

Федеральное агентство научных организаций

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ ИМ. А.П. ВИНОГРАДОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК 549.01.08:[53+54

№ госрегистрации 012013516599

Инв. № _____



УТВЕРЖДАЮ

Директор, член-корр. РАН

В.С. Шацкий

20 декабря 2016 г.

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ И
ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ
МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ ОБСТАНОВКАХ
АЗИИ

(заключительный)

Номер проекта в ИСГЗ ФАНО 0350-2014-0010.

Приоритетное направление VIII.72. Рудообразующие процессы, их эволюция в истории Земли, металлогенические эпохи и провинции и их связь с развитием литосферы. Условия образования и закономерности размещения полезных ископаемых

Программа ФНИ СО РАН VIII.72.3. Формирование и эволюция рудно-магматических систем различных геодинамических обстановок

Протокол Ученого совета ИГХ СО РАН
№ 7 от « 21 » декабря 2016 г.

Руководитель проекта
д.г.-м.н.






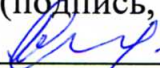
К.В. Чудненко

(подпись, дата)

20.12.16

Иркутск, 2016

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, д.г.-м.н.	 (подпись, дата) 20.12.2016	К.В. Чудненко
Исполнители темы		
Ст. науч. сотр., к.г.-м.н.	 (подпись, дата) 20.12.16	В.А. Бычинский
Науч. сотр., к.г.-м.н.	 (подпись, дата) 20.12.16	Н.Н. Брюханова
Науч. сотр., к.г.-м.н.	 (подпись, дата) 20.12.16	А.В. Паршин
Инж.-исследов.	 (подпись, дата) 20.12.16	С.Н. Просекин
Инж.-исследов.	 (подпись, дата) 20.12.16	А.В. Ощепкова

РЕФЕРАТ

Отчет 32 с., 14 рис., 4 табл., 36 источников, 2 прил.
РУДООБРАЗОВАНИЕ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ,
ФЛЮИД, РУДА, МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ, ЗОЛОТО

Объектами исследования являются месторождения благородных и редких металлов в различных геодинамических обстановках.

Цель работы - развитие алгоритмического, программного и термодинамического обеспечения имитационного моделирования рудообразующих систем и создание моделей физико-химических процессов различных этапов формирования рудных месторождений. В рамках достижения этой цели этап 2016 г. предусматривал разработку и апробацию термодинамической модели четвертного твердого раствора Au-Ag-Cu-Hg.

В результате проведенного исследования обобщены экспериментальные данные по предельной растворимости меди и ртути в золоте и серебре. Выполнена оценка стандартных термодинамических функций твёрдых растворов бинарных Au-Cu, Ag-Cu, Au-Hg, Ag-Hg и тройных Ag-Au-Cu и Ag-Au-Hg систем. Важнейшим результатом по проекту в целом является теоретическое обоснование термодинамических потенциалов в четвертной Ag-Au-Cu-Hg системе и Au-Cu интерметаллидов, что стало основой разработки физико-химических моделей формирования месторождений с участием меди, ртути, серебра и золота.

В результате выполнения проекта созданы модели физико-химических процессов различных этапов формирования рудных месторождений: разработаны гипогенные и гипергенные модели формирования самородного золота, включая ртутистое, на Au-Sb-Hg месторождении Кючюс (Якутия); сформирована базовая физико-химическая модель «сухоложского» типа, апробированная на месторождении Сухой Лог при исследовании метаморфогенно-гидротермального рудообразования; выявлена взаимосвязь высоких концентраций золота в маломощных жильных сульфидных телах и минеральных обособлениях на Березитовом месторождении (Амурская область) с повышенными концентрациями фтора во флюиде заключительных стадий минералообразования; показано принципиальная возможность образования серебряно-ртутисто-золотого оруденения на месторождении Айттик (Швеция); обоснована гипотеза эндогенного формирования интерметаллидов Au-Cu на месторождении Уитон-Крик (Канада).

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ, АЛГОРИТМИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ И СОЗДАНИЕ ПРОГРАММНЫХ МОДУЛЕЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАДАЧ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ	6
1.1. Разработка теоритических основ моделирования процессов рудообразования	6
1.2. Создание алгоритмического и программного обеспечения	8
1.3. Расчет термодинамических свойств компонентов и соединений	10
2. ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	13
2.1. Термодинамические модели формирования золотого оруденения в системе Au-Ag-Cu-Hg	13
2.2. Модели природного минералообразования на рудных месторождениях	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	26
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	28
ПРИЛОЖЕНИЕ	
Количество статей, опубликованных по тематике проекта в соответствии с государственным заданием	31
Перечень статей, опубликованных по тематике проекта в 2016 г. В соответствии с государственным заданием	32

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий отчет является заключительным по теме: «Моделирование процессов рудообразования и формирования месторождений благородных и редких металлов в различных геодинамических обстановках Азии», по которой были представлены отчеты по этапам 2013-2015 годов.

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

Содержание работ в 2016 г. предусматривало проведение исследования физико-химических условий формирования месторождений благородных металлов с оценкой роли природных твердых растворов, как главных носителей рудных компонентов. В рамках достижения этой цели предусматривалась разработка термодинамической модели четвертного твердого раствора Au-Ag-Cu-Hg и исследование особенностей формирования эндогенных и гипергенных рудных месторождений.

Решение задач 2016 г. включало обобщение экспериментальных данных по предельной растворимости меди и ртути в золоте и серебре, которое являлось логическим продолжением работ предыдущих лет, направленных на оценку стандартных термодинамических функций твердых растворов в бинарных Au-Cu, Ag-Cu, Au-Hg, Ag-Hg и тройных Ag-Au-Cu и Ag-Au-Hg системах, и определение роли твердых растворов в процессах образования рудной минерализации.

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

1. РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ, АЛГОРИТМИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ И СОЗДАНИЕ ПРОГРАММНЫХ МОДУЛЕЙ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАДАЧ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

1.1. Разработка теоритических основ моделирования процессов рудообразования

1.1.1 Отсутствие сводки термодинамических данных о системах Ag-Au-Cu и Ag-Au-Hg являлось несомненным сдерживающим фактором во многих прикладных исследованиях, связанных с изучением формирования и поведения твердых растворов «медистого» и «ртутистого» золота в природных системах. Имеется также значительное количество месторождений, в которых медь и ртуть одновременно присутствуют в составе золото-серебряных ассоциаций. Поэтому изучение формирования твердых растворов в природных Ag-Au-Cu, Ag-Au-Hg и Ag-Au-Cu-Hg системах представляет несомненный интерес как в плане изучения фундаментальных физико-химических закономерностей образования таких растворов, так и в практическом приложении в работах, связанных с поиском и разведкой рудных месторождений.

Твердые растворы в природных Ag-Au-Cu-Hg системах могут быть упорядоченными и неупорядоченными. Неупорядоченные твердые растворы с достаточной мерой общности можно представить гранецентрированными кубическими структурами (fcc), состав которых варьируется в достаточно широких интервалах. Состав упорядоченных твердых растворов также не представляет строго фиксированные соотношения металлов (Сао et al., 2007; Xie et al., 2014a, б, 2015). Однако в качестве первого приближения нами принято, что в системе Au-Cu мы имеем дело с конечными членами интерметаллидов - $AuCu_3$, $AuCu$, Au_3Cu . Другие стабильные кристаллографические фазы на данном этапе исследования не рассматривались.

Полная оценка стандартных термодинамических функций четвертной системы Cu-Ag-Au-Hg включает учет параметров взаимодействия на уровне бинарных, тройных и четвертной систем. В настоящее время мы не располагаем достоверными данными по всем тройным и четвертной системам, поэтому в проведенном исследовании мы ограничились простой моделью с учетом только бинарных взаимодействий.

На основании собранной коллекции составов ртутистого и медного золота на коренных (165 проб) и россыпных (180 проб) месторождениях был проведен анализ распределения металлов в тройных системах Cu-Ag-Au, Ag-Au-Hg, Cu-Au-Hg, Cu-Ag-Hg (Рис. 1), который убедительно показал, что для большинства рудных месторождений

именно бинарные соотношения в основном определяют состав и свойства четвертного твердого раствора.

