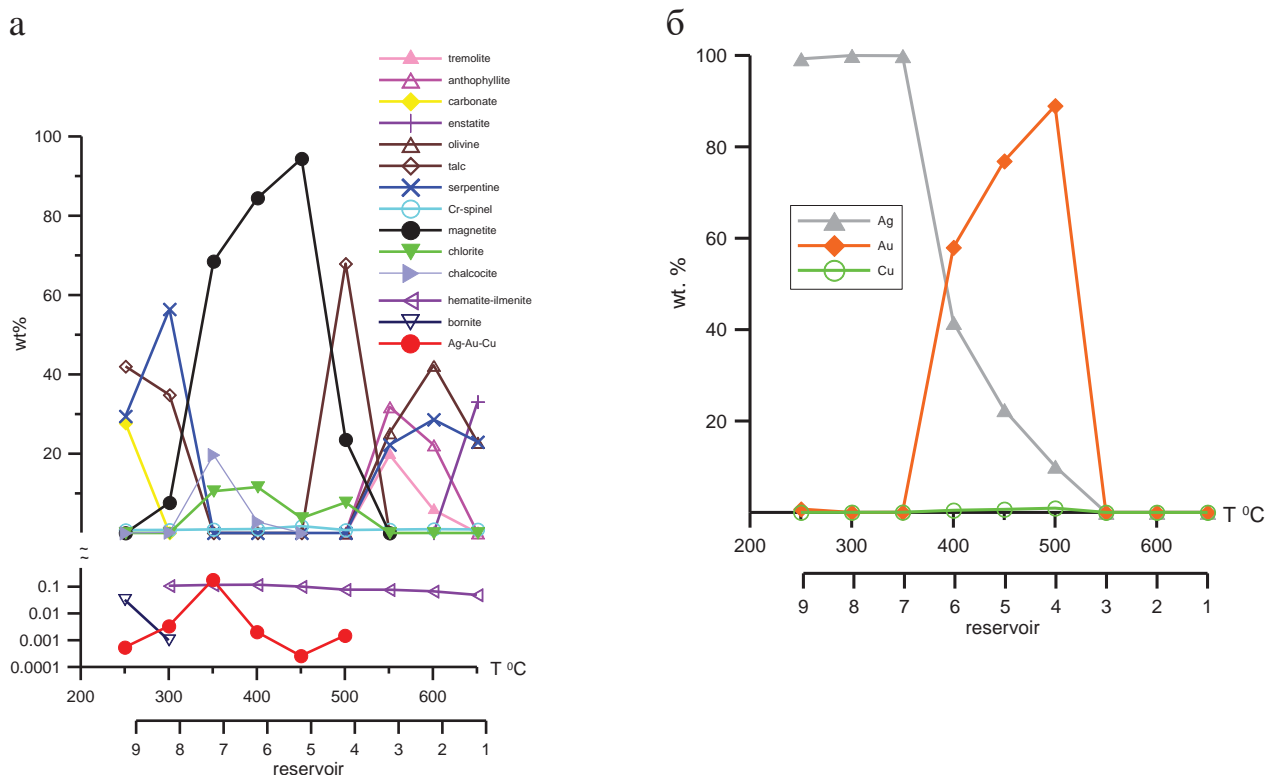


Рисунок 4 – Результаты восходящей ветви модели по 2 сценарию: минеральный состав резервуаров (а); состав твердых растворов Ag-Au-Cu (б)

2.3 Физико-химические условия отложения золота в сценариях 1 и 2

В сценарии 1, имитирующем воздействие метаморфического глубинного флюида на серпентиниты, раствор в равновесии с породами, становится более кислым (рН уменьшается) по мере поступления порций флюида. После поступления более 10 порций раствора рН раствора в системе достигает стационарного состояния. В этом состоянии минимальное значение рН = 4 достигается при 450°C. С увеличением температуры до 650°C или ее уменьшением до 250°C рН раствора становится равным 4.5 (рисунок 5а).

