

На правах рукописи



Бычков Андрей Юрьевич

ПЕРЕНОС И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕТЕРОФАЗНЫХ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Специальность 25.00.09 – геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Москва - 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова"

**Официальные
оппоненты:**

Акинфиев Николай Николаевич,
доктор химических наук, профессор, заведующий
сектором физической химии ИГЕМ РАН
(г.Москва)

Котельников Алексей Рэдович,
доктор геолого-минералогических наук,
заведующий лабораторией Радиоэкологии ИЭМ
РАН (г.Черноголовка)

Савенко Виталий Савельевич,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, ведущий научный сотрудник
Географического факультета МГУ имени М.В.
Ломоносова (г. Москва)

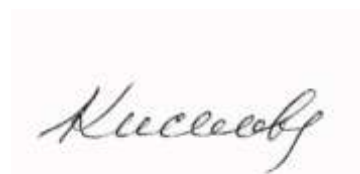
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Ордена Ленина и Ордена
Октябрьской Революции Институт геохимии и
аналитической химии имени В.И. Вернадского
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится 8 февраля 2013 г. в 14-30 в аудитории 415 на заседании
диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном
университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119234, Москва, Ленинские
горы, МГУ, корпус «А», геологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале Отдела диссертаций
Фундаментальной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова
(Ломоносовский проспект, д. 27)

Автореферат разослан 25 декабря 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Гидротермальные месторождения являются одним из основных источников минерального сырья. Многообразие типов руд, высокие содержания полезных компонентов делают актуальным исследование переноса и концентрирования элементов в гидротермальных системах.

В настоящее время стало очевидным, что многие особенности переноса рудных компонентов и отложения руд связаны с гетерогенностью флюидов. Накоплено большое количество природных данных об участии газовой фазы в гидротермальном процессе, однако существует небольшое число экспериментальных исследований и практически отсутствуют численные физико-химические модели переноса и концентрирования элементов для конкретных объектов.

Существующие экспериментальные исследования, проведенные для некоторых элементов, позволяют предположить, что значение газовой фазы как среды переноса рудных компонентов, недостаточно учитывается при анализе гидротермальных процессов. Явления кипения и гетерогенизации флюида часто привлекаются для объяснения рудоотложения, но количественные модели, учитывающие все процессы для конкретных месторождений, не разработаны. В частности, отсутствуют количественные модели формирования грейзеновых месторождений и рудообразования в современных гидротермах, связанных с континентальным вулканизмом.

Всё это определяет актуальность исследования роли газовой фазы в гидротермальном процессе на основе экспериментальных данных и количественного физико-химического моделирования.

Цель работы:

Определить закономерности переноса и концентрирования элементов в гетерофазных гидротермальных системах на основе развития методов экспериментальных исследований и термодинамического моделирования.

Для этого решались следующие конкретные задачи:

1. Исследование растворимости минералов и форм переноса элементов в газовой фазе в системах: $\text{As}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cu-O-H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S-H}_2\text{S}$, $\text{Cu-S-H}_2\text{S}$, $\text{ZnS-H}_2\text{S}$, $\text{PbS-H}_2\text{S}$.
2. Разработка изотопно-геохимических критериев режима двухфазной миграции флюидов на примере грейзеновых месторождений.
3. Построение количественной термодинамической модели современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка).
4. Построение количественной термодинамической модели формирования вольфрамитового месторождения Акчатау (Казахстан).
5. Определение закономерностей распределения компонентов между спонтанными газами и растворами современных гидротермальных систем Камчатки.

Фактический материал и методика исследований.

Работа основана на значительном объеме экспериментальных и природных данных. Для исследования растворимости минералов в системах

$\text{As}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cu-O-H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S-H}_2\text{S}$, $\text{Cu-S-H}_2\text{S}$, $\text{ZnS-H}_2\text{S}$, $\text{PbS-H}_2\text{S}$ проведено более 1000 опытов, включая методические и поисковые эксперименты. Материалы по геохимии современных гидротермальных систем Камчатки собраны автором в ходе полевых работ 1987-1991 и 2000-2010 гг. За это время были изучены термальные источники района Мутновского вулкана (Северо-Мутновские, Дачные, Медвежьи, Донное поле), озера Карымское (источники Академии Наук), кальдеры Узон и Долины Гейзеров. Наиболее детально проведено изучение рудообразования в кальдере Узон: отобрано и описано более 1500 литохимических проб по 200 точкам наблюдений, 300 проб раствора по 110 точкам наблюдений. Всего по термальным системам Камчатки исследовано 120 образцов конденсатов спонтанных газов по 96 точкам наблюдений. Материалы по грейзеновым месторождениям предоставлены С.С. Матвеевой и Т.М. Сущевской, по минеральным источникам Кавказа – В.Ю. Лаврушиным.

Научная новизна. Экспериментально исследована растворимость минералов в газовой фазе в системах $\text{As}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cu-O-H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S-H}_2\text{S}$, $\text{Cu-S-H}_2\text{S}$, $\text{ZnS-H}_2\text{S}$, $\text{PbS-H}_2\text{S}$. Показано разнообразие форм переноса металлов в газовой фазе и возможности переноса компонентов в этой среде при условиях низко- и среднетемпературного гидротермального процесса.

Установлено, что в гетерогенных гидротермальных системах происходит фракционирование изотопов углерода углекислоты флюида при пространственном разделении фаз. Изотопный состав углекислоты флюидных включений впервые предложен в качестве геохимического критерия характера фильтрации двухфазных флюидов.

Построены количественные термодинамические модели рудообразования для современного ртутно-сурьмяно-мышьякового проявления кальдеры Узон (Камчатка) и молибден-вольфрамового жильно-грейзенового месторождения Акчатау. Модели впервые позволили установить факторы рудоотложения и выявить роль газовой фазы при минералообразовании.

Впервые изучено распределение компонентов между газовой и жидкой фазой современных гидротермальных источников Камчатки. Установлены аномально высокие концентрации бора и других элементов в газовой фазе, что не может быть объяснено равновесным фракционированием. Показано, что состав газовой фазы отражает состояние флюидов в недрах гидротермальной системы при высокой температуре.

Практическая значимость. Получены термодинамические характеристики форм переноса металлов в газовой фазе. Определены возможности транспорта рудных элементов в газообразном сероводороде, что может быть использовано для выявления источника рудного вещества. Полученные термодинамические величины имеют значение при расчете технологических процессов, связанных с переработкой сульфидных руд. Предложены индикаторы рудообразования, применимые для интерпретации геохимической зональности рудных месторождений. Выявленные

закономерности распределения элементов в современных геотермальных системах могут быть использованы при поиске и оценке месторождений термальных вод.

Защищаемые положения.

1. Малоплотная газовая фаза в условиях гидротермального процесса является важной средой переноса рудных компонентов, сопоставимой по масштабам переноса с плотными водными растворами. Формы переноса элементов в газовой фазе весьма разнообразны и представлены простыми молекулами (As_4O_6 , Sb_4O_6 , H_3BO_3), продуктами взаимодействия с растворителем ($CuOH$, $AgHS$, $HAsS_2$) и сложными комплексными соединениями ($Ag_2S(H_2S)_3$). Перенос компонентов в газовой фазе приводит к разделению элементов и может объяснить рудную специализацию гидротермальных месторождений.

2. В гетерогенных гидротермальных системах происходит фракционирование изотопов углерода углекислоты флюида при пространственном разделении фаз. Изотопный состав углерода углекислоты флюида является геохимическим индикатором режима гетерофазной фильтрации и богатого оруденения для грейзеновых месторождений.

3. Для современной гидротермальной системы в кальдере Узон конденсация и охлаждение гетерофазных флюидов объясняет формирование полного рудного разреза как следствие саморазвития системы в условиях охлаждения с поверхности. Кипение выступает как фактор, увеличивающий транспортные возможности флюида.

4. Главный механизм отложения вольфрамита для жил кварцевой группы грейзенового месторождения Акчатау – взаимодействие высокоминерализованного раствора с гранитом. Кипение является фактором предварительного концентрирования вольфрама и обеспечивает возникновение богатого оруденения.

5. В газовой фазе современных гидротермальных систем Камчатки переносится значительное количество труднолетучих компонентов, зачастую сопоставимое с жидкой фазой. Содержание элементов в газовой фазе отражает состав глубинного флюида и температуру отделения газовой фазы.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 30 российских и международных конференциях: 15, 18 и 20 Международные Гольдшмидтовские конференции (Москва, США, 2007; Давос, Швейцария, 2009; Прага, Чешская Республика, 2011); 4, 7 Международные симпозиумы по гидротермальным реакциям (Нанси, Франция, 1993; Чанчунь, Китай, 2003); 8 Международный симпозиум "Взаимодействие вода-порода" (Владивосток, 1995); Генеральные ассамблеи Европейского Союза наук о Земле (Вена, Австрия, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012); XVI, XVIII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П.Виноградова (Москва, 2001, 2007); V, VI, IX Международные конференции "Новые идеи в науках о Земле" (Москва, 2001, 2003, 2009); XIV, XV, XVI Российские совещания по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2001; Сыктывкар, 2005; Черноголовка, 2010); Ежегодные семинары по экспериментальной

минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2002, 2003, 2004, 2006, 2007, 2008, 2009, 2011); I Всероссийский палеовулканологический симпозиум (Петрозаводск, 2001); Всероссийская научная конференция "Геология, геофизика на рубеже XX и XXI веков" (2002)

Публикации. По вопросам, обсуждаемым в диссертации, опубликованы 1 монография, 26 статей и 60 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и приложения. Общий объем – 290 страниц, включая 31 таблицу (2 вынесены в приложение), 92 рисунков и список литературы из 476 наименований.

Благодарности. Автор выражает благодарность В.А. Жарикову, Д.В. Гричуку, Ю.В. Алехину за постановку проблемы, поддержку и критику на всех этапах выполнения работы. Автор благодарен Т.М. Суцевской, С.С. Матвеевой, и В.Ю.Лаврушину за предоставленные материалы, всем коллегам, с которыми довелось работать на Камчатке: А.А. Мигдисову, Л.З. Садыкову, Л.А. Герасимовской, А.Е. Самсонову, В.В. Мошкову, Т.В. Шестаковой, Д.Ю. Кузьмину, а также Н.Ф. Пчелинцевой, В.О. Япаскурту, В.В. Пухову, Р.О. Митояну, Я.В. Бычковой за помощь в аналитической обработке проб, Г.П. Зарайскому, Г.А. Карпову, Б.Н. Рыженко Г.С. Покровскому, В.П. Шевченко за полезные и критические обсуждения результатов работы, Т.П. Дадзе и А.В. Зотову за предоставленное экспериментальное оборудование. Особую признательность хочется выразить О.С. Покровскому, без поддержки которого работа не была бы завершена.