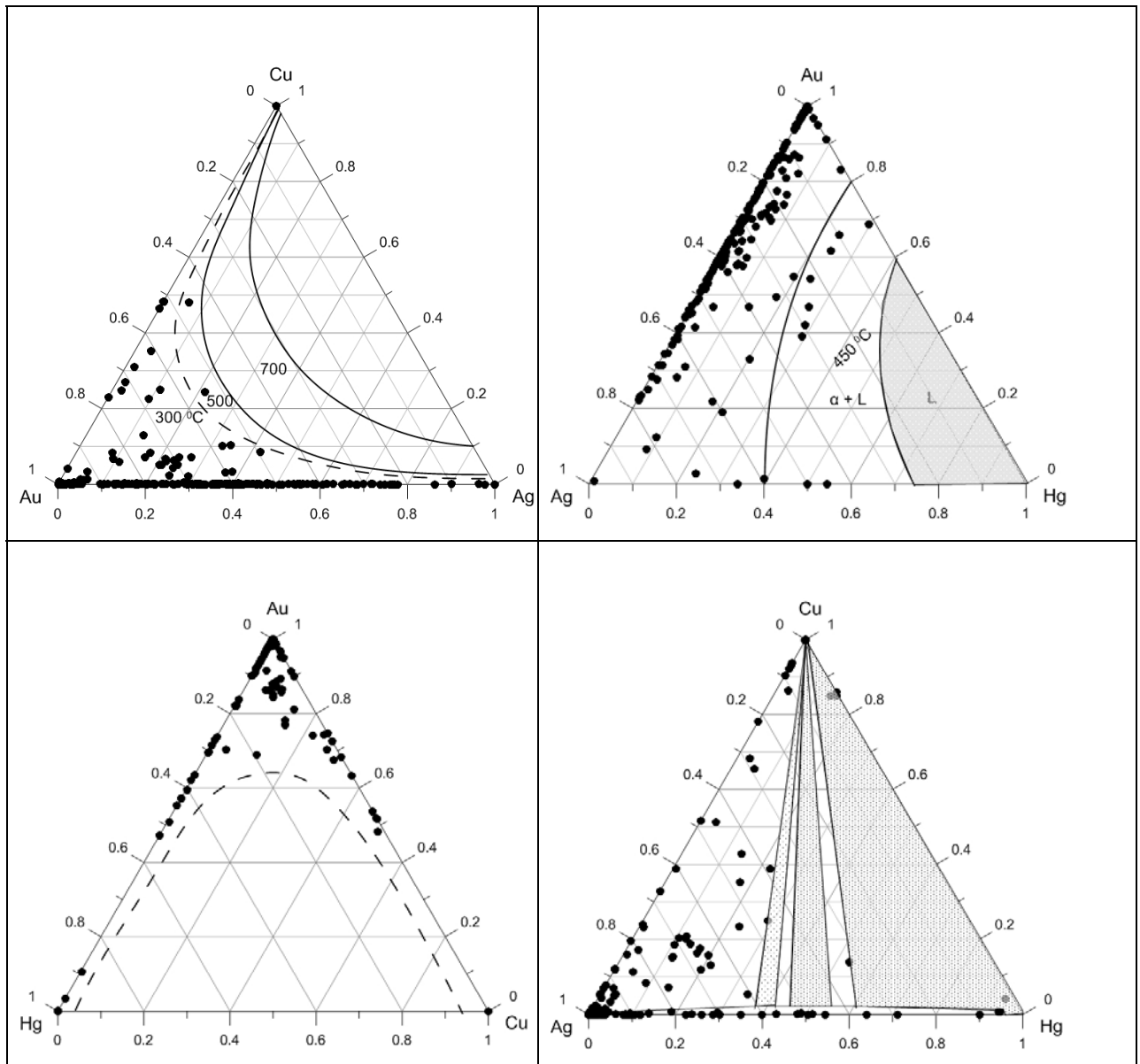


Рис. 1. Соотношение металла в тройных системах Cu-Ag-A, Ag-Au-Hg, Cu-Au-Hg, Cu-Ag-Hg из собранной коллекции коренных и россыпных месторождений.

1.1.2 Обоснован вывод соотношения расчета избыточной энергии Гиббса компонента в четвертных Au-Ag-Cu-Hg субрегулярных твердых растворах на основе уравнения:

$$G_i^{ex} = G^{ex} + (1-x_i) \frac{\partial G^{ex}}{\partial x_i} - \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial G^{ex}}{\partial x_j} \quad (1)$$

$$\text{где } \frac{\partial G^{ex}}{\partial x_i} = \sum_{j \neq i} x_j x_i \left[\sum_{k=1}^2 k \cdot {}^k L_{ij} (x_i - x_j)^{k-1} \right] + \sum_{j \neq i} z x_j \left[\sum_{k=0}^2 {}^k L_{ij} (x_i - x_j)^k \right], z = 1 (i < j) \text{ or } z = -1 (i > j).$$

где ${}^k L_{ij}$ - параметры полинома аппроксимации формализма Редлих-Кистера для бинарных твердых растворов i и j (Hillert, 2008). Значения параметров представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры Редлих-Кистера для бинарных твердых растворов

Бинарная система	Параметры, J/mol	Источники
Ag-Au	${}^0 L = -18618.8 + 5.753T$ ${}^1 L = 1673.6$	(Chudnenko and Pal'yanova, 2013a)
Ag-Cu	${}^0 L = 36772.58 - 11.02847 T$ ${}^1 L = -4612.43 + 0.28869 T$	(Dinsdale et al., 2008)
Au-Cu	${}^0 L = -28000 + 78.8T - 10T \ln(T)$ ${}^1 L = 6000$	(Sundman et al., 1998)
Au-Hg	${}^0 L = 1500 + 4.05T$ ${}^1 L = -7499.99 + 2.15T$	(Chudnenko and Pal'yanova, 2013b)
Ag-Hg	${}^0 L = -16000 + 13.9T$ ${}^1 L = -18622.9$	(Liu et al., 2012)
Cu-Hg	${}^0 L = 82000 - 15T$ ${}^1 L = -20000 - 20T$ ${}^2 L = -34T$	(Liu et al., 2012)

1.2. Создание алгоритмического и программного обеспечения

1.2.1 Разработан способ оценки условий образования минеральных ассоциаций, когда в рамках единой постановки задачи совместно учтены поиск различных сценариев взаимодействия флюидов разного состава с исходным составом силикатной матрицы и расчет ТР-параметров решением обратной задачи термодинамического моделирования. Новизна подхода к определению условий формирования метаморфических пород заключается в том, что для расчета P-T условий и парциальных давлений флюидных компонентов учитывается вся возможная информация по данному минеральному парагенезису: химический состав породы, наблюдаемый количественный минералогический состав, параметры состава минералов – железистость (Fe/Fe+Mg) железомagneзиальных минералов, глиноземистость (Al/Al+Mg+Fe+Ti+Si) амфиболов, пироксенов, биотита, хлорита, кальциевость (Ca/Ca+Na) амфиболов и клинопироксена, кальциевость (Ca/Ca+Mg+Fe+Mn) и марганцовистость (Mn/ Ca+Mg+Fe+Mn) граната, титанистость (Ti/Ti+Fe+Mg+Si+Al) биотита, окисленность (Fe⁺³/Fe⁺³+Ti+Fe⁺²+Mg+Mn) ильменита, натровость (Na/Na+K) калишпата и мусковита, основность (Ca/Ca+Na) или

номер плагиоклаза. Это приводит к возможности оценки условий образования по P-T параметрам и флюидному режиму практически любой минеральной ассоциации и более строгому доказательству термодинамического равновесия в данном образце. Данная процедура может рассматриваться как задача идентификации условий формирования эталонного (реального) образца метаморфической породы. Основным критерием поиска оптимального решения является нахождение максимального приближения наблюдаемого и рассчитанного минерального парагенезиса по всему набору заданных идентифицирующих параметров. Вычисление основано на трехуровневом алгоритме автоматического поиска параметрических условий формирования метаморфической породы (рис. 2): 1) задание алгоритма идентификации состава внешнего флюида и интервала возможного изменения температуры и давления; 2) вычисление значений температуры и давления при фиксированном составе флюида; 3) определение качественного и количественного составов внешнего флюида и минерального парагенезиса с расчетными значениями TP-параметров. Идентификация термобарических условий производится решением задачи нахождения минимума функции f , определяющей близость смоделированного состава породы к эталону (или реальному парагенезису) при различных T и P из заданного интервала ΔTP для фиксированного состава флюида.

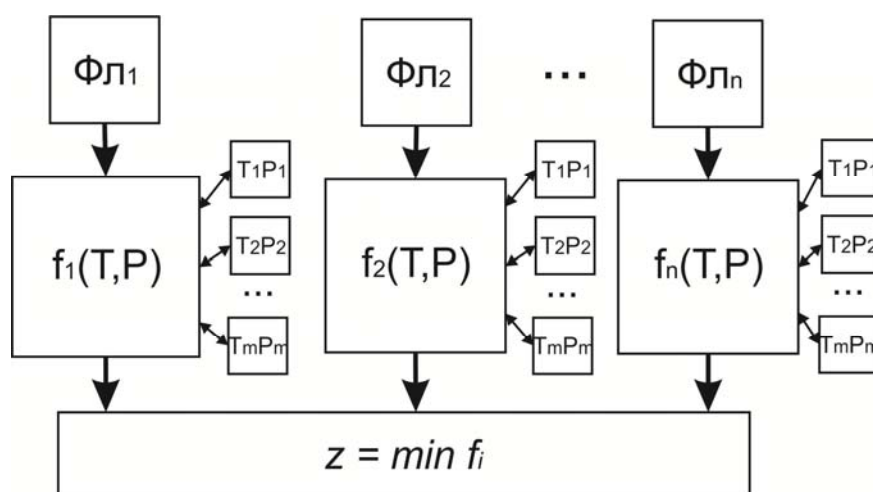


Рис. 2. Схема алгоритма расчета параметрических условий формирования метаморфической породы.

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

1.2.2 Создано сервисное программное обеспечение - специальная программа МС (рис. 3), которая может быть использована при подготовке данных для моделирования в тех случаях, когда в реальный химический состав породы, который поступает от химика-аналитика, входят составы реликтовых и вторичных минералов, а не только составы минералов равновесного парагенезиса, а также, например, известно, что минералы, входящие в так называемый равновесный парагенезис, могут быть зональными или неоднородными по химическому составу. С помощью МС возможно найти модалый состав породы, исходя из ее химического состава и состава слагающих минералов, увидеть степень приближения видимого минералогического набора по модам к данному химическому составу породы (опция RESIDUAL), в случае необходимости исключить вторичные и реликтовые минералы и получить теоретический или эффективный состав породы (опция ROCK), на котором будет затем производиться моделирование. Степень соответствия по количеству и составу минералов, полученного на ПК Селектор модельного парагенезиса наблюдаемому, служит верификацией решения задачи.