В сценарии 2 поведение рН в целом имеет ту же тенденцию, что и в сценарии 1, но здесь существенную роль играет вклад окислительного метеорного флюида, поступающего в 5-й резервуар. Достижение системой стационарного состояния наблюдается после поступления более 20 порций раствора и минимальное значение рН = 3.4 при 400°C (рисунок 5б).

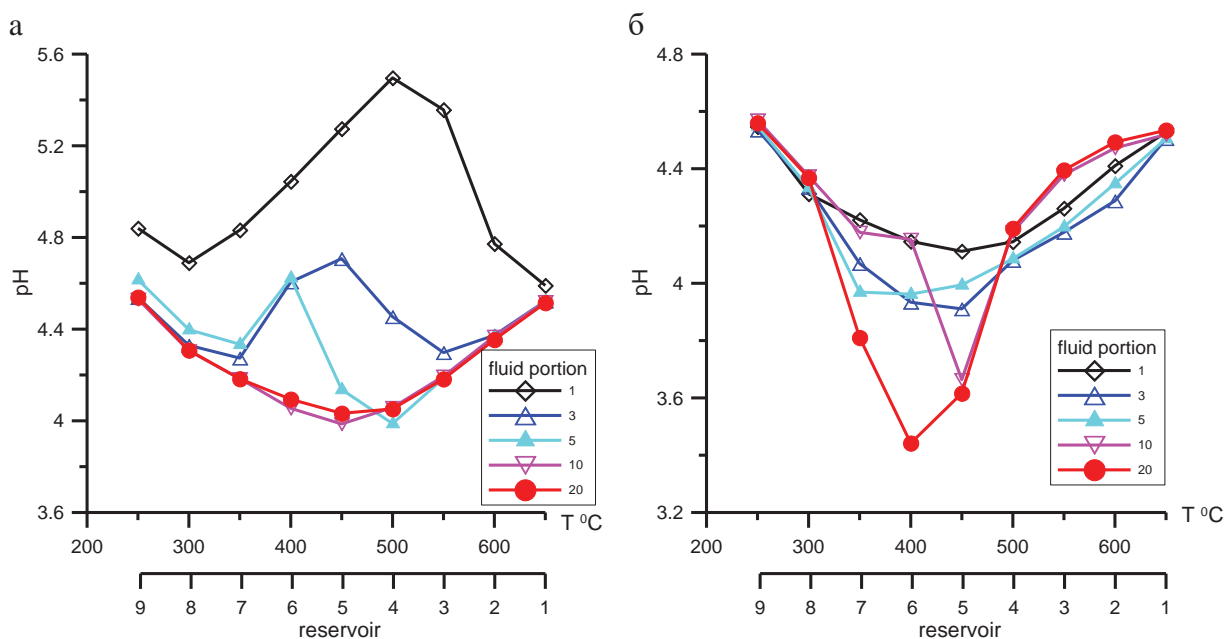


Рисунок 5 – Изменение рН резервуаров после поступления различного количества порций флюида: сценарий 1 (а); сценарий 2 (б)

Значения фугитивностей кислорода и серы в обоих сценариях моделирования имеют тенденцию уменьшения при понижении температуры в резервуарах (от резервуара 1 к 9) (рисунок 6).

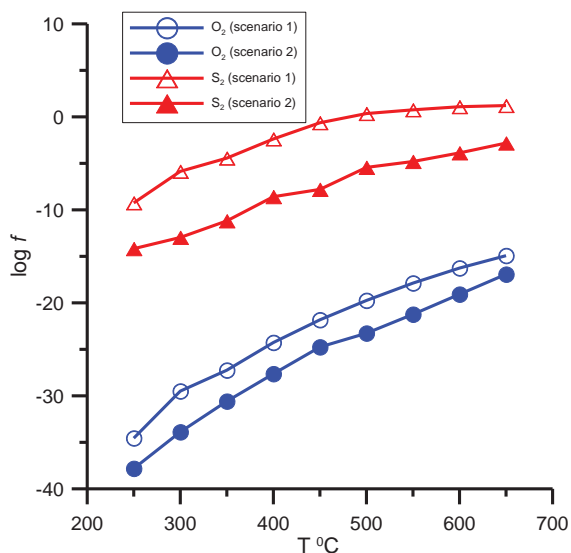


Рисунок 6 – Изменение фугитивностей кислорода и серы (бар) в сценариях 1 и 2 после поступления 20 порций раствора