Большую признательность хочется выразить моим аспирантам И.Ю. Николаевой, Ю.О. Ларионовой, С.Ю. Некрасову, Ю.А.Поповой и студентам В.В. Зуйкову, Г.В. Голиковой (Бычковой), П.Ю. Талецкой, С.Ю. Ткаченко, М.Е. Тарнопольской за вклад в проведенные исследования.

Работа была поддержана грантами РФФИ: "Развитие термодинамики и топологии природных открытых систем" (96-05-64489), "Геохимические и термодинамические модели гидротермальных рудообразующих систем" (96-05-64887), "Термодинамические свойства реальных форм существования компонентов в ассоциированных флюидах гетерофазных гидротермальных систем" (96-05-65392), "Экспериментальное исследование процессов специфического комплексообразования в гетерофазных гидротермальных системах" (97-05-64901), "Теория и расчет диаграмм состояния природных многокомпонентных систем" (99-05-64856), "Модели гидротермального рудообразования" (99-05-64868), "Роль газового транспорта в формировании гидротермальных рудных месторождений" (00-05-64266), "Влияние гетерогенизации минералообразующих флюидов на рудоотложение в гидротермальных системах, связанных с гранитами (на примере Sn, W месторождений)" (00-05-64711), "Экспериментальное исследования форм переноса компонентов в малоплотной газопаровой фазе при условиях низко- и среднетемпературного гидротермального процесса" (03-05-64696), "Физико-химические механизмы образования касситеритовых и

вольфрамитовых руд" (03-05-65036), "Физико-химические условия накопления Sn и W в гидротермальных системах, генетически связанных с гранитами" (07-05-00432), "Экспериментальное исследование форм переноса вольфрама в гидротермальных растворах" (09-05-00370), "Экспериментальное исследование переноса элементов в газовой фазе и закономерности формирования состава гидротерм" (10-05-00320), "Мобилизация и транспорт олова и вольфрама при формировании крупных месторождений, связанных с гранитами" (10-05-00670), Ведущей научной школы (00-15-98-497).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Перенос компонентов в газовой фазе и эволюция гидротермальных флюидов

В первой главе приводятся основные определения, касающиеся фазового состояния гидротермальных флюидов, рассмотрены физико-химические условия существования газовой фазы в геологических процессах и современное состояние проблемы.

Глава 2. Экспериментальное исследование переноса компонентов в газо-паровой фазе

2.1. Методика экспериментального исследования.

Опыты по растворимости минералов в газовой фазе проводились статическим методом с исследованием продуктов опыта после закалки методом разделенных фаз. Для опытов использованы облегченные титановые пеналы и автоклавы конструкции ИЭМ РАН из титанового сплава ВТ-8.

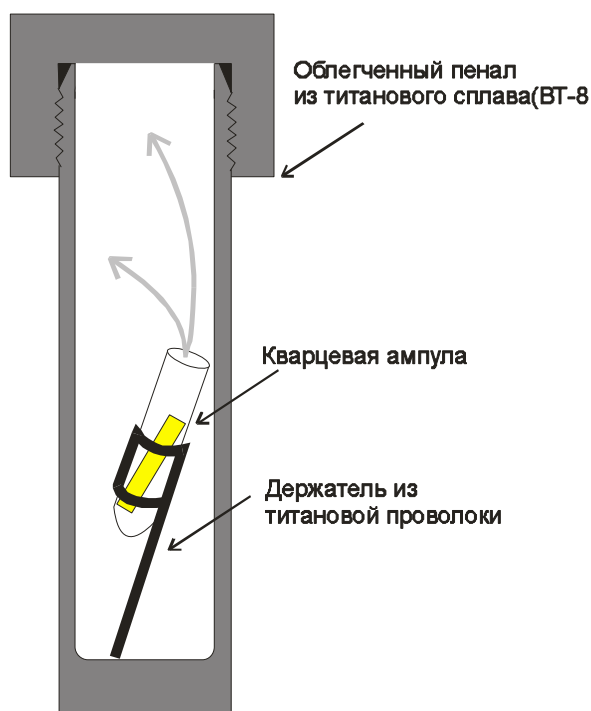


Рис. 1. Схема автоклава в опыте

Метод разделенных фаз достигался тем, что до и после достижения равновесия, взаимодействующие фазы пространственно разнесены, и их взаимодействие максимально ограничено (рис. 1). Монокристалл или порошок исследуемой фазы помещался в маленькую пробирку открытую сверху. Растворитель вводился в опыт на дно рабочего объема. Установление равновесия производилось при постоянной температуре в сушильном шкафу СНОЛ-3.5 с принудительной конвекцией воздуха. Опыты при температуре выше 360°C проводились в вертикальной

трубчатой печи. Для регулирования температуры использовались ПИД-регуляторы ОВЕН ТРМ-10, позволяющие задавать температуру с точностью 0.1°C, которая контролировалась термopарами.

При условиях опыта растворитель испарялся и заполнял объем автоклава. Давление в опыте задавалось объемной плотностью растворителя: воды или сероводорода. Продолжительность опыта определялась кинетической серией. Как правило, время установления равновесия составляло 5–15 суток. После установления равновесия автоклавы вынимались из сушильного шкафа. Закалка производилась охлаждением на воздухе за 20–40 минут. Толстостенные автоклавы охлаждались в проточной воде. Вещество, растворенное в газе, попадало на стенки автоклава и растворялось в конденсате. Для его извлечения проводились смывы различными растворителями, которые подбирались для каждой системы экспериментально с учетом дальнейшего определения. Для веществ, которые хорошо растворяются в воде: борной кислоты и оксида мышьяка, использовалась дистиллированная вода, оксид сурьмы смывался раствором винной кислоты. Для серебра и меди, а также всех сероводородных систем использовалась 5% азотная кислота с нагреванием до 200°C в закрытых автоклавах. Полнота смыва проверялась повторными процедурами.

2.2. Система $As_2O_3-H_2O$.

Опыты проводились при температурах 130, 220, 265, 300°C и давлении ниже давления насыщенного пара воды при этих температурах. Объемная концентрация As_4O_6 в газовой фазе не зависит от давления воды. Следовательно, взаимодействия с молекулами воды не происходит. Можно сделать вывод о том, что перенос мышьяка происходит в виде пара As_4O_6 , так же, как и для испарения в безводной системе. На основании наших экспериментов можно определить давление насыщенного пара над арсенолитом (рис. 2).

Эксперименты, проведенные Г.С. Покровским при температурах 250, 300 и 350°C в установке с отбором пробы газа в ходе эксперимента, также показали аналогичные результаты, которые были опубликованы в совместной статье (Pokrovski et al., 2002). Сопоставление наших результатов по давлению насыщенного пара над кристаллическим арсенолитом и расплавом As_2O_3 с данными других авторов показано на рис. 2. Результаты показали хорошую сходимость с литературными данными.

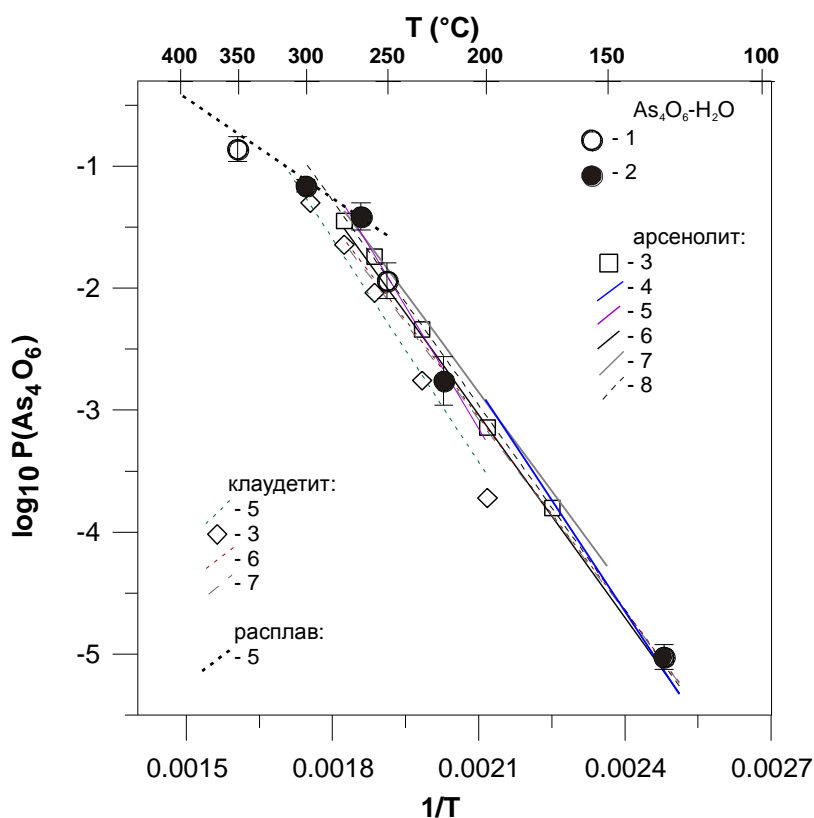


Рис. 2. Давление $As_4O_6(g)$ в равновесии с арсенолитом, клаудетитом и расплавом оксида мышьяка (III) как функция обратной температуры.

1 – Pokrovski et al., 2005;

2 – данная работа;

3 – Schulman, Schumb, 1943;

4 – Behrens, Rosenblatt, 1972;

5 – Rushton, Daniels, 1926;

6 – Karutz, Stranski, 1957;

7 – Jugermann, Plieth, 1967;

8 – Казенас, Цветков, 1997.

2.3. Система $Sb_2O_3-H_2O$

Исследование растворимости оксида сурьмы (III) в газообразной воде проводилось при $361^\circ C$. Кинетическая серия показала, что равновесие в системе устанавливается за 5 суток, продолжительность экспериментов составила 7 суток. Были проведены две серии опытов. Исходной фазой для первой серии служил порошок Sb_2O_3 с кристаллической структурой сенармонтита. После опытов рентгенофазовым анализом было обнаружено, что из сенармонтита образовался валентинит, который устойчив при данных условиях. Поэтому вторая серия опытов проведена с твердой фазой, уже прошедшей через эксперимент при $361^\circ C$.

По количеству перенесенной сурьмы было рассчитано парциальное давление сурьмы в газовой фазе. Для опыта с сенармонтитом наблюдается большой разброс значений, что может быть связано с неодинаковыми условиями фазового перехода в валентинит. Опыты, проведенные с валентинитом, показали близкие концентрации сурьмы в газовой фазе, зависимость от давления воды не обнаруживается. Отсутствие зависимости растворимости от давления воды позволяет утверждать, что сурьма присутствует в газовой фазе в виде формы $Sb_4O_{6(g)}$, так же, как и в сухой системе. Это позволило рассчитать парциальное давление $Sb_4O_{6(g)}$ над сенармонтитом $(3.4 \pm 1.7) \cdot 10^{-7}$ бар и над валентинитом $(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$ бар. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными (Hincke, 1930; Jungermann, Plieth, 1967; Behrens, Rosenblatt, 1973; Казенас, Цветков, 1997).