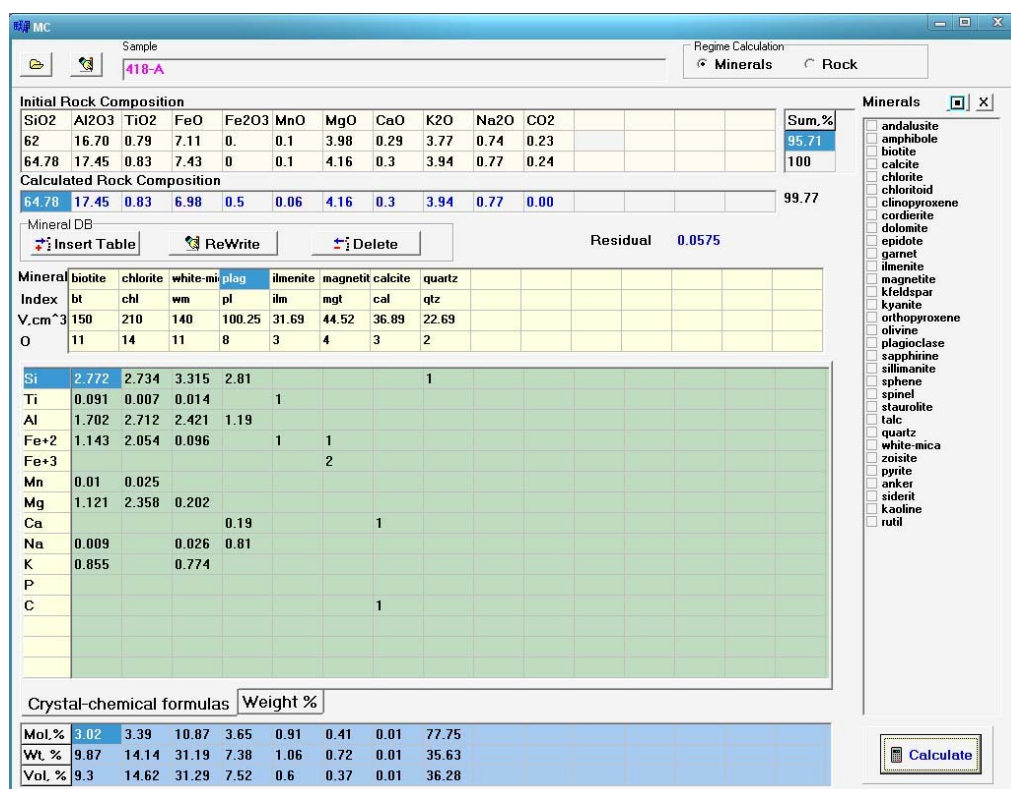


Рис. 3. Рабочее окно программы МС для образца 418-А.

1.3. Расчет термодинамических свойств компонентов и соединений

1.3.1 Четвертная система Cu-Ag-Au-Hg включает 6 бинарных систем: Cu-Ag, Cu-Au, Cu-Hg, Au-Hg, Ag-Hg и Ag-Au. Обзор фазовых равновесий и оценка стандартных термодинамических функций жидких и твердых фаз в системе Ag-Hg и Cu-Hg выполнены

в (Liu et al., 2012). Ранее на основе данных (White et al., 1957) были рассчитаны стандартные термодинамические свойства Ag-Au непрерывного твердого раствора (Пальянова и др., 2005). Детальная сводка термодинамических данных Au-Hg, Cu-Ag, Cu-Au твердых растворов, включающая molar thermodynamic properties (стандартные термодинамические потенциалы и уравнение теплоемкости) выполнены нами ранее (Chudnenko, Pal'yanova, 2013а,б). Выполнен расчет стандартных термодинамических свойств системы Au-Ag-Cu-Ag для соотношений Au:Ag:Hg:Cu, установленных для природных данных конкретных рудных месторождений, и расчет термодинамических свойств интерметаллидов в системе Au-Cu на основе зависимостей энергии Гиббса смешения G_m AuCu₃ (Xie et al., 2014а), AuCu (Xie et al., 2014б), Au₃Cu (Xie et al., 2015). Расчетные данные приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Стандартные термодинамические свойства природных твердых растворов и интерметаллидов в системе Au-Ag-Cu-Hg

Компоненты	Ист.	$\Delta_f G^0$, J/mol	S^0 , J/mol/K	V^0 , cm ³ /mol	$C_p = a_1 + a_2 T^{-2} + a_3 T^{-3} + a_4 T^{-0.5}$, J/mol/K			
					a_1	$a_2 \cdot 10^5$	$a_3 \cdot 10^7$	$a_4 \cdot 10$
Твердый раствор								
Au0.951Ag0.001Cu0.042Hg0.006	1	-1198	48.360	10.108	51.4870	48.4845	-87.0200	-83.4644
Au0.915Ag0.051Cu0.033Hg0.001	2	-2030	49.110	10.119	51.4817	47.9167	-85.5075	-83.4369
Au0.907Ag0.002Cu0.004Hg0.087	3	-1122	52.173	10.540	50.5673	47.3871	-84.4824	-81.5085
Au0.861Ag0.133Cu0.002Hg0.004	4	-2904	49.802	10.232	51.5364	47.8135	-84.7366	-84.1999
Au0.813Ag0.089Cu0.066Hg0.032	3	-3465	51.467	10.139	51.5876	47.1395	-83.7175	-82.7209
Au0.775Ag0.104Cu0.056Hg0.065	2	-3648	53.203	10.299	51.3232	46.668	-82.5486	-82.0701
Au0.714Ag0.153Cu0.067Hg0.066	2	-4324	53.621	10.272	51.5435	46.4942	-81.9631	-82.4054
Au0.674Ag0.239Cu0.049Hg0.038	2	-5031	52.577	10.224	51.9164	46.6221	-81.7315	-83.7563
Au0.664Ag0.220Cu0.059Hg0.057	2	-4935	53.464	10.265	51.7564	46.3447	-81.2497	-83.07
Au0.625Ag0.372Cu0.001Hg0.002	5	-5535	49.998	10.241	52.3977	46.9146	-81.5072	-85.8783
Au0.541Ag0.308Cu0.095Hg0.056	2	-5342	53.622	10.155	52.1457	45.8016	-79.7376	-83.4562
Au0.453Ag0.059Cu0.472Hg0.016	2	-5949	46.558	8.816	52.1096	43.2291	-76.6918	-78.3582
Au0.433Ag0.370Cu0.075Hg0.122	2	-5349	56.126	10.476	51.8473	45.133	-77.8766	-82.7818
Au0.419Ag0.296Cu0.002Hg0.283	6	-5536	60.749	11.322	50.3073	43.774	-74.9496	-78.9972
Au0.309Ag0.624Cu0.002Hg0.065	7	-6307	51.513	10.496	52.875	45.0896	-76.161	-86.0879
Au0.281Ag0.657Cu0.001Hg0.061	7	-6125	51.007	10.486	53.0028	44.9565	-75.6869	-86.3483
Au0.091Ag0.821Cu0.001Hg0.087	7	-4613	49.429	10.596	53.4033	43.931	-72.5623	-86.8029
Au0.027Ag0.742Cu0.001Hg0.23	7	-5593	53.365	11.145	52.4844	43.7281	-72.5688	-84.2556
Интерметаллиды								
AuCu ₃		-28928	150.312	31.554	-191.4	-612.625	692.57	1151.705
AuCu		-17589	80.255	17.328	239.984	337.313	-617.491	-585.992
Au ₃ Cu		-23824	195.608	37.758	846.74	2949.21	-6675.72	-3027.03

1 – Meisser, Brugger (2000), 2 – Kucha, Raith (2009), 3 - Naumov, Naumova (2014), 4 – Higgins (2012), 5 – Dumula, Mortensen (2002), 6 – Barkov et al. (2009), 7 - Sammelin et al. (2011).

1.3.2 Выполнено теоретическое обеспечение 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 предыдущего или последующего (по температуре) фазового состояния (рис. 4).