В резервуарах с $T > 450^{\circ}\text{C}$ во флюиде доминирует хлоридный комплекс золота AuCl_2^- [9] (рисунок 7). С понижением температуры доминирующая роль хлоридного комплекса сменяется гидросульфидным AuHS^0 (сценарий 1) или гидроксидным AuOH^0

комплексами (сценарий 2) [10]. Более высокое содержание гидроксида золота в сценарии 2 связано с окисленным состоянием флюида за счет поступления метеорных вод.

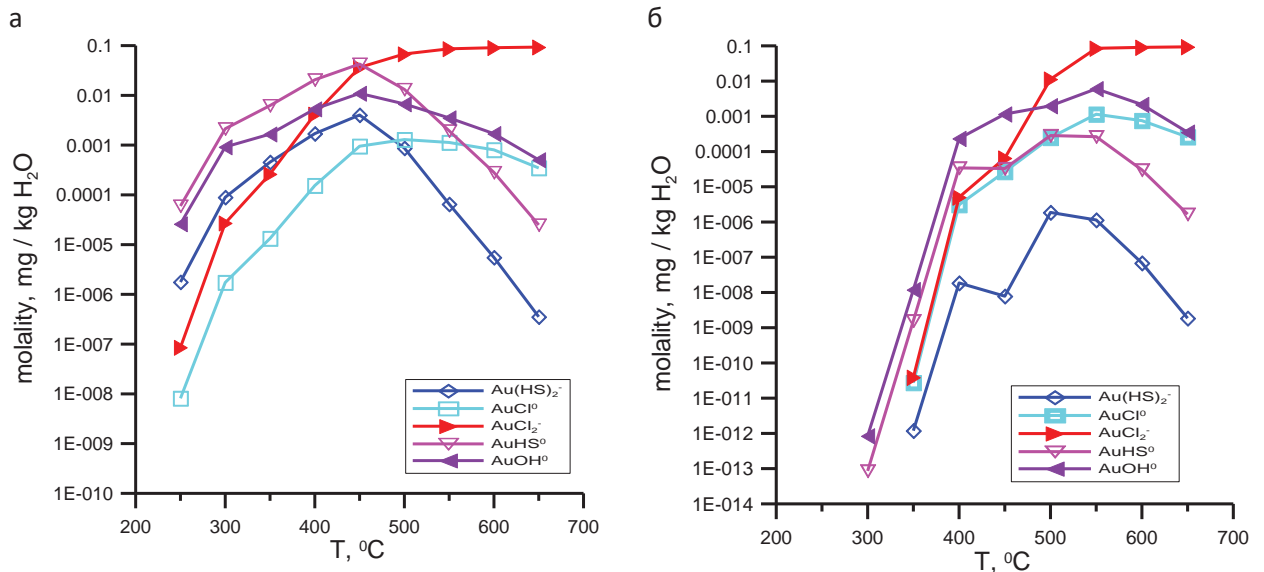


Рисунок 7 – Формы переноса Au во флюиде: сценарий 1 (а); сценарий 2 (б)

Содержание золота, отложившегося в породе в сценариях 1 и 2, существенно различается. Если в сценарии 1 количество золота в серпентинитах не превышает 0.1 г/т, то в сценарии 2 в магнетитовой руде оно достигает значений 10-13 г/т (рисунок 8а). В то же время максимальные содержания золота в обоих сценариях достигаются при $T=400^{\circ}\text{C}$ (б резервуар). Последовательное накопление золота в 6-м резервуаре по мере имитации поступления новых порций флюида приведено на рисунке 8б.