2.4. Система $B_2O_3-H_2O$

Всего было проведено более 250 экспериментов при 100, 120, 140, 155, 170, 200°C при давлении, ниже давления насыщенного пара воды. В системе $B_2O_3-H_2O$ наблюдались разнообразные изменения твердых фаз, что необходимо учитывать при интерпретации данных. Для объяснения результатов нами была построена диаграмма состояния системы $B_2O_3-H_2O$, в которой образуются фазы: газ (G), жидкость (L), борная кислота (H_3BO_3), борный ангидрид (B_2O_3), метаборная кислота (HBO_2). В большинстве экспериментов в качестве исходной твердой фазы закладывалась ортоборная кислота. Если условия опыта соответствовали области устойчивости метаборной кислоты или борного ангидрида, то происходила частичная или полная дегидратация, что учитывалось при расчете давления воды в опыте.

Равновесное давление летучих форм борных кислот рассчитывалось по уравнению состояния идеального газа, исходя из предположения, что одна молекула газа содержит один атом бора. Стехиометрия реакции растворения определялась по зависимости парциального давления бора от парциального давления воды. При этом для каждой области устойчивости кристаллической фазы анализ производился независимо.

Растворимость в газовой фазе в равновесии с сассолином (H_3BO_3) не зависит от парциального давления воды, что соответствует образованию газовой молекулы того же состава $H_3BO_{3(g)}$. В области устойчивости оксида бора, концентрация бора в газе увеличивается по реакции: $B_2O_{3(кр)} + 3H_2O = 2H_3BO_{3(g)}$. В области устойчивости метаборной кислоты парциальное давление бора также увеличивается с ростом парциального давления воды согласно реакции: $HBO_{2(s)} + H_2O = H_3BO_{3(g)}$

Были рассчитаны $\Delta_r G_T^\circ$ для $H_3BO_3(\text{газ})$ при температурах 100–200°C с учетом устойчивости твердых фаз. Приведенные свободные энергии Гиббса всех участвующих веществ были рассчитаны при помощи программы UNITERM. Зависимость g_T° от абсолютной температуры была аппроксимирована прямой методом наименьших квадратов (рис. 3), рассчитаны значения S_{298}° и ΔH_{298}° . Термодинамическая информация для формы $H_3BO_3(\text{газ})$ хорошо согласуется с данными (табл. 1) из базы NIST (Chase, 1998). В то же время, данные из базы ТКВ (Термодинамические..., 1978–1982) сильно отличаются от наших значений.

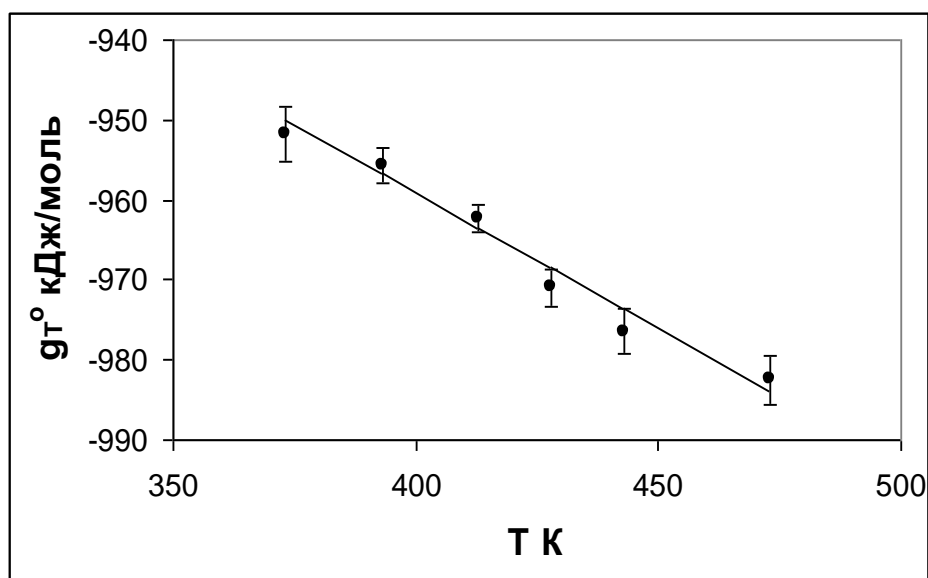


Рис. 3. Зависимость свободной энергии образования $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{газ})$ от температуры. Точками показаны экспериментальные данные, линия – расчет.

Таблица 1. Термодинамические свойства для $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{газ})$.

$\Delta_f G^\circ_{298}(\text{кДж/моль})$	$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{кДж/моль})$	$S^\circ_{298}(\text{Дж/моль}\cdot\text{К})$	Источник
-951.152	-1012.528 ± 20.92	303.34 ± 2.092	ТКВ
-928.35	-992.28	295.23	NIST
-925.90	-983.76 ± 1.54	315.2 ± 3.42	Данная работа

С использованием полученных термодинамических данных были рассчитаны коэффициенты распределения бора между жидкостью и газом по реакции: $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) = \text{H}_3\text{BO}_3(\text{газ})$. Свободные энергии образования растворенной борной кислоты были рассчитаны по коэффициентам из работы (Акинфиев и др., 2006). Для газообразной формы $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{газ})$ свободные энергии вычислены по термодинамическим данным, полученным нами при исследовании растворимости борной и метаборной кислот. Результаты расчетов в сопоставлении с прямыми экспериментальными определениями показаны на рис. 4. Для сопоставления были проведены расчеты с использованием термодинамических характеристик из базы данных NIST (табл.1).

Расчет по данным из базы NIST близок расчету по рекомендованным нами значениям, но несколько хуже согласуется с экспериментальными данными. При температурах 200–300°C расчетный коэффициент распределения ниже экспериментальных данных.

В целом, наши термодинамические характеристики для газообразной формы H_3BO_3 лучше описывают всю совокупность экспериментальных данных: по фазовым равновесиям в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, по растворимости борной и метаборной кислоты в газовой фазе, по распределению бора между

газовой и жидкой фазой. Это показывает достоверность полученных результатов и позволяет использовать данные для интерпретации природных данных.

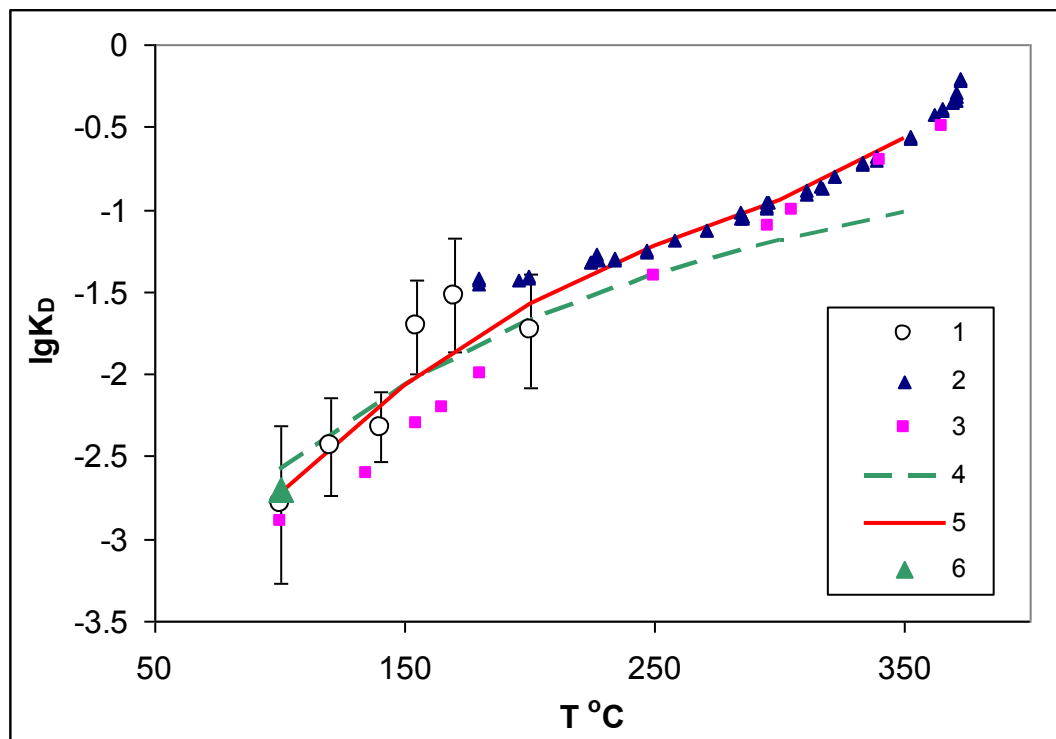


Рис. 4. Коэффициенты распределения бора в зависимости от температуры: 1 – расчет по растворимости твердой фазы, 2 – (Kukuljan et al., 1999); 3 – (Стырикович и др., 1960); 4 – расчет по данным ТКВ; 5 – расчет по нашим данным; 6 – результат экспериментов по распределению при 100°C.

2.5. Система Cu-O-H₂O

Проведено экспериментальное исследование растворимости в газообразной воде ассоциаций Cu-Cu₂O, Cu₂O-CuO и CuO при температуре 300, 360 и 430°C и давлениях 1–180 бар. Для задания различных парциальных давлений кислорода в опыте мы использовали несколько приемов. Для ассоциации Cu-Cu₂O в контейнер помещалась смесь металлической меди и оксида (I). Для ассоциации Cu₂O-CuO в контейнер помещалась смесь оксидов и автоклав тщательно (35–40 минут) продувался сухим азотом. При изучении переноса оксида меди (II) помещался только соответствующий оксид, и продувка не проводилась. В некоторые опыты для увеличения давления кислорода вместо воды добавлялся раствор H₂O₂, в условиях опыта перекись водорода разлагалась до кислорода и воды.

При всех давлениях кислорода и воды в опыте растворимость оксида меди (II) оказалась ниже предела обнаружения ($0.06 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³). Растворимость оксида меди (I) существенно превосходит предел обнаружения. При увеличении парциального давления воды возрастает объемная концентрация меди в газовой фазе (рис. 5). Вместе с тем мольная доля меди уменьшается (рис. 6). Растворимость ассоциаций с участием оксида меди (I), Cu-Cu₂O и Cu₂O-CuO показали близкие значения для одинаковых давлений воды. Для первой ассоциации $\lg P(O_2) = -19.6$, для

второй $\lg P(\text{O}_2) = -12.1$. Поскольку не обнаружено зависимости от давления кислорода, можно предположить, что преобладает в газовой фазе медь (I). Основное количество экспериментов проведено для ассоциации $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$.