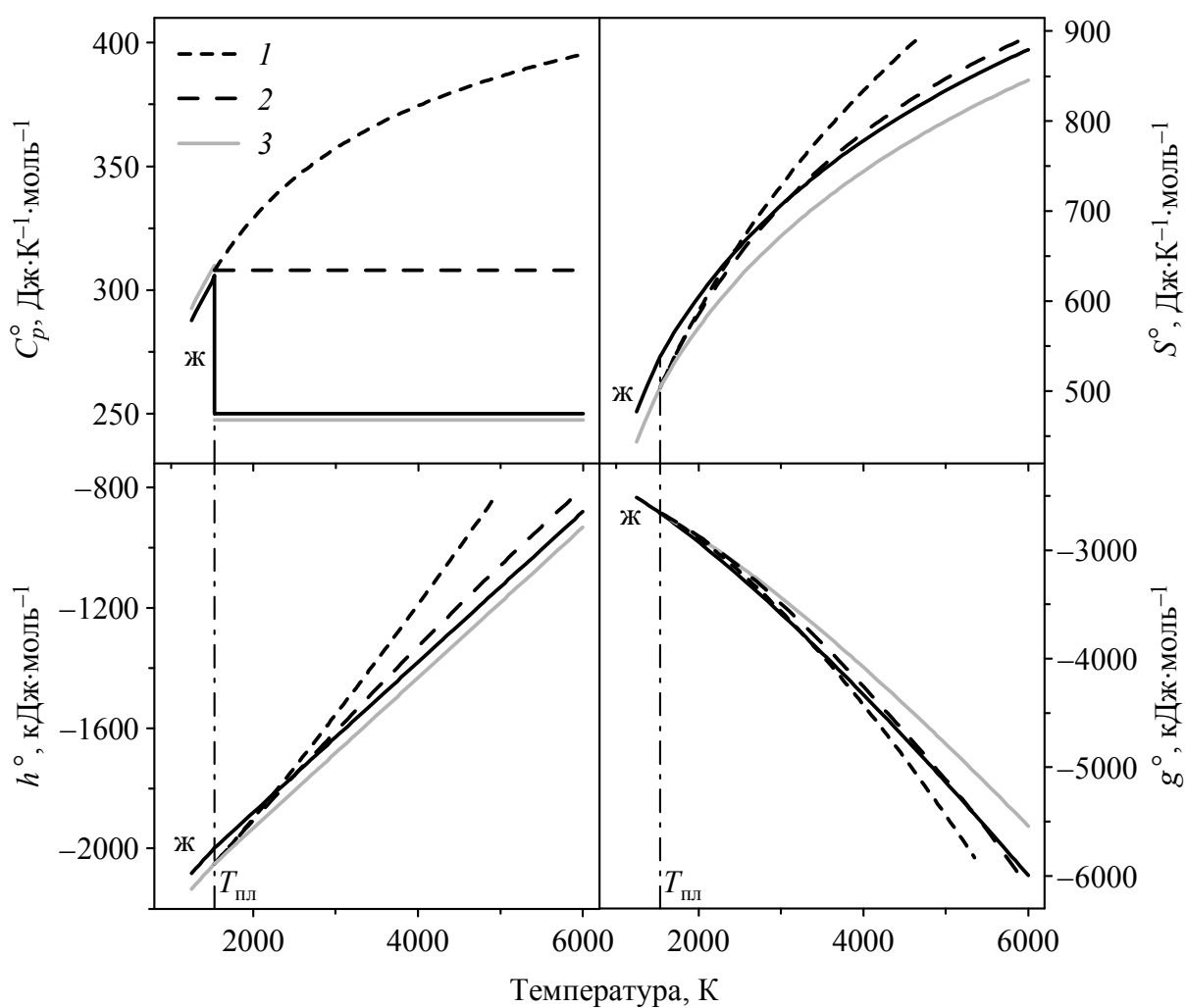


Рис. 4. Термодинамические функции Li_4SiO_4 . Экстраполяция функций твердого состояния в высокотемпературную область с помощью различных уравнений (1-3).

1.3.3 Рассчитаны значения стандартных термодинамических потенциалов природных цеолитов в универсальных стехиометрических представлениях (Бакакин, Серёткин, 2009). Представление минералов в унифицированных формулах позволяет проводить сравнительный анализ физико-химических свойств цеолитов, для которых построена зависимость значений стандартных энтропий от объёмов. Обнаружена строгая взаимосвязь увеличения энтропий с ростом «ёмкостей» алюмосиликатных каркасов цеолитов. Например, для лейцита характерны минимальные значения объема и энтропии, а для фюзита, соответственно, максимальные (рис. 5).

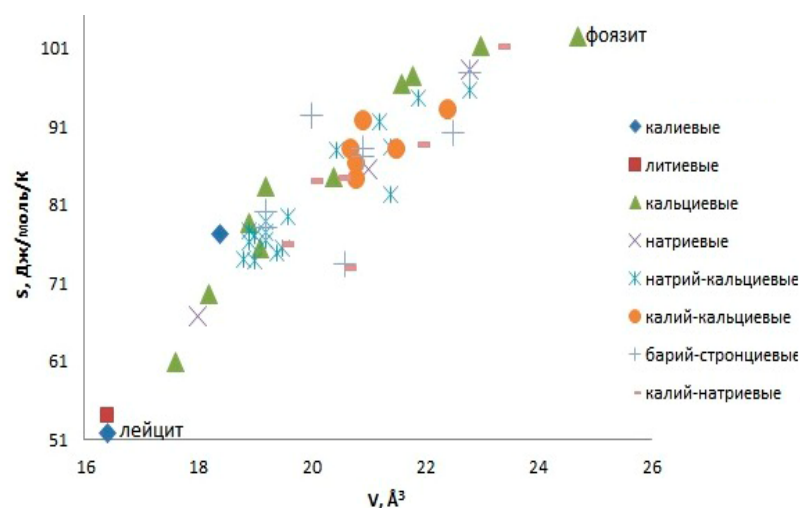


Рис. 5. Стандартные энтропии S цеолитов в зависимости от объёма алюмосиликатного каркаса V нормированной ячейки.

2. ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

2.1. Термодинамические модели формирования золотого оруденения в системе Au-Ag-Cu-Hg

Рассчитанные термодинамические свойства четвертной системы Au-Ag-Cu-Hg в рамках неупорядоченных твердых растворов и Au-Cu интерметаллидов позволяют выполнить модельные расчёты и выявить особенности формирования самородного золота с разными концентрациями серебра, меди и ртути при различных T, P, X -параметрах.

Влияние физико-химических условий на пробность самородного золота с учётом образования фаз твёрдого раствора Ag_xAu_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$) выполнено в работах (Gammons, Williams-Jones, 1995; Palyanova, 2008; Liang, Hoshino, 2015). Пробность золота также может быть характеристикой, зависящей от температуры, pH, окислительно-восстановительных условий, концентрации хлоридов и сульфидов во флюиде и эволюции рудного раствора в процессе формирования гидротермального месторождения. Выбранный подход основывался на выполнении имитационного моделирования с привлечением представительного набора исходных рудообразующих растворов (pH = 3-10), солёностью (1-10 eq. wt% NaCl) и концентраций рудных компонентов в количестве из их средних содержаний в рудах месторождений (Табл. 3).

Таблица 3. Типичные руды из месторождений золота

Месторождения	Концентрации металла, ppm				Тип месторождений	ссылки
	Au	Ag	Cu	Hg		
Кючюс (Якутия, Россия)	8-10.5	1-4	47	3-525	Ag-Au-Hg	Chudnenko et al., 2015
Айттик (северная Швеция)	6-30	11-102	335-5182	<1	Cu-Au-Ag	Smith et al., 2013
Уитон-Крик (Британская Колумбия, Канада)	0.0005-3.5	0.1-7	0.1-965	0.01-0.34	Cu-Au-Ag	Downing, 2013

2.1.1 Месторождение Кючюс является крупным и хорошо изученным месторождением Нижнеянской металлогенической зоны Восточно-Якутского пояса и относится к золото-сурьмяно-ртутной (Au-Sb-Hg) рудной формации (Коньшев, 1995; Москвитин и др., 1997; Амузинский, 2005 и др.). Минеральный состав руд месторождения Кючюс отражает комплексный характер оруденения. Среди рудных минералов преобладают пирит, арсенопирит, антимонит и киноварь. Нерудные минералы представлены кварцем, карбонатами и диккитом. Силикаты, как правило, развиты в ореоле гидротермально-измененных пород. Самородное золото, самородная ртуть, ртутистые блеклые руды и другие минералы встречаются спорадически.

В результате выполнения проекта разработаны гипогенные и гипергенные модели формирования самородного золота, включая ртутистое. В расчетах, выполненных с помощью пакета программного обеспечения «Селектор-С», использованы модели

твердых растворов в системе Ag-Au-Hg, что позволило провести детальное изучение физико-химических условий образования ртутистого золота в гидротермальных условиях и в зоне окисления (рис. 6).

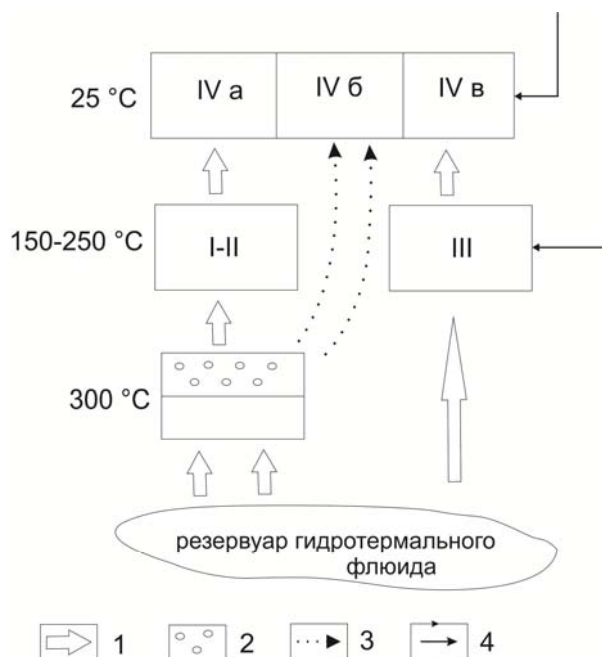


Рис. 6. Схема моделирования этапов формирования месторождения Кючюс. I-III – стадии гипогенного рудообразования, IVа, IVб, IVв – различные сценарии гипергенного минералообразования.

1 – восходящий флюид; 2 – газовая фаза, образующаяся в процессе кипения; 3 – восходящий поток летучих компонентов; 4 – метеорные воды.

Результаты проведенных термодинамических модельных расчётов установили, что в рудах месторождения Кючюс развиты трехкомпонентные фазы самородного золота Ag-Au-Hg, а также бинарная фаза состава Au-Ag, причем в процессе формирования ртутистого золота основная роль принадлежит тройному твердому раствору Ag-Au-Hg. Установленные закономерности хорошо согласуются с представительным эмпирическим материалом, собранным на месторождении. При моделировании учитывалось, что для исследуемого объекта характерны четыре Au-носные стадии (три гипогенные и одна гипергенная), отличающиеся изменчивостью параметров оруденения, набором минеральных ассоциаций и уровнем золотоносности (рис. 7). Получено термодинамическое подтверждение формирования руд месторождения Кючюс с образованием электрума на ранней основной продуктивной кварц-сульфидной стадии и тройных Au-Ag-Hg твердых растворов на более поздних второстепенных продуктивных стадиях.