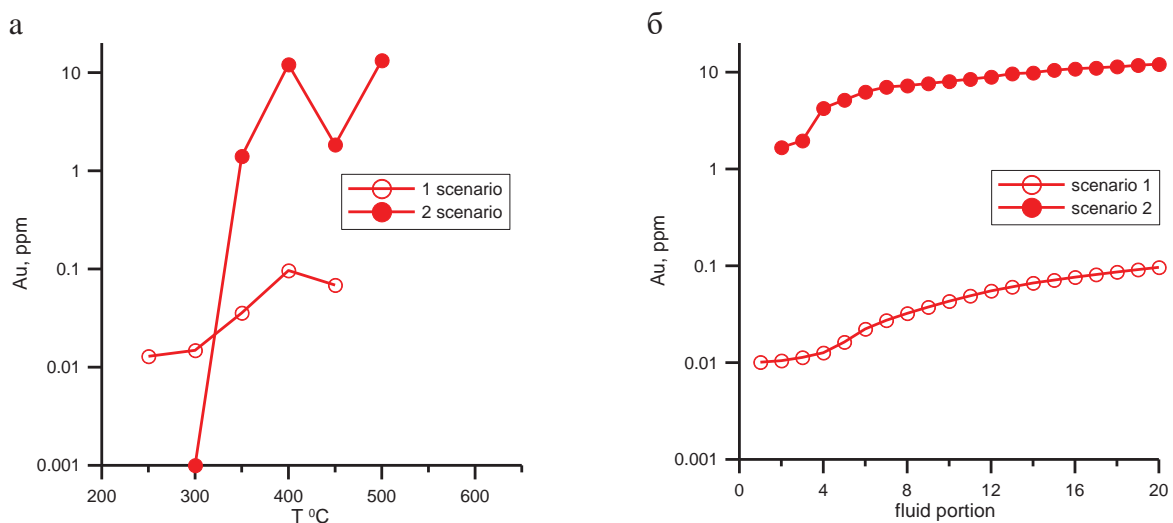


Рисунок 8 – Количество золота в породе в сценариях 1 и 2: после поступления 20 порций раствора при разных температурах в резервуарах (а); по мере поступления новых порций флюида в 6-м резервуаре (400°C и 2 кбар) (б)

2.4 Сравнительный анализ соответствия модельных и природных минеральных ассоциаций

Проведенные расчеты образования золоторудной минерализации могут объяснить некоторые проблемные вопросы, возникающие при изучении серпентинизированных массивов ультраосновных пород, в том числе объекта настоящего исследования. В частности, расчеты по сценарию 1 способствуют решению проблемы о несоответствии масштабов выявленной коренной и россыпной золотоносности на площадях развития ультраосновных пород. Если россыпи водотоков, дренирующих массивы гипербазитов, имеют промышленное значение, то даже находки самородного золота в серпентинитах крайне редки [11, 12]. Приведенные выше расчеты по сценарию 1 показывают, что в модели формирования золотой минерализации из остывающего метаморфического флюида концентрирование золота происходит до относительно невысоких концентраций, не превышающих 0.1 г/т (рисунок 8). Тем не менее, размыв водотоками протяженных зон рассланцованных антигоритовых серпентинитов может привести к образованию значительных по запасам россыпей.

Сравнительный анализ минеральных ассоциаций в 1 типе золотой минерализации Каганского массива и полученных в сценарии 1 обнаруживает сходство не только в низком содержании золота в породах (до 0.1 г/т), но и в количественных соотношениях основных минералов серпентинитов. В обоих случаях серпентинит сложен антигоритом, преобладающим над хризотилом и лизардитом. Кроме того, породы содержат небольшие количества магнетита и талька, замещающего серпентин. Для расчетных и природных ассоциаций характерен также Au-Ag состав твердых растворов пробностью выше 750‰ и близкие температуры отложения (300-500°C). В тоже время, в сценарии 1 в парагенезисе с твердыми растворами золота фиксируются акцессорные халькопирит и пирит, однако в природных образцах эти сульфиды нами обнаружены не были. Возможно, это различие связано с очень низкими содержаниями сульфидов в антигоритовых серпентинитах Каганского массива.