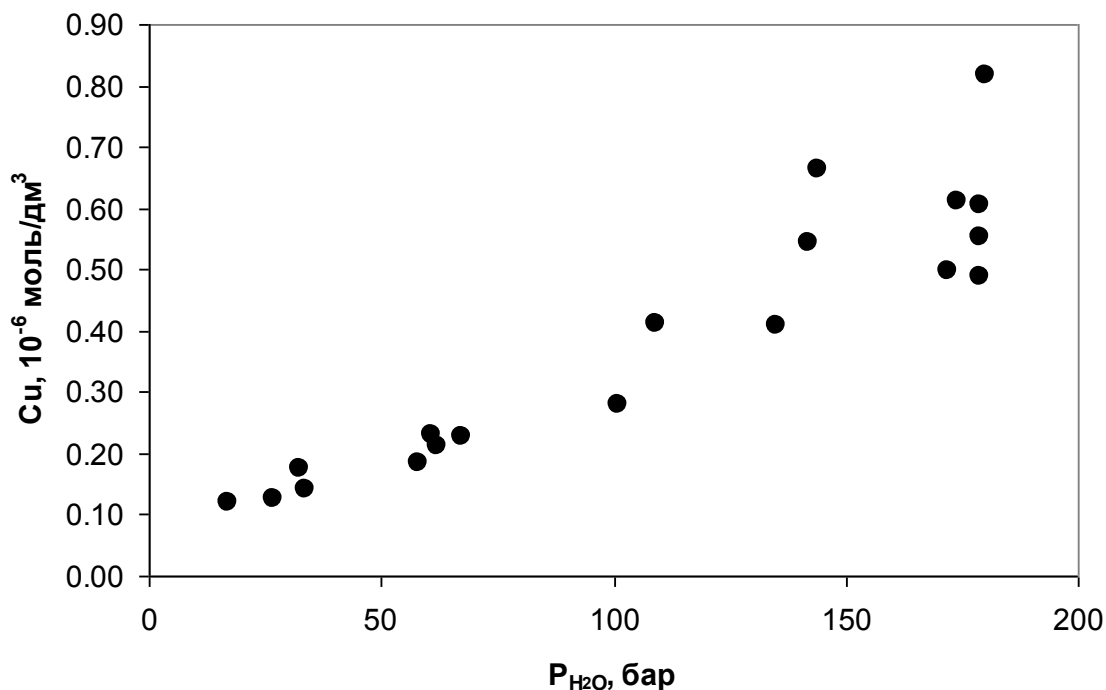


Рис. 5. Зависимость концентрации меди в газе от парциального давления воды при 360°C.

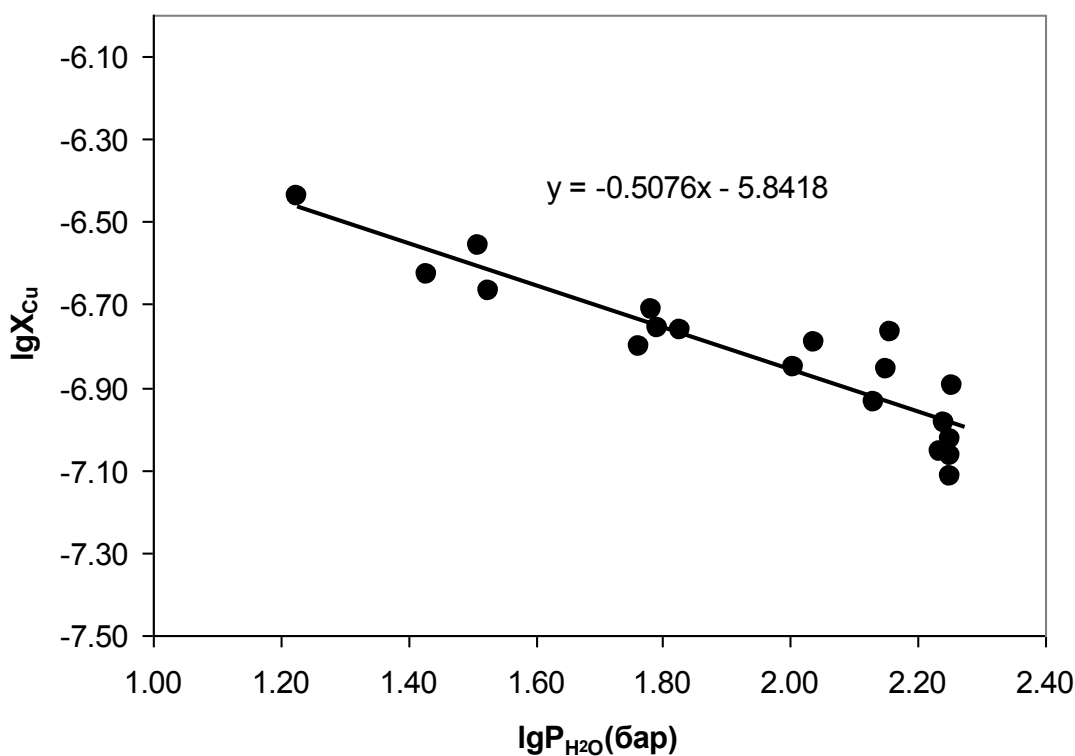
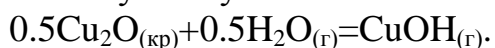


Рис.6. Зависимость мольной доли меди от давления воды в опыте при 360°C в логарифмических координатах.

Если бы перенос меди определялся только давлением паров оксида, то в системе Cu-Cu₂O при 360°C и 100 бар мольная доля меди должна составлять 10⁻²² (Казенас, Цветков, 1997). Обнаруженные количества меди существенно превосходят это значение, что объясняется реакцией с водой в газовой фазе.

Экспериментальные значения не укладываются в целочисленный наклон, поскольку мольная доля уменьшается и описывается линейным уравнением с углом наклона $n-1=-0.5$ (рис.6), что отвечает формальному сольватному числу $n=0.5$:



Стехиометрия формы переноса меди в газовой фазе определена как CuOH(г), относительно других сольватных форм переноса в газовой фазе, она слабо гидратирована (Archibald et al., 2002). Аналогичный комплекс меди определен в плотных растворах (Варьяш, Рехарский, 1981). Сопоставляя наши данные с этими результатами, можно показать, что растворимость оксида меди в насыщенном водяном паре при 360°C в 60-80 раз ниже, чем в жидкой воде.

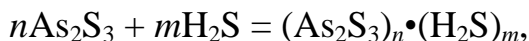
Аналогичные закономерности выявлены для 300 и 430°C для давлений ниже 200 бар. Для каждого опыта рассчитана константа реакции, значение которой составило при 300°C $\lg K_p=-5.45\pm 0.24$, 360°C $\lg K_p=-5.86\pm 0.07$, 430°C $\lg K_p=5.26\pm 0.54$.

2.6. Система As₂S₃-(S)-H₂S.

Проведено экспериментальное исследование растворимости аурипигмента в газообразном сероводороде при 130, 160 и 200°C и давлении до 101 бар. Поскольку в вакууме As₂S₃ испаряется с образованием в газовой фазе формы As₄S₄(г), требуется контроль окислительно-восстановительного состояния мышьяка. Для этого ряд опытов проведен только с аурипигментом, а несколько серий – с ассоциацией аурипигмент + элементарная сера. Для этого в автоклав дополнительно устанавливалась пробирка с порошком серы. В условиях опыта сера существовала в виде расплава. После закалки на стенках автоклава наблюдались кристаллы серы, что говорит о насыщении газа и существенном переносе серы в газообразном сероводороде, как это показано в работе (Migdisov et al., 1998).

Результаты опытов с элементарной серой и без нее значимо не различаются в пределах погрешности эксперимента, следовательно, валентное состояние серы при переходе в газовую фазу не меняется. Увеличение растворимости аурипигмента при увеличении давления сероводорода может быть интерпретировано как протекание процессов сольватации. Если бы мольная доля As₂S₃ в газовых смесях с H₂S определялась только собственной упругостью паров известных форм аурипигмента над конденсированной фазой, то его содержание в газовой фазе было бы на 4–5 порядков ниже, чем экспериментально полученное.

Сольватация аурипигмента сероводородом может быть представлена как протекание гетерофазной специфической реакции комплексообразования между растворенным веществом и растворителем. Этот процесс в общем виде может быть описан с помощью стехиометрической реакции:



где m - сольватное число, n – степень полимеризации.

Определить степень полимеризации компонента в газовой фазе при таком эксперименте в общем случае нельзя, поскольку активность растворенного компонента постоянна и задается присутствием твердой фазы. Сольватное число может быть определено методом, предложенным Ю.В. Алехиным (Алехин, Вакуленко, 1987) по зависимости мольной доли компонента от давления растворителя в логарифмических координатах.

На рис. 7 изображена зависимость мольной доли перенесенного мышьяка от парциального давления сероводорода при температуре 200°C. Главная закономерность – это уменьшение мольной доли мышьяка при увеличении давления сероводорода, наклон линии тренда близок к -0.5 . Это говорит о том, что на образование одной молекулы газового комплекса расходуется 0.5 молекулы сероводорода. Только одна реакция с коэффициентами $n=0.5$ и $m=0.5$ может удовлетворять этому условию:

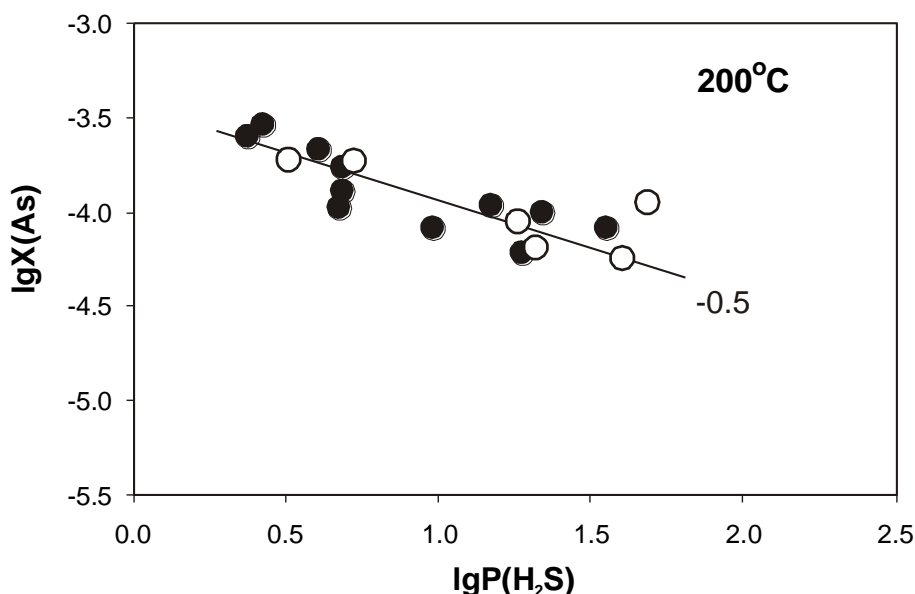
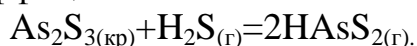


Рис. 7. Зависимость мольной доли перенесенного мышьяка от парциального давления сероводорода в опытах с аурипигментом (черные символы) и ассоциацией $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}$ (белые символы) при температуре 200°C.