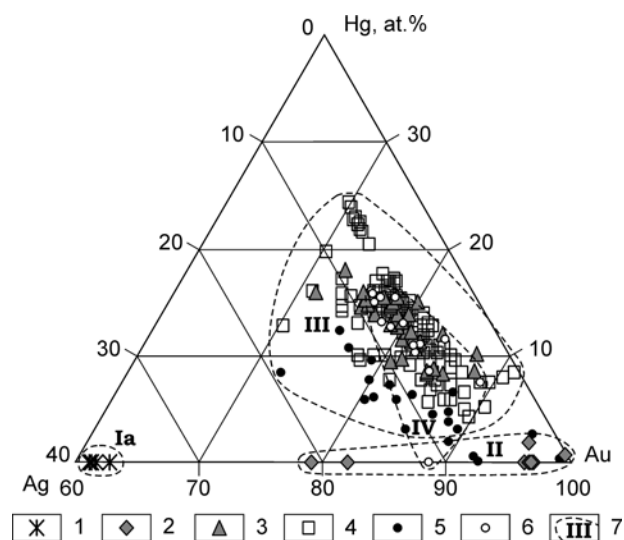


Рис. 7. Диаграмма составов природного золота Ag–Hg–Au на месторождении Кючюс. Генерации золота (Ia–IV): 1 – Ia, 2 – II, 3 (новые данные), 4, 5 – III, 6 – IV; 7 – контуры составов природного золота различных генераций.

Во всех выделенных пяти генерациях золота по результатам изучения минеральных парагенезисов и состава самородного золота количество серебра достигает 40 мас.%, ртути до 24.4 мас.% (Chudnenko et al., 2015). Медь, несмотря на ее существенное содержание во вмещающих породах, ни в одной из генераций золота в значимых количествах не отмечена (0-0.05 %). Выполнение расчетов определения равновесных условий существования флюида и твердого раствора с последовательным титрованием раствора NaOH позволило получить возможные составы твердого раствора золота при изменении параметров исходного флюида (рис. 8). Количество золота и серебра на всем интервале вычислений практически постоянно. В области от кислых до слабощелочных растворов при росте pH наблюдается рост количества ртути в твердом растворе, количество Cu находится на грани обнаружения, изменяясь от 0 до 0.07%. Кроме того, в твердом состоянии выпадает халькоцит (Cu_2S), что связано с наличием достаточного количества H_2S в гидротермальном растворе (0.01 моль/кг раствора). При переходе в щелочные условия ($\text{pH} > 8.5$) тенденция поведения Hg и Cu изменяется: в твердом растворе резко уменьшается количество ртути, место которой занимает медь. Поскольку на месторождении Кючюс таких соотношений компонентов в твердом растворе не наблюдается, можно сделать определенный вывод о том, что щелочные растворы не участвовали в формировании рудной зональности месторождения, что подтверждается и данными непосредственных полевых наблюдений и выводом А.А. Оболенского и др. о том, что формирование ртутистого золота на ртутных месторождениях обычно

связывается с кислыми или слабокислыми сульфидно-хлоридно-углекислыми флюидами (Оболенский и др., 2006).

Разработанные модели могут быть применены к другим объектам, на которых встречаются самородное золото разной пробы, ртутное золото и ртутное серебро.

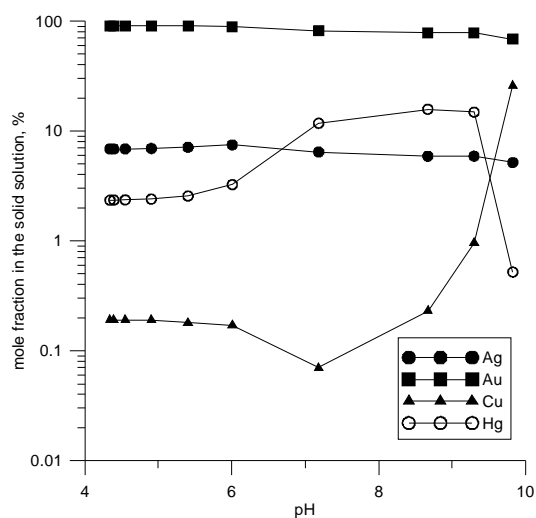


Рис. 8. Составы твердого раствора Au-Ag-Cu-Hg на месторождении Кючюс.

2.1.2 Порфировое Cu-Au-Ag месторождение Айтик (Aitik) в Северной Швеции является крупнейшим по добыче меди в Швеции (Wanhainen et al., 2003). Важно отметить, что ртуть отсутствует среди основных элементов и микроэлементов в анализе образцов пород месторождения (Wanhainen et al., 2012) и во флюидных включениях (Smith et al., 2013). Тем интереснее было выделение Hg в золотых зернах в сильно метаморфизованных рудах постметаморфического происхождения (Sammelin et al., 2011). Амальгамы вероятно формируются относительно позднее в процессе минерализации.

Модельный состав пост-метаморфического флюида задан, исходя из оценочных данных, реконструированных из флюидных включений (Smith et al., 2013) и предположения об уровне восстановленности флюида в передовых зонах метасоматоза (моль): $H_2S = 0.001-0.01$, $CO_2 = 0.001$, $NaCl = 0.5$, $NaOH = 0.01$. Рудные компоненты выбраны согласно данным флюидных включений (ppm): $Cu = 5182$; $Ag = 102$; $Au = 6$ (Smith et al., 2013). Возможное содержание ртути во флюиде предстояло оценить, поскольку таких данных в приведенных выше работах не встречается.

Поскольку, несмотря на высокое содержание Cu на месторождении, в твердых растворах Au-Ag-Cu-Hg медь представлена незначительно или отсутствует, вначале было выполнено моделирование достаточного количества H_2S во флюиде, позволяющее объяснить эту закономерность (Рис. 9). При избыточном количестве сероводорода ($H_2S >$

0.004 моль) медь реализуется в модели преимущественно в растворенных формах до 0.1 мг/(кг H₂O) (преимущественно в форме ионов CuHS⁰, Cu(HS)₂⁻) и в виде халькоцита (Cu₂S), таким образом, в твердых растворах Au-Ag-Cu-Hg количество меди составляет меньше 0.1 ат. %.

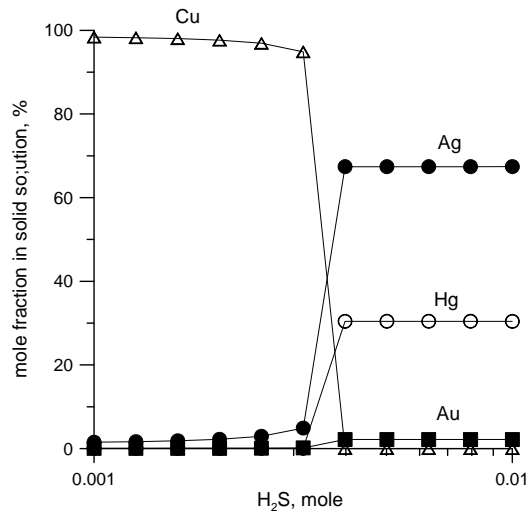


Рис. 9. Формирование твердого раствора в зависимости от содержания H₂S во флюиде (molality Hg 10⁻⁶ – 10⁻⁵).

Модель четвертного твердого раствора (Рис. 10) представляет компактно суммированную информацию о формировании природного золота. В результате проведенного моделирования получен состав твердого раствора Ag_{63.5}Hg_{34.4}Au_{2.1}, близкий к реально наблюдаемому (Sammelin et al., 2011). Достаточное содержание ртути во флюиде составляет 10⁻⁶ – 10⁻⁵ молей на кг раствора.

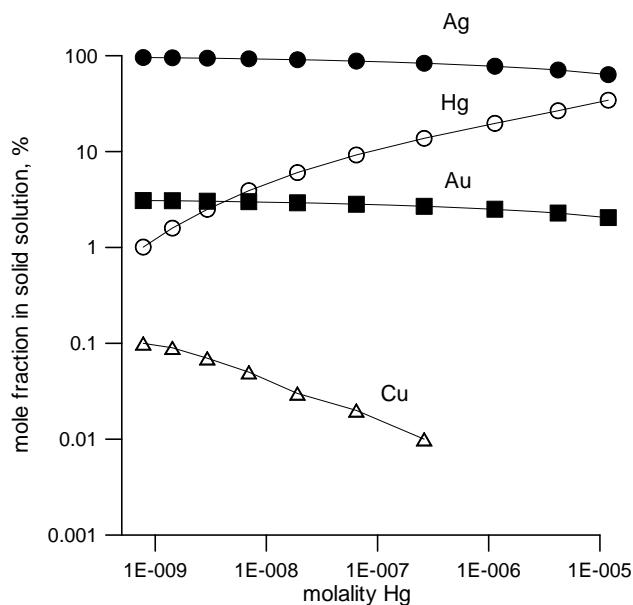


Рис. 10. Рассчитанные составы четвертных твердых растворов в зависимости от содержания Hg в постметаморфическом флюиде на месторождении Айтик.

2.1.3 Месторождение Уитон-Крик (Wheaton Creek) находится на севере Британской Колумбии (Канада). Состав типичных руд месторождения Уитон-Крик (ppm): Au = 0.0005-3.5; Ag = 0.1-7; Cu = 0.1-965; Hg = 0.01-0.34 (Downing, 2013). Основные формы нахождения золота, главным образом, представлены фазами AuCu, Au₃Cu, Au₂Cu.

Задачей термодинамического моделирования было получение ответа на вопрос: закономерно или случайно соотношение фаз интерметаллидов на месторождении Уитон-Крик, когда количество проб с Au₃Cu and AuCu явно доминирует над количеством проб с AuCu₃?

Проведено моделирование двух сценариев формирования Au–Cu ассоциаций в рассыпном золоте: эндогенное золото коренного источника и последующее частичного растворения в поверхностных условиях с образованием вторичного. В расчеты, наряду с фазой четвертного твердого раствора, были включены фазы интерметаллидов AuCu₃, AuCu, and Au₃Cu.