Породы с высоким содержанием магнетита в рамках модели остывающего метаморфического флюида (сценарий 1) в процессах метасоматического взаимодействия его с вмещающими серпентинитами или разгрузке в открытом пространстве трещин во всем диапазоне температур и давлений не были получены. Минеральные ассоциации магнетита, содержание которого резко преобладает над серпентином, тальком, амфиболом и хлоритом, были получены только при сильном разбавлении метаморфического флюида

слабо минерализованными водами в сценарии 2. В качестве разбавляющего флюида в этом сценарии выступает метеорная вода, просачивающаяся через толщу серпентинитов на глубину.

Сравнительный анализ минеральных ассоциаций во 2 типе золоторудной минерализации и полученных в сценарии 2 показал как хорошее сходство природных и расчетных соотношений основных и акцессорных минералов пород, так и идентичные последовательности их отложения в открытом пространстве трещин. Содержания золота в модельных расчетах по сценарию 2 достигают 10-13 г/т и соответствуют их уровню в магнетитовых рудах Каганского массива. Расчеты по этому сценарию подтверждают также возможность образования нескольких генераций Au-Ag твердых растворов, охватывающих весь диапазон составов от почти чистого золота до чистого серебра.

2.5 Выводы

1. Построены термодинамические модели формирования золоторудной минерализации двух типов в Каганском гипербазитовом массиве на Южном Урале.

2. Метасоматическое взаимодействие метаморфического флюида с серпентинитами в зоне транзита по сценарию 1 объясняет образование при $T=450-250$ °C и $P=2.5-0.5$ кбар бедной золотом минерализации (до 0.1 г/т) 1 типа, рассеянной в рассланцованных породах.

3. Необходимым условием формирования гидротермальной богатой золоторудной минерализации (до 10-13 г/т и более) в жилах магнетита 2 типа по сценарию 2 является смешение метаморфического и метеорного флюидов при $T=500-400$ °C и $P=2-3$ кбар и разгрузка смешанного флюида в открытом пространстве трещин в рассланцованных серпентинитах.

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 метода физико-химического моделирования в определении содержания минералов в карбонатно-силикатных отложениях с использованием двух способов, основанных на методе рентгеновской порошковой дифрактометрии. Показано, что метод физико-химического моделирования, опирающийся на отработанные термодинамические модели, позволяет оперативно получить удовлетворительные оценки содержания минеральных групп на основе данных об элементном составе, полученном с помощью рентгенофлуоресцентного метода анализа.

Проведенное физико-химическое моделирование объясняет образование двух типов золоторудной минерализации в коренных породах ультраосновных массивов. Минеральные ассоциации, количественные соотношения и последовательность отложения основных минералов и состав Au-Ag твердых растворов, полученные в расчетах по сценариям 1 и 2, в целом сходны с природными типами золотой минерализации в Каганском массиве. В 1 типе минерализации серпентинит содержит небольшие количества магнетита и талька, замещающего антигорит, преобладающий над хризотилом и лизардитом. Для расчетных и природных ассоциаций характерен Au-Ag состав твердых растворов пробностью выше 750‰ и близкие температуры отложения (300-500°C). Во 2 типе возникает ассоциация магнетита, резко преобладающего над серпентином, тальком, амфиболом и хлоритом. В этой ассоциации образуется несколько генераций Au-Ag твердых растворов, охватывающих весь диапазон составов от почти чистого золота до чистого серебра.