Аналогичные закономерности были установлены при 130 и 160°C. Для всех температур проведен расчет термодинамических свойств формы $\text{HAsS}_2(\text{г})$. Анализируя полученную зависимость ΔrG° от температуры, определены стандартные термодинамические характеристики:

$$\Delta fH^\circ(298.15\text{K}) = -34400 \pm 915 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad S^\circ(298.15\text{K}) = 168 \pm 7.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$\Delta fG^\circ(298.15\text{K}) = -35100 \pm 3150 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

2.7. Перенос рудных компонентов в газообразном сероводороде.

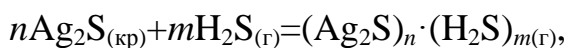
Проведено экспериментальное исследование совместной растворимости халькозина, акантита, сфалерита и галенита в газообразном сероводороде при 300°C. Твердые фазы после опытов исследовались под биноклем и электронным микроскопом. Наблюдалось существенное изменение вида акантита и халькозина, причем максимально они проявлялись в опытах с высоким давлением H₂S. Халькозин покрылся мелкими кристаллами синего цвета, при этом в составе выявляется только медь и сера. На поверхности акантита сформировались хорошо ограненные кристаллы светло-серого цвета. Микронное исследование показало, что в составе фазы присутствуют приблизительно эквимольные количества меди, серебра и серы, что позволяет предположить, что это штроемерит (AgCuS).

Сфалерит и галенит никаких видимых изменений не претерпели, содержание цинка и свинца в смывных растворах незначимо. В то же время концентрации серебра и меди увеличивались с ростом давления сероводорода. При этом меди в газовой фазе обнаружено в 1.5–2 раза больше, чем серебра. Это хорошо согласуется с характером изменения фаз. Концентрация меди и серебра в газовой фазе растет с увеличением давления сероводорода, что можно объяснить образованием газовых сольватных комплексов. Перенос серебра в газовой фазе в виде сульфидных комплексов может обеспечить существенный перенос этого компонента в гидротермальной системе. Так, если газопаровая фаза при температуре 300°C и давлении насыщенного пара воды содержит 1 мол.% H₂S, то концентрация серебра в этой фазе в равновесии с акантитом может быть оценена в 1.9 мг/кг, что сопоставимо с растворимостью в плотных водных растворах.

Свинец и цинк в этих же условиях практически не переносятся в газовой фазе. Необходимо отметить слабую изученность способности этих металлов к сольватации другими компонентами газового раствора. Присутствие других транспортных агентов может изменить эти выводы. Обнаружен газовый перенос в газообразном сероводороде халькофильных элементов. В ряду изученных металлов растворимость сульфидов меняется: Cu>Ag>>Zn>Pb.

2.8. Система Ag₂S-H₂S

Проведено экспериментальное исследование растворимости акантита в газообразном сероводороде при 300°C и давлении до 214 бар. В опытах использован искусственный акантит, представляющий собой мелкокристаллический порошок. Исследование твердых продуктов после опыта не показало никаких изменений фазового состояния. Концентрация серебра в газовой фазе растет с увеличением давления сероводорода, причем при давлении до 100 бар слабо, а выше – сильно. Увеличение растворимости акантита в газообразном сероводороде может быть объяснено взаимодействием с растворителем, что может быть формализовано как стехиометрическая реакция:



где m - сольватное число, n – степень полимеризации.

Сольватное число может быть определено по зависимости мольной доли компонента от давления растворителя в логарифмических координатах (рис. 8). На нем отчетливо выделяются две области с разным наклоном. При давлении сероводорода ниже 100 бар наблюдается снижение мольной доли серебра с увеличением давления, угол наклона экспериментальных точек близок к -0.5.

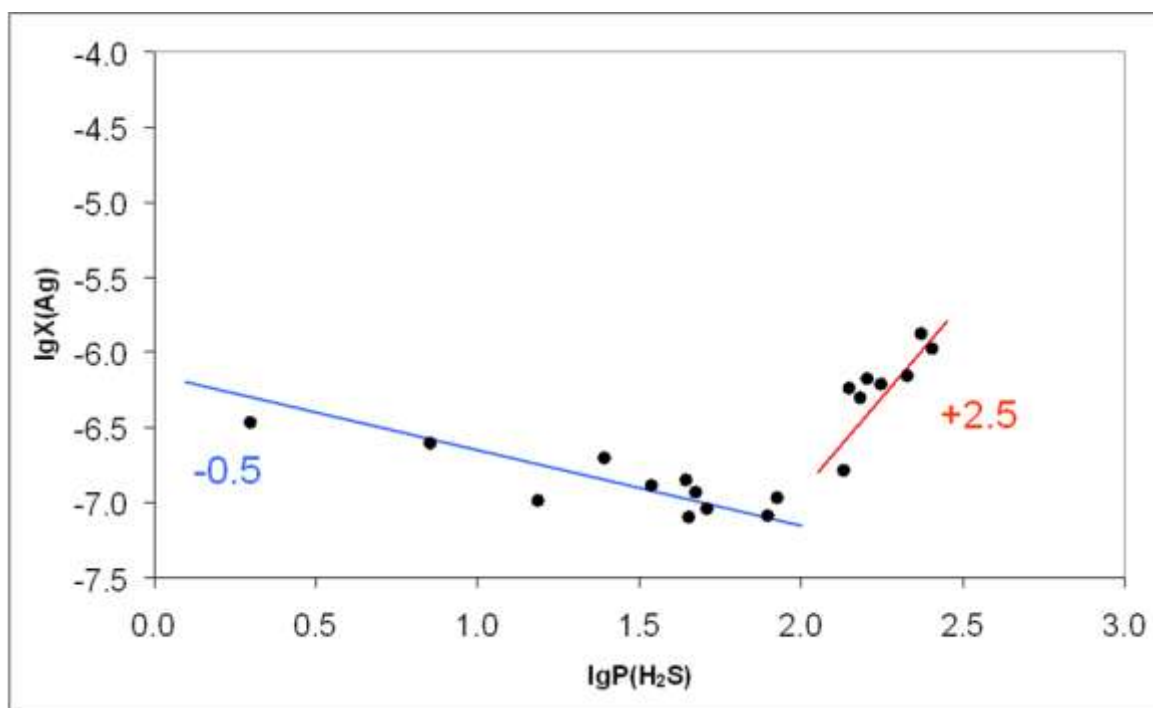
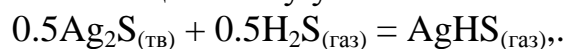


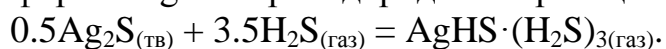
Рис.8. Зависимость мольной доли серебра в газе от давления сероводорода

Область с наклоном -0.5 может быть объяснена только образованием мономерной частицы, на образование которой расходуется 0.5 молекул H_2S . Единственная реакция, отвечающая этому условию:



Расчет по экспериментальным точкам при давлении ниже 100 бар дает значение константы реакции $\lg K_p = -6.16 \pm 0.13$.

В области высоких давлений сероводорода (свыше 100 бар), определение преобладающей формы серебра не столь однозначно. Угол наклона, вычисленный по совокупности экспериментов в этих условиях, составил +2.3, что близко к +2.5. Можно предположить протекание реакции сольватации газовой формы AgHS сероводородом по реакции:



Расчет константы реакции при 300°C дает значение $\lg K_p = -9.01 \pm 0.2$.

Глава 3. Распределение изотопов углерода в гетерогенных флюидах.

3.1. Физико-химическая модель формирования изотопного состава карбонатных травертинов.

При исследовании изотопного состава кальцитов травертиновых отложений источника Тохана-верхний (Приэльбрусье) обнаружены широкие вариации величины $\delta^{13}\text{C}$ от +3.8 до +16.3‰ (PDB). Значения $\delta^{13}\text{C}$ увеличиваются к подножию травертинового купола. Наиболее изотопно-тяжелые карбонаты ($\delta^{13}\text{C}$ до +16.3‰) обнаружены у основания купола и представлены древними травертинами, которые в настоящее время не омываются потоком минеральной воды. Разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ в свежих образцах несколько меньше – от +3.8 до +10‰. Расчеты показывают, что все карбонаты купола Тохана не равновесны спонтанной углекислоте, выделяющейся из источника ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -8‰$).

Для объяснения механизма формирования изотопно-тяжелых травертинов была построена физико-химическая модель образования карбонатов кальция при постепенной дегазации минеральной воды. Характер изменения расчетных величин $\delta^{13}\text{C}$ (от +5.5 до +13‰) хорошо согласуется с тенденцией измеренных значений $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатных образцах. Также наблюдается сходимость расчетных и природных значений рН. Полученные результаты показывают, что изотопный состав крупных травертиновых образований может быть очень неоднородным. Это необходимо учитывать при палеоклиматических и палеогидрогеологических реконструкциях.

3.2. Фракционирование изотопов углерода при формировании Спокойнинского вольфрамитового месторождения

Для определения источника углекислоты в гидротермальной системе Спокойнинского месторождения было проведено определение изотопного состава углерода углекислоты флюидов в кварце. Анализы изотопного состава углерода выполнены в Приморском центре исследования химического состава и стабильных изотопов А.В. Игнатьевым. Углерод на месторождении присутствует практически только в составе флюидных включений. Карбонатные минералы и графит в породах отсутствуют. Многократное преобладание углекислоты над углеводородами делают ее основным носителем углерода во флюидах. Наблюдается четкая тенденция обогащения углерода углекислоты легким изотопом в процессе метасоматического изменения гранитов. Причем, чем глубже метасоматическое преобразование породы, тем сильнее изотопный сдвиг. Так, для апогранитов $\delta^{13}\text{C}$ равно $-9.5 \pm 1‰$ (по сравнению с $-5.6 \pm 1.5‰$ для неизмененных разностей гранитов), а для кварц-мусковитовых грейзенов $-16.5 \pm 1‰$.