Состав флюида в первом сценарии задан, исходя из общих параметров эндогенных растворов (mol/kg H₂O): H₂S = 0.00001, CO₂ = 0.001, NaCl = 0.5, NaOH = 0.01. Количество Au задано равным 3.5 ppm, а Ag and Hg как средние значения из работы (Downing, 2013). Поскольку количество Cu меняется в широких пределах, то расчеты выполнены в интервале Cu = 0.1-965 ppm. Температура моделирования принята равной 130 °C согласно работе (Knipe, Fleet, 1997), в которой считается, что такая температура соответствует формированию природных Au₃Cu.

Результаты расчетов показаны на рис. 11. Фазы интерметаллидов формируются, согласно соотношению Au:Cu, хотя имеют некоторые отличия от классической фазовой диаграммы в системе Au-Cu (Cao et al., 2007). Это обусловлено тем, что в системе кроме Au and Cu присутствуют также Ag and Hg, которые входят в фазу четвертного твердого раствора. Au-Ag-Cu-Hg твердый раствор доминирует, как при малом количестве Cu в системе (Au/Cu < 0.1), так и при большом (Au/Cu > 10), а кроме того его количество незначительно возрастает в интервалах перехода между областями устойчивости фаз интерметаллидов.

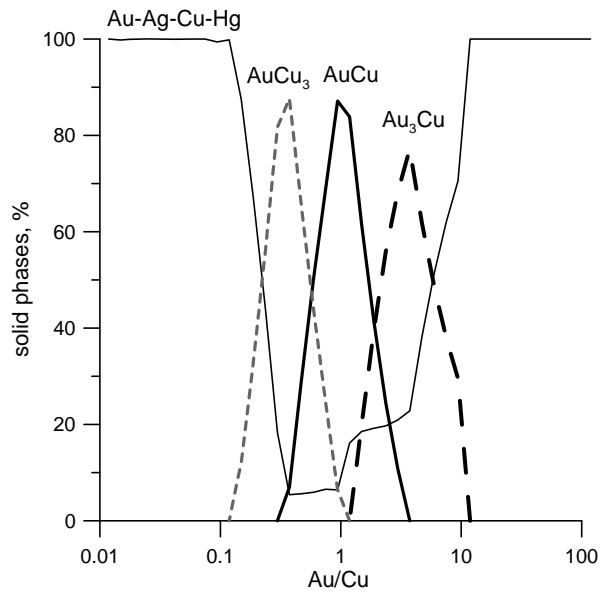


Рис. 11. Состав равновесных фаз в модели месторождения Уитон-Крик.
 $T = 130^{\circ}\text{C}$.

Во втором сценарии приняты полученные при $T = 130^{\circ}\text{C}$ соотношения Au/Cu, которые отвечают интерметаллидам: Au_3Cu , AuCu , AuCu_3 . Раствор представлен неминерализованной дождевой водой: $\text{H}_2\text{O} + 0.0000023 \text{ mH}_2\text{CO}_3 + 0.00001368 \text{ m CO}_2 + 0.00032 \text{ m O}_2$ (25°C , 1 bar), $\text{pH} = 5.6$, $\text{Eh} = 0.89$ (Карпов и др., 2001). Расчеты проводились при постоянном количестве твердой фазы (0.4 г для Au_3Cu , 0.5 г для AuCu , 0.75 г для AuCu_3) и изменении количества дождевой воды 0.01-50 kg (Рис. 12).

Воздействие окислительных процессов на Au_3Cu (Рис. 12а) начинается с соотношения $\text{water/rock} = 250$. К этому моменту сопутствующее количество AuCu , последовательно уменьшаясь, полностью исчезает. Одновременно с уменьшением доли Au_3Cu растет доля неупорядоченного твердого раствора Au-Ag-Cu-Hg. При воздействии 4 кг водного раствора все золото переходит в раствор, в твердой фазе остается только тенорит.

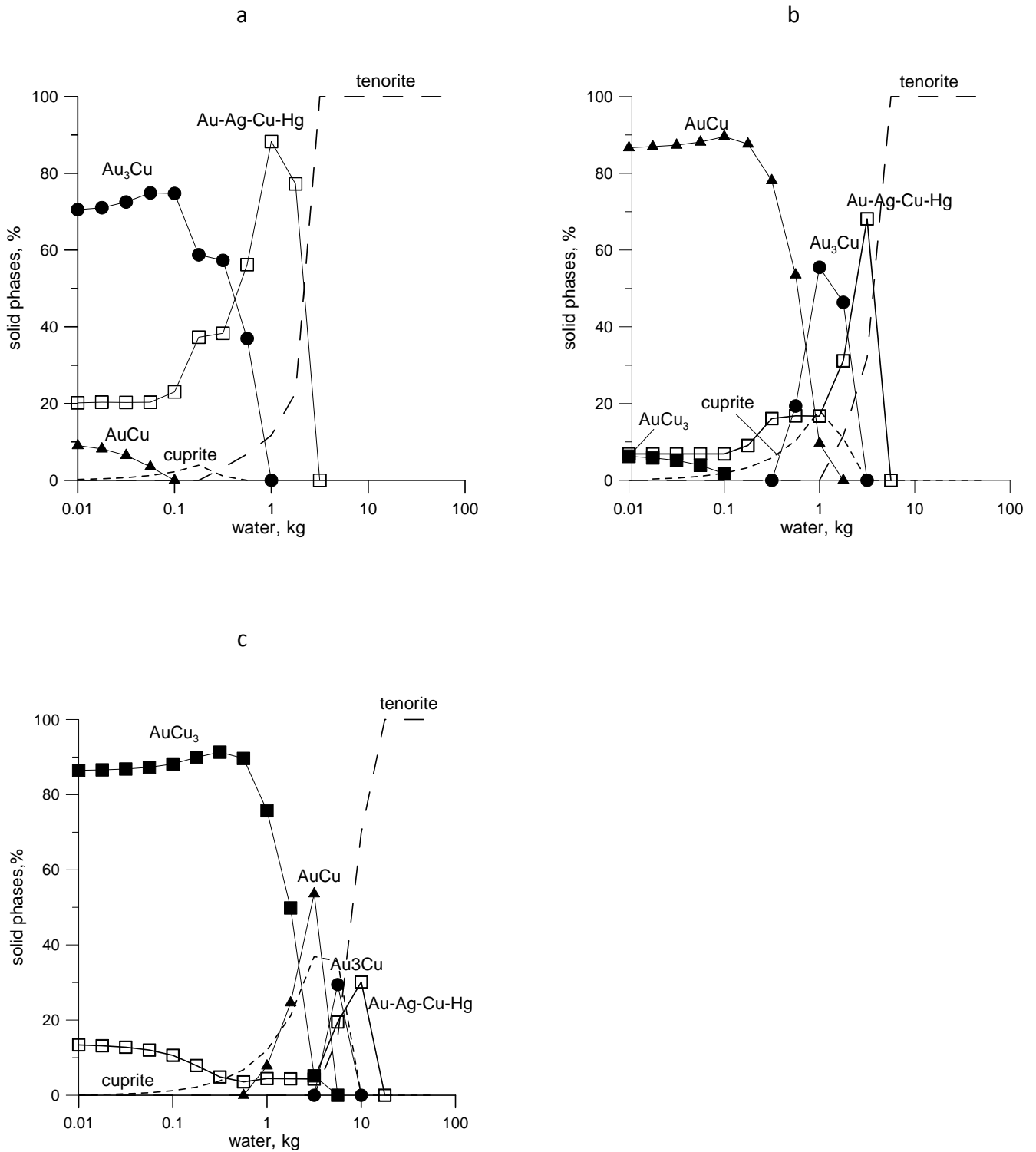


Рис. 12. Преобразование фаз интерметаллидов в гипергенных условиях в модели месторождения Уитон-Крик. а - Au_3Cu , б - $AuCu$, в - $AuCu_3$.

Подобная картина наблюдается и при деструкции на $AuCu$ (Рис. 126). Здесь первым исчезает сопутствующий интерметаллид $AuCu_3$ при соотношении вода/порода = 200. При

разрушении AuCu вначале образуется вторичный Au₃Cu, а затем неупорядоченный твердый раствор. Дальнейшее увеличение водного раствора приводит к полному растворению рудных компонентов, кроме Cu. Преобразование AuCu₃ (Рис. 12в) тоже отвечает описанному порядку, только здесь добавляется еще один этап с формированием вторичного AuCu.

Таким образом, деструкция интерметаллидов под воздействием гипергенных процессов на месторождении Уитон-Крик происходит по следующей схеме: AuCu₃ → AuCu → Au₃Cu → неупорядоченный твердый раствор → Cu-оксиды. Такая закономерность формирования вторичных сплавов золота подтверждается соотношением наблюдаемых интерметаллидов (Knight, Leitch, 2001), и может рассматриваться в качестве рабочей гипотезы протекания гипергенных преобразований на коренных месторождениях и служить одним из аргументов в пользу гипотезы эндогенного формирования интерметаллидов на месторождении Уитон-Крик.

2.2 Модели природного минералообразования на рудных месторождениях

2.2.1 Выполнено моделирование реальных минеральных парагенезисов для метапелитов Охотского гранулитового комплекса (Северо-Восток России). Вероятные оценки P-T при метаморфизме гранулитов охотского комплекса, полученные моделированием, составляют 5.2-7 кбар по давлению и 620-770⁰С по температуре и близки оценкам, проведенным на основе экспериментальных термобарометров (рис. 13). Выполнена оценка величины окислительного потенциала внешнего флюида, при котором совершался гранулитовый метаморфизм охотского комплекса, она близка к величине потенциала кислорода на буфере C-CO-CO₂, при величине P_{H₂O}, изменяющейся в пределах 1.8-0.35 кбар.