Результаты исследований могут быть использованы в изучении основных рудообразующих этапов и физико-химических условий образования золотоносных серпентинитов и локализованных в них золото-сульфидно-магнетитовых руд 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. Варлаков А.С., Кузнецов Г.П., Кораблев Г.Г., Муркин В.П. Гипербазиты Вишневогорско-Ильменогорского метаморфического комплекса (Южный Урал). – Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. – 195 с.
2. Сазонов В.Н. Золотопродуктивные метасоматические формации подвижных поясов. – Екатеринбург: УрО РАН, УГГГА, 1998. – 181 с.
3. Мурзин В.В., Варламов Д.А., Шанина С.Н. Новые данные о золото-антигоритовой формации Урала // Доклады РАН. – 2007. – Т. 417. – № 6. – С. 810-813.
4. Wenner D., Taylor H. P. Jr. O/H and O¹⁶/O¹⁸ studies of serpentinization of ultramafic rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1974. – V. 38. – P. 1255-1286.
5. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник / Дриц М.Е., Бочвар Н.Р., Гузей Л.С. и др. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
6. Мурзин В.В., Варламов Д.А. Химический состав самородного золота в магнетитовых рудах Каганского ультрабазитового массива (Ю.Урал) // Тр. ИГГ УрО РАН. – 2018. – Вып. 165. – С. 194-199.
7. Chudnenko K.V., Pal'yanova G.A., Anisimova G.S., Moskvitin S.G. Physicochemical modeling of formation of Ag-Au-Hg solid solutions: Kyuchyus deposit (Yakutia, Russia) as an example // *Applied Geochemistry.* – 2015. – V. 55. – P. 138-151.
8. Лихачев А.П. Условия образования магнетита и его рудных скоплений // *Отечественная геология.* – 2017. – № 4. – С. 44-53.
9. Zotov A., Kuzmin N., Reukov V., Tagirov B. Stability of AuCl₂⁻ from 25 to 1000 °C at pressures to 5000 bar, and consequences for hydrothermal gold mobilization // *Minerals.* – 2018. – V. 8. – P. 286.
10. Seward T. M., Williams-Jones A. E., Migdisov A. A. The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids // *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed. Turekian, K., Holland, H., Eds. – New York: Elsevier. – 2014. – V. 13. – P. 29–57.
11. Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Огородников В.Н., Волченко Ю.А. Золотое оруденение, сопряженное с альпинотипными ультрабазитами (на примере Урала) // *Литосфера.* – 2002. – № 4. – С. 63-77.
12. Жмодик С.М., Миронов А.Г., Жмодик А.С. Золотоконцентрирующие системы офиолитовых поясов (на примере Саяно-Байкало-Муйского пояса). – Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. – 304 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

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

индикатор	Ед. измерения	2019
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	7

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Перечень основных статей, опубликованных по тематике проекта в 2019 г. в соответствии с государственным заданием

1 Murzin V., Chudnenko K., Palyanova G., Varlamov D. Formation of Au-bearing antigorite serpentinites and magnetite ores at the massif of ophiolite ultramafic rocks: thermodynamic modeling // Minerals. – 2019. – V. 9. – No. 12. – Номер статьи 758.

2 Шарапов В.Н., Мазуров М.П., Чудненко К.В., Сорокин К.Э. Динамика метасоматического преобразования пород литосферной мантии и земной коры в зонах глубинных разломов, контролировавших трапповый магматизм Сибирской платформы // Геология и геофизика. – 2019. – № 8. – С. 1055-1068.

3 Шоба В.Н., Чудненко К.В. Равновесия глинистых минералов с водными растворами в почвах // Геология и геофизика. – 2019. – № 5. – С. 688-698.

4 Богуш А.А., Бобров В.А., Климин М.А., Бычинский В.А., Леонова Г.А., Кривоногов С.К., Кондратьева Л.М., Прейс Ю.И. Особенности формирования отложений и концентрирования элементов в профиле торфяника Выдринский (Южное Прибайкалье) // Геология и геофизика. – 2019. – № 2. – С. 194-208.

5 Смелый Р.В., Канева Е.В., Ощепкова А.В., Бычинский В.А., Айсуева Т.С., Щетников А.А., Пашкова Г.В., Якимов И.С., Финкельштейн А.Л. Определение минерального состава озерных донных отложений методами рентгеновской дифракции и физико-химического моделирования // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2019. – Т. 12. – № 3. – С. 382-394.

6 Ощепкова А.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Сасим С.А. Методы определения минерального состава донных осадков оз. Байкал и расчета их термодинамических параметров как критерия палеоклиматических изменений // Известия Иркутского государственного университета. Серия Науки о Земле. – 2019. – Т. 28. – С. 76-88.

7 Головных Н.В., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Шепелев И.И. Совершенствование технологии переработки растворов и отходов газоочистки алюминиевого производства // Химическая технология. – 2019. – Т. 20. – № 10. – С.453-461.