Традиционно предлагается несколько механизмов эволюции изотопного состава углерода (Фор, 1989). Все эти механизмы связаны с взаимодействием

углерода разных соединений: отложение или растворение углеродсодержащих минералов, окисление метана и др. Однако, для Спокойнинского месторождения эволюцию изотопного состава углерода флюидов нельзя объяснить ни отложением карбонатов (они отсутствуют), ни окислением метана.

Причиной изотопного сдвига может быть фракционирование изотопов углерода между сосуществующими водной и уголекислотной фазами при гетерогенизации флюида. По данным изучения флюидных включений на Спокойнинском месторождении флюиды содержат до 20-25 мол.% CO_2 и при температуре ниже 340°C находились в двухфазном состоянии (Алехин и др., 1970). В кварц захватывается преимущественно водная фаза, поэтому изотопный состав уголекислоты включений в кварце характеризует только одну (водную) фазу двухфазного флюида. На рис. 9 показаны составы флюидных включений из кварца Спокойнинского месторождения, расположенные на диаграмме $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ согласно температурам гомогенизации (Алехин и др., 1970).

При снижении температуры содержание уголекислоты во включениях уменьшается по линии составов водной фазой. Разделение в пространстве потоков водной и уголекислотной фаз также может приводить к такому эффекту. Для оценки изотопного фракционирования при гетерогенизации было рассчитано два сценария: 1) «закрытая система» – водная и уголекислотная фазы находятся в постоянном изотопном равновесии; 2) «открытая система» - выделяющаяся уголекислотная фаза сразу выводится из равновесия.

Для системы $\text{CO}_2(\text{газ})-\text{H}_2\text{CO}_3(\text{водн.})$ использованы константы фракционирования (Dennis et al., 1974). По составам сосуществующих фаз в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ были проведены балансовые расчеты распределения изотопов углерода (рис. 9).

Результаты расчета «закрытой системы» показали, что по мере выделения уголекислоты в собственную фазу углерод, оставшийся в водной фазе, должен обедняться ^{13}C . Изотопный эффект не превышает 1‰ и слабо зависит от температуры (рис. 9б). Это хорошо согласуется с тем, что в кварцевых жилах не наблюдается изменения изотопного состава углерода, и может объяснить близость $\delta^{13}\text{C}$ жил и неизменных гранитов.

Для «открытой системы» расчеты велись с шагом 5°C , в соответствии с потерей уголекислоты, выделившейся в свободную фазу. Подобный баланс увеличивает изотопный эффект до 8‰ (углерод водной фазы обедняется ^{13}C) при 200°C . На рисунке 9б показан состав водной фазы и состав выделяющейся уголекислоты. Для этой модели принципиальным является не значение константы, но ее знак и динамические параметры разделения фаз. Полученный эффект может объяснить наблюдаемые низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ для метасоматитов.

Проведенные расчеты показывают, что эволюция изотопного состава углерода гетерогенных флюидных систем может происходить без воздействия дополнительных факторов (отложение или растворение

углеродсодержащих минералов, окисление метана и т.п.) только за счет пространственного разделения фаз при гетерогенизации флюида.

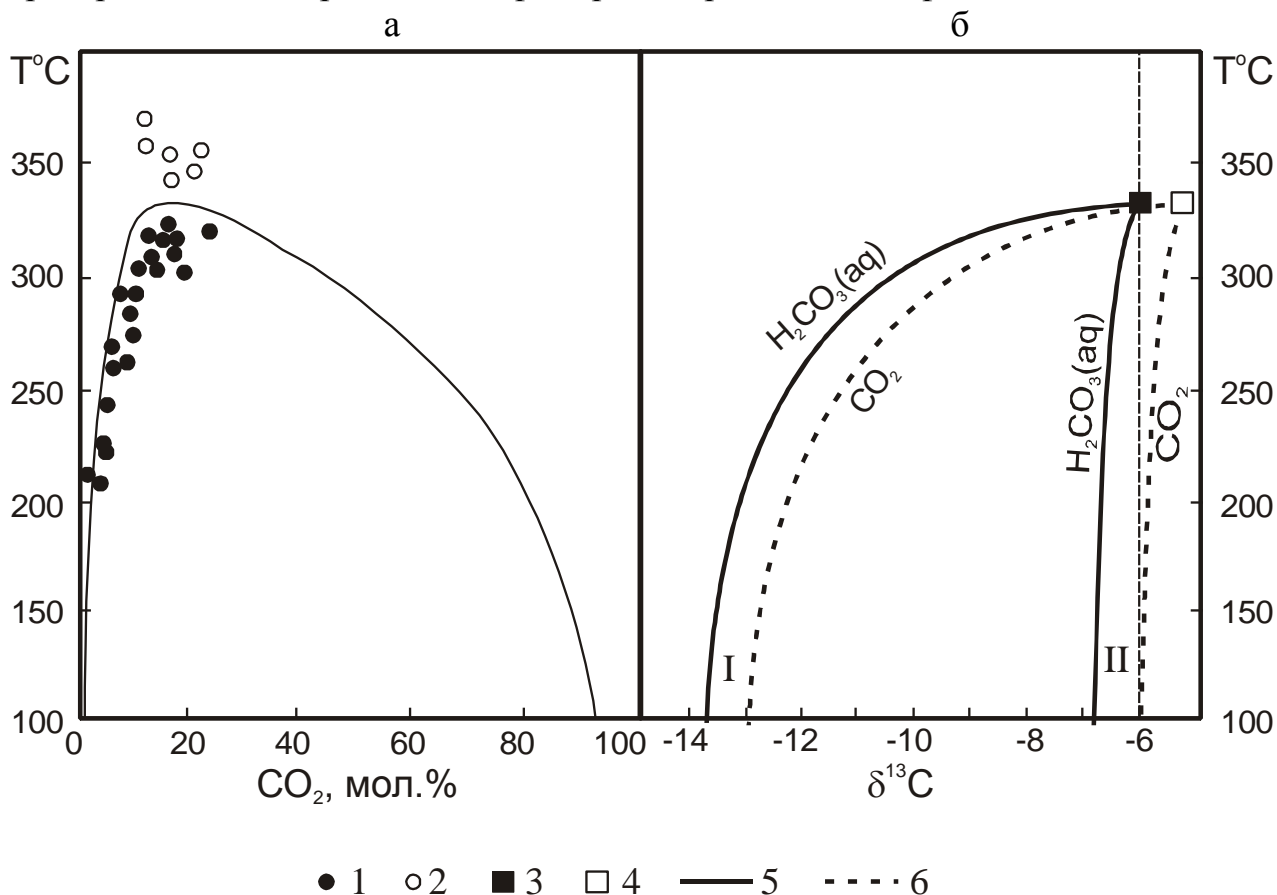


Рис. 9. Диаграмма состояния H_2O-CO_2 при давлении 500 бар (а) и результаты расчетов изотопного фракционирования углерода между водной и углекислотной фазами в условиях открытой (I) и закрытой (II) системы (б).

1 – флюидные включения, гомогенизирующие по критическому типу; 2 – флюидные включения, гомогенизирующие в жидкую фазу; 3–4 – исходные значения $\delta^{13}C$ для водной (3) и углекислотной (4) фаз; 5–6 – изменение изотопного состава углерода водной (5) и углекислотной (6) фаз.

Глава 4. Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка).

Ртутно-сурьмяно-мышьяковое оруденение на Узоне было обнаружено и впервые исследовано С.И. Набоко и С.Ф. Главатских в 1969 г. в центральной части Восточного термального поля (Рудное Поле). Рудное Поле представляет собой выровненную площадку примерно 150×400 м. Вмещающие породы представляют собой песчано-глинистые гравелиты аллювиально-делювиального происхождения. Вторичные изменения пород представлены развитием глинистых минералов преимущественно по стеклу и плагиоклазу и пиритизацией. Результаты проведенной нами термосъемки показали, что температурная зональность имеет более сложное строение, чем предполагалось ранее (Карпов, 1988). Обнаружено нескольких сильно разогретых областей (термоаномалий), в которых температура кипения ($98^\circ C$) достигается уже вблизи поверхности (глубина 10–50 см).

С точки зрения состояния гидротермальных флюидов выделяются три зоны в разрезе Рудного Поля: зона кипения, зона конденсации и холодная зона. Температура зоны кипения выше 98°C (температура кипения чистой воды на высоте Узона) и с ростом глубины изменяется слабо по линии насыщенного пара воды. В этой зоне велика доля в газовой фазе водяного пара. Зона конденсации располагается у поверхности или на флангах термоаномалий. В этой зоне температура быстро снижается до $70\text{--}50^{\circ}\text{C}$, но гидротермы сохраняют двухфазный режим. Термический градиент этой зоны, как правило, $1^{\circ}\text{C}/\text{см}$. Гидротермы в холодных зонах не содержат газовой фазы. Температура таких зон не превышает 50°C .

При полевых описаниях мы выделяли три минералогических горизонта, имеющих четкое пространственное разделение и прослеживающихся от одной точки к другой: аурипигментный, реальгар-аурипигментный и реальгаровый. Кроме зон с минералами мышьяка мы выделяли антимонитовую зону. Пирит является сквозным минералом, встречающимся во всех зонах.

Сопоставление минералогической зональности с распределением температур показало, что все горизонты располагаются в зоне конденсации и положение минералов контролируется температурой (рис. 10). Так, в зоне кипения, когда $T > 98^{\circ}\text{C}$, минералы мышьяка и сурьмы, как правило, не фиксируются. В зоне конденсации широко развиты все минералы, причем наибольшее развитие получают реальгаровый и реальгар-аурипигментные горизонты. Здесь же встречен антимонит. В холодной части реальгар уступает место аурипигменту и исчезает.

Изучение содержаний элементов в разрезах Рудного Поля показало, что аномальные (существенно превышающие фоновые) значения наблюдаются для As, Sb, Hg, Fe и Ge. Прочие определенные нами элементы (Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Ti, V, Mn, Sn, W, Ga, Sc, Zr, Ba) имеют случайное распределение, и их содержания близки к значениям для вмещающих неизмененных пород. Гидротермальное рудоотложение Узона имеет четко выраженную ртутно-сурьяно-мышьяковую специализацию.

Соотношение максимумов содержаний элементов свидетельствует о существовании литохимической зональности, которая характеризует последовательность элементов, отлагающихся на геохимическом барьере (рис. 10). В наиболее высокотемпературных условиях $98\text{--}90^{\circ}\text{C}$ отлагаются ртуть и несколько позже – сурьма. Затем железо ($95\text{--}80^{\circ}$) и мышьяк в виде реальгара ($75\text{--}60^{\circ}$) и реальгар-аурипигментной ассоциации ($60\text{--}50^{\circ}$). Отложение мышьяка в форме аурипигмента происходит при температуре менее 50°C .