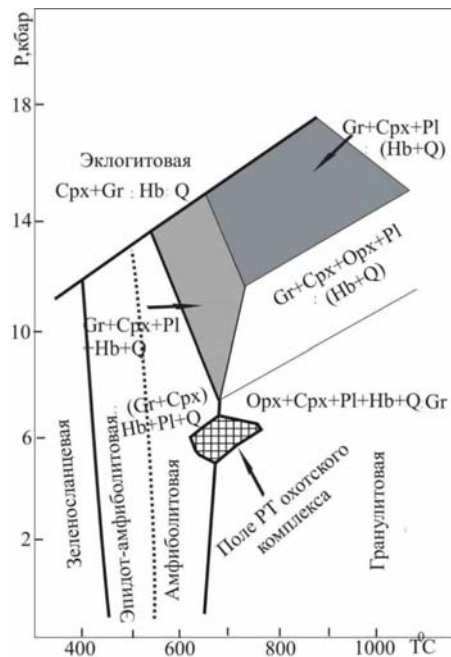


Рис. 13. Диаграмма P-T поле условий образования метаморфических пород Охотского комплекса.

2.2.2 Изучены процесса выщелачивания сульфидных руд Удоканского медного месторождения в криогенных условиях. Окисление сульфидных минералов в приповерхностной зоне мерзлых пород протекает не менее, а при некоторых условиях даже более интенсивно, чем при положительных температурах. С помощью физико-химического моделирования определен состав равновесных с кислотным раствором вторичных минералов (табл. 4). Парагенезисы вторичных минералов в целом соответствуют минеральным ассоциациям, обнаруженным в зоне окисления Удокана. Ведущим минералообразующим процессом является активное образование минералов класса сульфатов. В природных условиях их образование связано преимущественно с кристаллизацией из кислых сульфатных растворов, формирование которых возможно как в зонах окисления сульфидных месторождений, так и в рудных отвалах. Медь в условиях закрытости системы существует в форме силикатных минералов типа хризоколлы, наиболее распространенной среди силикатов меди зоны окисления Удокана. Согласно результатам моделирования, воздействие кислых атмосферных (азотсодержащих) осадков на процесс окисления сульфидов во время отработки месторождения повлечет за собой в составе кислых рудничных вод миграцию значительных концентраций не только меди, но и таких элементов, как железо и алюминий, что должно приниматься во внимание при будущем освоении Удоканского месторождения.

Таблица 4. Результаты моделирования процессов окислительного выщелачивания сульфидов с участием азотистой кислоты при разных температурах (в закрытых по отношению к атмосфере условиях)

Состав раствора, моль/л		Параметры модели		Минеральная ассоциация
H ₂ SO ₄	HNO ₂	pH	минерализация, г/кг	
0.5	0.1	2.65	39.2	Ссомольнокит, роценит, сидеротил, феррогексагидрит, мелантерит, каолинит, кварц, рутил, ангидрит, бассанит, гипс
0.05	0.1	5.30	7.48	Ссомольнокит, роценит, сидеротил, феррогексагидрит, мелантерит, антлерит, хризоколла, каолинит, кварц, рутил, ангидрит, бассанит, гипс, хлориты
0.005	0.01	8.02	6.67	Хризоколла, ангидрит, бассанит, гипс, каолинит, ломонтит, марказит, кварц, рутил
0.0005	0.001	8.03	6.51	
0.5	0.1	1.32	53.4	Лёд, роценит, сидеротил, феррогексагидрит, мелантерит, каолинит, кварц, ангидрит, бассанит, гипс, годовиковит
0.05	0.1	7.30	30.7	Лёд, хризоколла, бассанит, ангидрит, гипс, хлориты, каолинит, ломонтит, марказит, кварц
0.005	0.01	7.64	70.6	Лёд, хризоколла, ангидрит, гипс, бассанит, каолинит, ломонтит, марказит, кварц
0.0005	0.001	7.64	74.8	Лёд, хризоколла, ангидрит, гипс, бассанит, каолинит, ломонтит, марказит, кварц, рутил

2.2.3 Сформирована физико-химическая модель рудного этапа формирования месторождений золота «сухоложского типа» (рис. 14). Показан механизм выноса золота из вмещающих пород и его концентрирования в рудной зоне в условиях температур 375 - 190°C и давлений 2100 - 300 бар вне зависимости от содержания золота в гидротермальном флюиде. Проведенное исследование продемонстрировало, что в формировании оруденения «сухоложского типа» значимая роль принадлежит катагенному флюиду, проходящему через черные сланцы, из которого в результате резкого снижения температуры и давления происходит накопление золота в трещиноватой зоне. Рассчитанный минеральный состав рудной минерализации представлен золото-кварц-пиритовой ассоциацией, что хорошо соответствует полевым минералогическим данным. С помощью модели был определен термодинамический режим распределения и направления потоков вещества, максимально соответствующий реальным условиям метаморфогенно-метасоматического рудообразования.

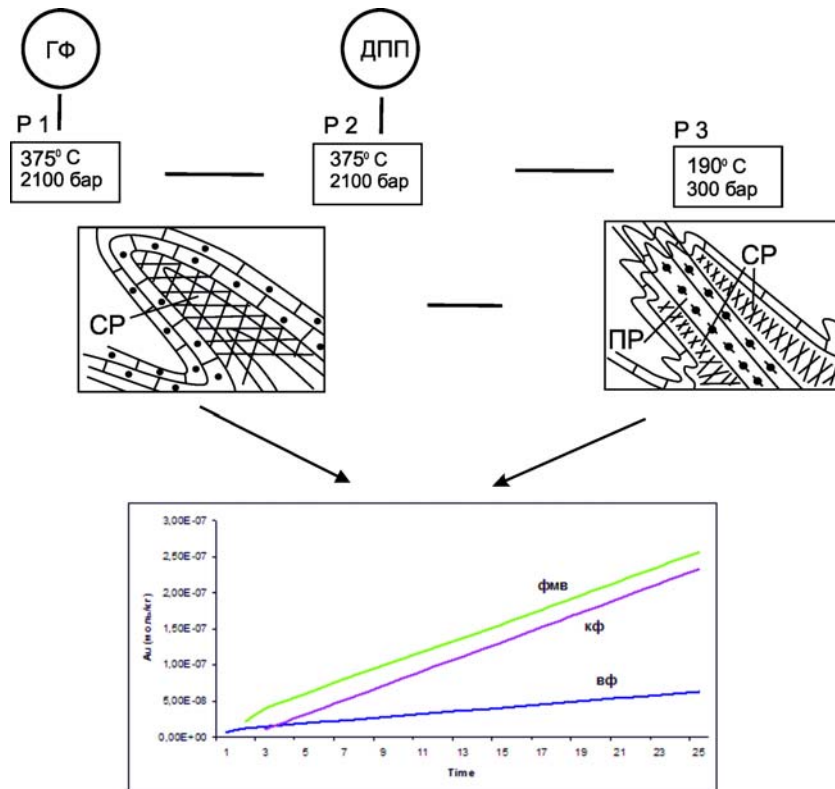


Рис. 14. Схема метаморфогенно-метасоматического этапа формирования золоторудного месторождения «сухоложского типа». Условные обозначения: ГФ – гидротермальный флюид; ДПП – дополнительная порция породы. Резервуары модели: Р 1 – вмещающая порода, Р 2 – зона окolorудной минерализации; Р 3 – рудная зона. ПР – постскладчатые руды, СР – складчатые руды, фмв - флюид морской воды, кф - катагенный флюид, вф - флюид чистой воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Поставленные задачи решены в полном объеме: рассчитаны термодинамические свойства рудных компонентов и соединений, необходимых для моделирования процессов рудообразования; разработано алгоритмическое обеспечение для выполнения автоматического поиска решения задачи моделирования реальной минеральной ассоциации; развит программный блок моделей минеральных твердых растворов системы Au-Ag-Cu-Hg; создано сервисное программное обеспечение, позволяющее определить теоретический или эффективный состав породы, на котором будет затем производиться моделирование; построены термодинамические модели процессов рудообразования, включая метаморфогенно-метасоматическую стадию формирования золоторудного месторождения Сухой Лог; получено термодинамическое подтверждение формирования руд месторождения Ключос с образованием электрума на ранней основной продуктивной кварц-сульфидной стадии и тройных Au-Ag-Hg твердых растворов на более поздних второстепенных продуктивных стадиях.

Полученные результаты НИР могут быть использованы в развитии теоретической базы теории процессов рудообразования на основе создания сети опорных моделей как несущего каркаса теории эндогенных флюидных систем. Физико-химическая модель для месторождения Сухой Лог может быть позиционирована как базовая для проведения моделирования месторождений золота метаморфогенно-гидротермального (сухоложского) типа (Голец Высочайший, Верненское, Невское и др.).

Созданные модели гипогенного и гипергенного Au-Ag-Cu-Hg рудообразования, позволяющие оценивать изменчивость параметров оруденения, набор минеральных ассоциаций и уровень золотоносности, могут быть основой изучения формирования Au-кварцевых, Au-Ag-эпитермальных, Au-скарновых, Au-Cu-порфировых месторождений и других объектов с повышенными содержаниями золота, серебра, меди и ртути, а также прогнозировать наличие примесей меди и ртути в самородных золоте и серебре.