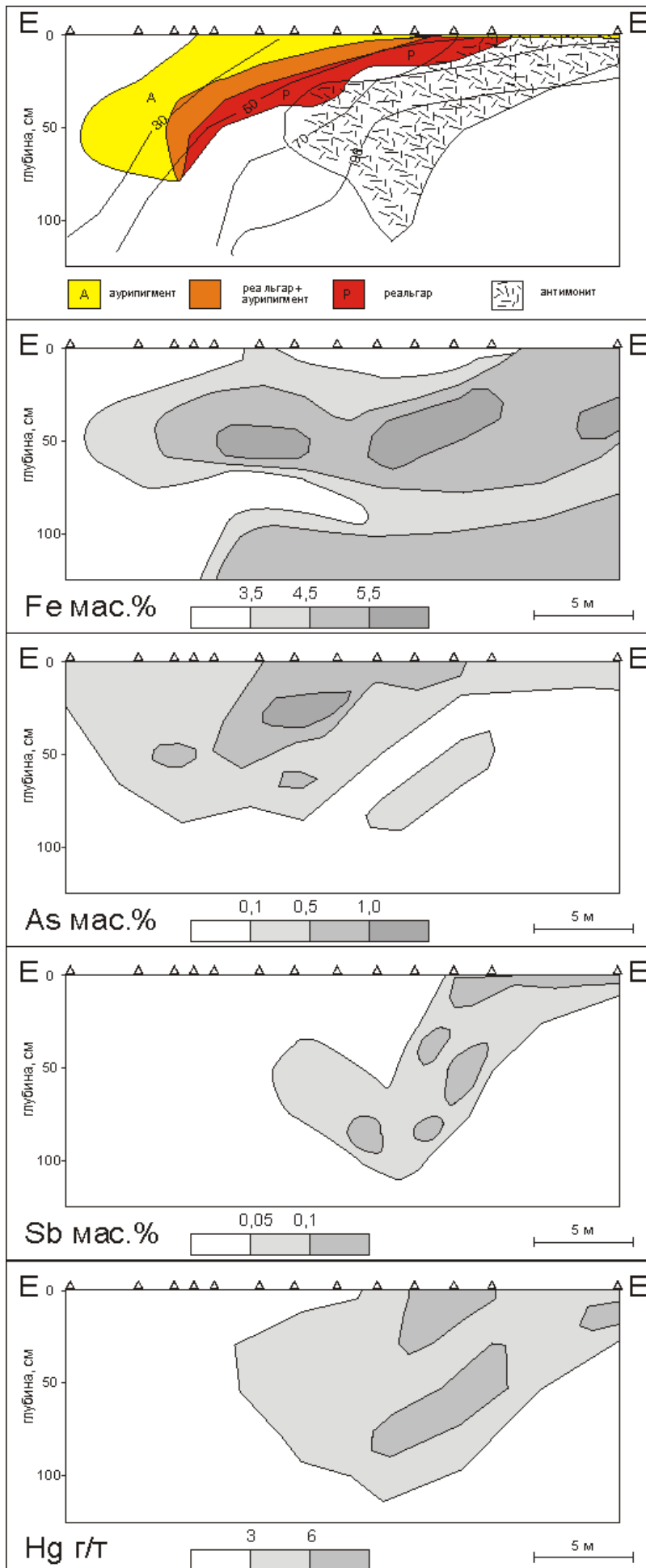


Рис. 10. Содержание рудных компонентов в разрезе Рудного Поля. Δ - точки наблюдений.

Латеральное распределение компонентов показывает, что основная масса сульфидов приурочена к флангам термоаномалий, то есть к тем областям, где зона конденсации имеет большую мощность (рис. 11). На участках термоаномалий рудные горизонты развиты также только в зоне конденсации, а там, где изотерма 98°C проходит близко к поверхности – совсем отсутствуют. Этот результат оказался неожиданным, поскольку ранее считалось, что в наиболее горячих частях Рудного Поля рудная зональность имеет максимальное развитие (Алехин и др., 1987; Карпов, 1988).

Таким образом, рудные горизонты образуют искаженные тороидальные фигуры концентрически расположенные вокруг наиболее горячих участков Рудного Поля (рис. 11).

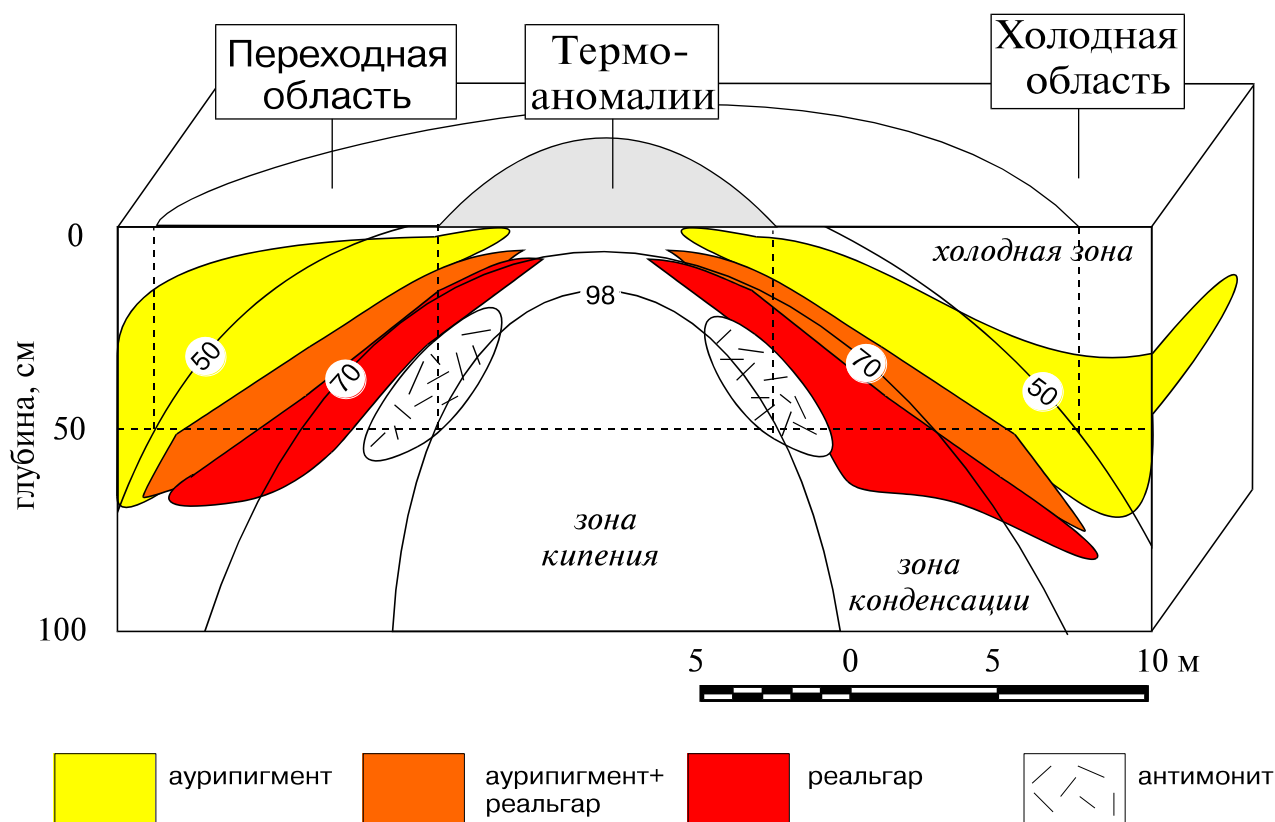


Рис. 11. Схема строения рудного тела.

В литературе предложено несколько основных механизмов образования геохимического барьера на Рудном Поле. Эти гипотезы различаются в отношении главных движущих сил процесса. Необходимо отметить, что они не являются альтернативными, так как геохимический барьер может формироваться под воздействием сразу нескольких факторов.

1. *Модель кипения* (Алехин и др., 1971, 1988). Согласно этой гипотезе основным фактором рудообразования является вскипание гидротерм при уменьшении давления при подъеме раствора к поверхности.

2. *Модель смешения и охлаждения* (Зотов и др., 1977). Глубинные гидротермы, встречаясь с потоком холодных грунтовых вод, резко охлаждаются, что является главным фактором рудоотложения.

3. *Модель окисления* (Павлов, Карпов, 1972; Павлов, 1973, 1976, 1983). Эта модель предполагает поток окислителя – кислорода атмосферы, направленный навстречу глубинным растворам. Взаимодействие этих двух потоков приводит к образованию стационарных градиентов Eh и pH в разрезе рудного Поля и осаждению рудных минералов. Эта модель близка к *модели сульфатредукции* (Карпов и др., 1984; Карпов, 1988), которая предполагает, что в зону рудоотложения сера поступает с глубинным раствором преимущественно в виде сульфат-иона. Главным фактором рудоотложения является деятельность сульфатредуцирующих бактерий, которые восстанавливают сульфат до сероводорода.

Для модели была выбрана 12-компонентная система (H-C-O-N-S-Cl-Na-Si-Fe-As-Sb-Hg), содержащая 11 минералов, газ (13 частиц) и водный раствор (44 иона и комплекса). Для расчета значений g°_T при разных температурах использовалась база термодинамических данных UNITHERM.

Расчеты требуют данных по составам жидкой и газовой фазы и соотношению их дебитов (G/L - объемные соотношения дегазированной жидкости и сухого газа при нормальных условиях). С использованием оригинальной методики мы напрямую измерили соотношение дебитов газа и жидкости. Замеры показали, что величина G/L для флюидов Рудного Поля составляет от 0.01 до 3 при среднем 0.3.

Для того, чтобы провести термодинамические расчеты для концептуальных геологических моделей, необходимо алгоритмизировать их в понятиях программы, по которой этот расчет проводится. Для расчетов равновесий мы использовали программу HCh (автор – Ю.В. Шваров).

Модель кипения. Расчеты показывают, что при подъеме к поверхности кипящих гидротерм в адиабатических условиях, изменение кислотности и концентрации растворенного сероводорода весьма незначительны. При всех рассчитанных условиях растворимость сульфидов As оказалась больше $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а основной формой переноса мышьяка является H_3AsO_3 . Перенос Sb в концентрации 10^{-5} моль/л возможен только в гидротермах с низким газосодержанием ($G/L < 1$) при значениях удельного теплосодержания > 700 кДж/кг. Основной формой переноса Sb является комплекс $Sb(OH)_3^{\circ}$. В других условиях перенос Sb в подрудной зоне подавлен: растворимость антимонита ниже реально наблюдаемых максимальных концентраций. Транспорт ртути происходит преимущественно в виде пара. Расчетные концентрации насыщения мышьяка и ртути к поверхности растут и во всех вариантах расчетов концентрация As и подвижных форм Hg больше 10^{-3} моль/кг(ΣH_2O). Вероятнее всего, глубинные кипящие растворы не насыщены по этим компонентам. Результаты расчета показывают, что процесс кипения не может быть главным в формировании геохимического барьера. Модель кипения описывает перенос рудных компонентов ниже зоны конденсации и

на тех участках, где изотерма 98°C подходит к поверхности и оруденение не наблюдается.