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. Амузинский В.А. Металлогенические эпохи и золотоносность рудных комплексов Верхоянской складчатой системы. Якутск, изд-во Якутского университета, 2005. 248 с.
2. Бакакин В.В., Серёткин Ю.В. Унифицированные формульные и объемные характеристики в сравнительной кристаллохимии природных цеолитов // Журнал Структурной Химии. 2009. Т. 50, с. 123-130.
3. Карпов И.К., Чудненко К.В., Кравцова Р.Г., Бычинский В.А. Имитационное моделирование физико-химических процессов растворения, переноса и отложения золота в эпитермальных золото-серебряных месторождениях Северо-востока России // Геология и геофизика. 2001. Т. 42, № 3. С. 393-408.
4. Коньшев В.О. Модель золоторудного поля в структурах тектоно-магматической активизации, месторождение Кючюс // Руды и металлы, 1995, №4. С.52-64.
5. Москвитин С.Г., Анисимова Г.С., Жданов и др. Самородное золото Якутии (Куларский район.). Новосибирск: Наука, 1997. 198 с.
6. Оболенский А.А., Гущина Л.В., Борисенко А.С. Физико-химические модели процессов рудообразования на ртутных месторождениях // Геология и геофизика - 2006. - Т. 47. - № 12. - С. 1344-1359.
7. Пальянова Г.А., Шваров Ю.В., Широносова Г.П., Лаптев Ю.В. Методические подходы к оценке пробности золота при термодинамическом моделировании гидротермальных систем // Геохимия, 2005, № 12, с. 1353—1357.
8. Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения – Новосибирск: Академическое издательство «Гео». 2010. – 287 с.
9. Barkov A.Y., Nixon G.T., Levson V.M., Martin R.F. A cryptically zoned amalgam $(\text{Au}_{1.5-1.9}\text{Ag}_{1.1-1.4})_{\Sigma 2.8-3.0}\text{Hg}_{1.0-1.2}$ from a placer deposit in the Tulameen – Similkameen river system British Columbia, Canada: natural or man-made? // Can. Mineral., 2009, 47, 433–440.
10. Cao W., Chang Y.A., Zhu J., Chen S., Oates W.A. Thermodynamic modeling of the Cu-Ag-Au system using the cluster/site approximation // Intermetallics, 2007, 15, 1438-1446.
11. Chudnenko K., Pal'yanova G. Thermodynamic properties of Ag-Au-Hg solid solutions // Thermochim. Acta, 2013a, 572, 65-70.
12. Chudnenko K., Pal'yanova G. Thermodynamic properties of Au-Hg binary solid solution // Thermochim. Acta. 2013b, 566, 175-180.

13. 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, 55, 138–151.
14. Dinsdale A.T., Watson A., Kroupa A., Zemanowa A., Vrestal J., Vidal J. COST 531., 2008. V. 3.0 Thermodynamic Database. <http://www.univie.ac.at/cost531/>
15. Downing B.W. Wheaton Creek area, Northern British Columbia. Assessment Report on Drilling Program, 2013, Danika Claim Group, Vancouver.
16. Dumula M.R., Mortensen J.K. Composition of placer and lode gold as an exploration tool in the Stewart River map area, western Yukon. In: *Yukon Exploration and Geology 2001*, D.S. Emond, L.H. Weston and L.L. Lewis (eds.), Exploration and Geological Services Division, Yukon Region, 2002, Indian and Northern Affairs Canada, pp. 87–102.
17. Gammons C.H., Williams-Jones A.E. Hydrothermal geochemistry of electrum: thermodynamic constraints // *Econ. Geol.*, 1995, 90, 420–432.
18. Higgins M. Placer gold provenance in the Black Hills Creek, West-central Yukon: insight from grain morphology and geochemistry. Degree of Bachelor of Sciences, Honours Department of Earth Sciences, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, 2012.
19. Hillert M. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*. Cambridge University Press, 2008. Cambridge. 510 p.
20. Knight J., Leitch C.H.B. Phase relations in the system Au–Cu–Ag at low temperatures, based on natural assemblages // *Canad. Mineral.*, 2001, 39, 889–905.
21. Knipe S.W., Fleet M.E. Gold–copper alloy minerals from the Kerr mine, Ontario // *Can. Mineral.*, 1997, 35, 573–586.
22. Kucha H., Raith J.G. Gold-oxysulphides in copper deposits of the Greywacke Zone, Austria: A mineral chemical and infrared fluid inclusion study // *Ore Geology Reviews*, 2009, 35 (1), 87–100.
23. Liang Y., Hoshino K. Thermodynamic calculations of Au_xAg_{1-x} - fluid equilibria and their applications for ore-forming conditions // *Appl. Geochemistry*, 2015, 52, 109–117.
24. Liu Y., Wang G., Wang J., Chen Y., Long Z. Phase equilibria and thermodynamic functions for Ag–Hg and Cu–Hg binary systems // *Thermochim. Acta*, 2012, 547, 83–88.
25. Meisser N., Brugger J. Alluvial native gold, tetraauricupride and $AuSn_2$ from Western Switzerland // *Schweiz. mineral. petrogr. mitt.* 2000, 80, 291–298.
26. Naumov V.A., Naumova O.B. Interaction of gold with mercury in Ural technogenic dumps. *Modern problems of science and education*. 2014, 6: <http://www.science-education.ru/pdf/2014/6/583.pdf>

27. Pal'yanova G. Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications // *Chem. Geol.*, 2008, 255, 399-413.
28. Sammelin M., Wanhainen C., Martinsson O. Gold mineralogy at the Aitik Cu–Au–Ag deposit, Gällivare area, northern Sweden // *GFF*, 2011, 133 (1–2), 19–30.
29. Smith M.P., Gleeson S.A., Yardley B.W.D. Hydrothermal fluid evolution and metal transport in the Kiruna District, Sweden: Contrasting metal behavior in aqueous and aqueous–carbonic brines // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 102, 89–112.
30. Sundman B., Fries S., Oates W. A thermodynamic assessment of the Au–Cu system // *Calphad*, 1998, 22, 335–354.
31. Wanhainen C., Broman C., Martinsson O., Magnor B. Modification of a Palaeoproterozoic porphyry-like system: Integration of structural, geochemical, petrographic, and fluid inclusion data from the Aitik Cu–Au–Ag deposit, northern Sweden // *Ore Geology Reviews*, 2012, 48, 306–331.
32. Wanhainen C., Broman C., Martinsson O. The Aitik Cu–Au–Ag Deposit in Northern Sweden: A Product of High Salinity Fluids // *Mineral. Deposita*, 2003, 38, 715–726.
33. White J.L., Orr R.L., Hultgren R. Thermodynamic properties of silver–gold alloys // *Acta Metall.*, 1957, 5, 747–760.
34. Xie Y.Q., Li X.B., Liu X.B., Nie Y.Z., Peng H.J. Alloy gene Gibbs energy partition function and equilibrium holographic network phase diagrams of AuCu₃-type sublattice system // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2014a, 24, 3585–3610.
35. Xie Y.Q., Peng H.J., Liu X.B., Liu X.B., Nie Y.Z. New atom movement mechanism for tracking path on disordering AuCuI (A₈^{Au}A₄^{Cu}) compound // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2014b, 24, 3221-3256.
36. Xie Y.Q., Nie Y.Z., Li X.B., Peng H.J., Liu X.B. Alloy gene Gibbs energy partition function and equilibrium holographic network phase diagrams of Au₃Cu-type sublattice system // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, 25, 211–240.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

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

индикатор	Ед. измерения	Всего за 2013-2016 гг.	2013	2014	2015	2016
Количество публикаций в ведущих российских и международных журналах по результатам исследований, полученных в процессе реализации проекта	единиц	30	7	9	7	7
Количество публикаций в мировых научных журналах, индексируемых в базе данных «Сеть науки» (WEB of Science)	единиц	24	7	5	7	5
Число тезисов в конференциях	единиц	27	6	6	10	5
Число охраняемых объектов интеллектуальной собственности: зарегистрированных патентов в России зарегистрированных патентов за рубежом	единиц	-	-	-	-	-
	единиц	-	-	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

ПЕРЕЧЕНЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМАТИКЕ ПРОЕКТА В 2016 Г. В
СООТВЕТСТВИИ С ГОСУДАРСТВЕННЫМ ЗАДАНИЕМ

1. Chudnenko K.V., Palyanova G.A. Thermodynamic modeling of native formation of Au-Ag-Cu-Hg solid solutions // *Applied Geochemistry*, 2016, V. 66, pp. 88-100.
2. Верхозина В.А., Головных Н.В., Сафаров А.С., Чудненко К.В., Щадов И.М. Развитие информационно-технологического метода в ресурсосберегающих технологиях алюминиевого производства // *Металлург*, 2016, № 4. С. 17-25.
3. Еремин О.В., Эпова Е.С., Русаль О.С., Филенко Р.А., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Унифицированный способ расчета термодинамических свойств природных цеолитов по кристаллохимической формуле // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61. № 8. С. 1053-1062.
4. Шарапов В.Н., Кузнецов Г.В., Чудненко К.В. Возможные физико-химические фации верлитизации ультрабазитовых пород мантийного клина под вулканами фронтальной зоны Курило-Камчатского региона // *Доклады Академии наук*, 2016, Т. 467, № 4, С. 450-453.
5. Головных Н.В., Бычинский В.А., Филимонова Л.М., Чудненко К.В. Моделирование и сокращение потерь фторсодержащих компонентов в производстве алюминия // *Химическая технология*, 2016, № 2. С. 65-73.
6. Valeev D.V., Mansurova E.R., Bychinskii V.A., Chudnenko K.V. Extraction of Alumina from high-silica bauxite by hydrochloric acid leaching using preliminary roasting method // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, V. 110, 1, 012049.
7. Valeev D., Pak V., Mikhailova A., Govdberg M., Zheleznyi M., Dorofievich I., Lainer Y., Bychinskii V., Chudnenko K. Extraction of aluminium by autoclave hydrochloric acid leaching of boehmite-kaolinite bauxite // *TMS Light Metals*, 2016, P. 23-28.