Модель охлаждения со смешением. Процесс рудоотложения в этой модели описывается последовательностью состояний системы, температура и состав которой определялись пропорциями смешения горячего глубинного флюида и холодной грунтовой воды. Результаты расчетов показали, что при разбавлении флюида холодной водой уменьшается объем газовой фазы, и она относительно обогащается CO_2 и H_2S . При охлаждении гетерогенного флюида от 100 до 50°C pH меняется от 6.3 до 5.2, а концентрация растворенных форм сульфидной серы возрастает от 10^{-6} до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Концентрация Sb, равновесная с антимонитом, уменьшается между 100 и 95°C на 2 порядка, и в этом интервале выпадает 99% исходного количества Sb в виде антимонита. Концентрация As уменьшается более плавно, 90% его выпадает в интервале 100–80°C в виде реальгара. При более низких температурах реальгар в расчетах сменяется самородным мышьяком.

Модельная рудная зональность согласуется с наблюдаемой в нижней части разрезов флангов термоаномалий, где узкая зона антимонита, образующегося при 100–95°C, сменяется выше более широкой зоной реальгара – при 95–70°C. Однако, в данной модели не фиксируется образование аурипигмента. Более того, на месте аурипигмента обнаруживается самородный мышьяк, который вообще никогда на Узоне обнаружен не был. Это не соответствует наблюдаемой минералогической зональности. Расчетные концентрации окисленных форм серы также противоречат природным: концентрации тиосульфата, сульфита и полисульфанов всегда малы (менее 10^{-10} моль/кг), что также обусловлено слишком восстановительными условиями в модели. Чтобы модель отвечала природным закономерностям, необходимо добавление окислителя.

Модель окисления. Модель окисления в целом аналогична модели смешения с разбавлением, с той разницей, что в качестве разбавителя выступает не чистая вода, а раствор, содержащий окислитель. В качестве окислителя, как предлагает Г.А. Карпов (Карпов, 1988), принят сульфат. Признание этого соединения в качестве окислителя требует "размораживания" реакций восстановления сульфата, которое может достигаться только в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. В действительности этот процесс не может быть равновесным, но, моделируя достижение термодинамического равновесия, можно определить максимальное его протекание.

Результаты расчетов показывают, что эта модель в целом близка к модели смешения с охлаждением. Принципиальные отличия устанавливаются в изменении pH и парциального давления H_2 с глубиной. При "размораживании" равновесия между сульфидной и сульфатной серой pH раствора уменьшается до 3, а парциальное давление водорода падает на 10 порядков. Из-за низкого $P(\text{H}_2)$, при всех температурах образуется аурипигмент, а реальгар отсутствует. Это не соответствует наблюдаемой минералогической зональности. Сравнение концентраций Sb и As в моделях

смешения и окисления показывает, что они принципиально не отличаются. Из этого следует, что главным фактором рудоотложения в обеих моделях является охлаждение растворов и связанное с этим увеличение $P(\text{H}_2\text{S})$. Процесс окисления влияет на минеральный состав руд, но не выступает как главный фактор рудоотложения на геохимическом барьере.

Концентрации других форм серы в растворе, кроме сульфата и сероводорода, по результатам расчета низкие: тиосульфат и сульфит образуются в количестве 10^{-12} моль/кг, растворенная сера 10^{-6} моль/кг. Элементарная сера нигде не образуется. Это не совпадает с прямыми определениями на Узоне.

Расчеты вариантов модели показали, что предложенные в литературе концептуальные модели неудовлетворительно описывают рудообразование на Узоне прежде всего в области окислительно-восстановительных равновесий и, как следствие, в поведении компонентов, которые этими равновесиями контролируются. Для правильного описания минералогической зональности необходимо ввести в модель механизм добавления окислителя, отвечающий природному процессу.

Полисульфанная модель рудообразования. Практически всегда в пробах газа на Узоне наблюдается выпадение элементарной серы. В экспериментальной работе А.А. Мигдисова (Мигдисов, 1992) был обнаружен существенный перенос элементарной серы в газообразном сероводороде в форме полисульфана H_2S_n . Результаты анализа конденсатов спонтанных газов источников Узона показали, в них содержится до 1 об.% элементарной серы.

Предложена следующая модель рудоотложения: кипящие гидротермы переносят в газовой фазе существенные концентрации элементарной серы. При конденсации этих гидротерм сероводород переходит в раствор, что приводит к увеличению окислительно-восстановительного потенциала. При растворении полисульфана выпадает элементарная сера. В зоне кипения процессы описываются моделью кипения. В зоне конденсации - моделью охлаждения без смешения с холодной водой. Предложенная концептуальная модель позволяет объяснить рудоотложение за счет саморазвития системы у поверхности за счет только одного фактора – охлаждения.

Результаты расчетов модели для состава с наиболее характерными параметрами для Узона – газосодержанием $G/L=0.3$ и исходным теплосодержанием 1000 кДж/кг приведены на рис. 12–13.

Пока в ходе кипения парциальные давления сероводорода и полисульфана малы, среди частиц серы в растворе преобладают тиосульфат и сульфит в концентрациях 10^{-5} и $3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг соответственно. В ходе конденсации увеличение парциальных давлений сероводорода и полисульфана приводит к изменению концентраций тиосульфата. В начале конденсации насыщения по коллоидной сере не достигается и из раствора осаждается реальгар. В этой части результаты расчетов практически совпадают с моделью, где избыток серы не задавался. В то же время равновесия между газообразными полисульфаном и сероводородом с водным

раствором формируют концентрации тиосульфата и сульфита, близкие к обнаруживаемым на Узоне при этих температурах. При температуре 50–60°C в расчетах раствор достигает насыщения по коллоидной сере. При близких температурах в растворах Узона фиксируются максимальные концентрации элементарной серы. Вероятнее всего, они могут быть связаны с образованием коллоидной серы.

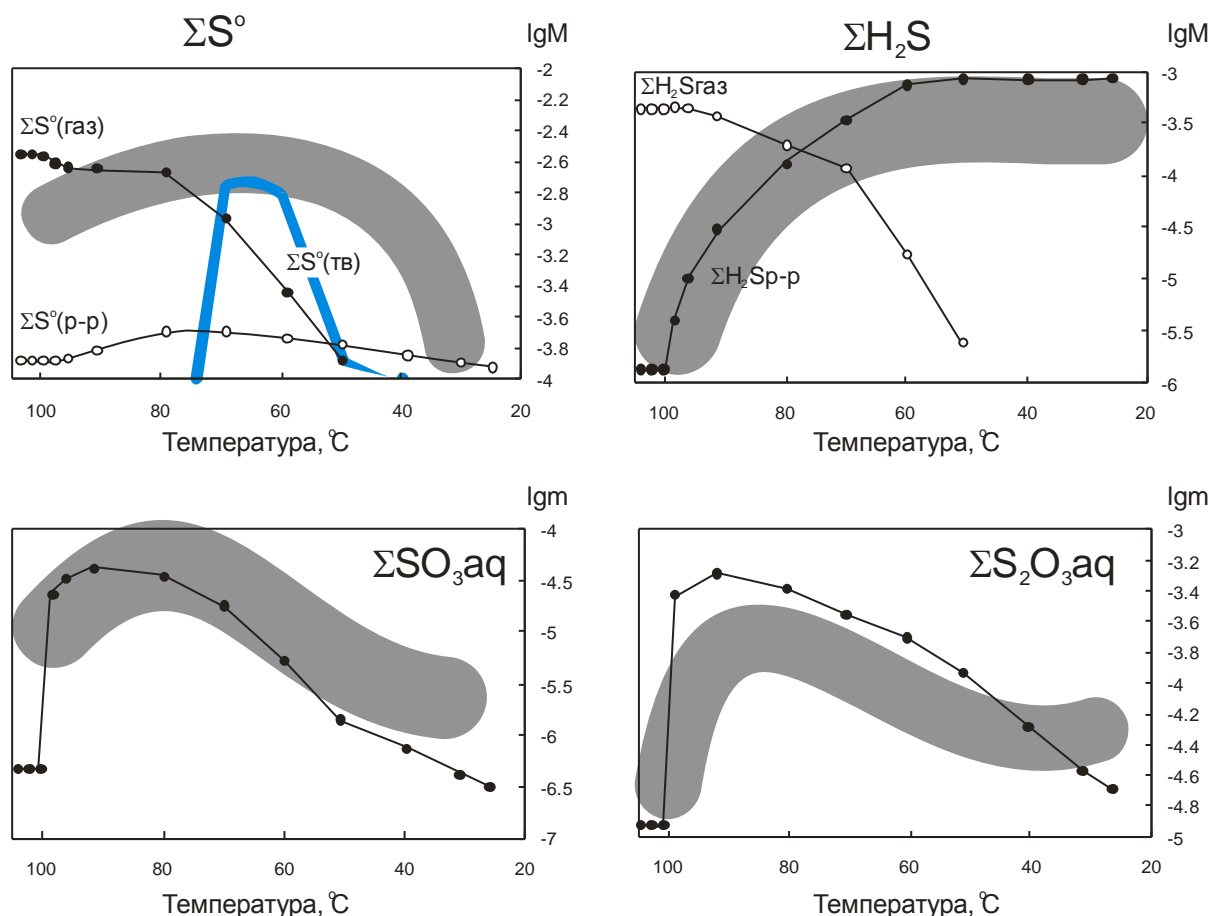


Рис. 12. Результаты расчетов полисульфатной модели: концентрации форм серы. Серые области – вариации природных значений.

Поведение рудных компонентов в модели, учитывающей равновесия форм серы, отличается от предыдущих моделей для компонентов, которые меняют степень окисления в ходе процесса (As, Fe, Hg). Результаты расчетов для сурьмы, поскольку ее растворимость контролируется только активностью сероводорода и pH, не изменились. По расчетам основное количество Sb выпадает в виде антимонита в самом начале конденсации и при более низких температурах транспорт этого компонента подавлен. Основные формы сурьмы в растворе: в зоне кипения преобладает гидроксокомплекс $Sb(OH)_3^0$, при низких температурах существенный вклад (до 30%) вносят сульфидные комплексы: $HSb_2S_4^-$ и $H_2Sb_2S_4^0$. Расчетные концентрации сурьмы в растворе в целом близки к наблюдаемым в растворах Узона.

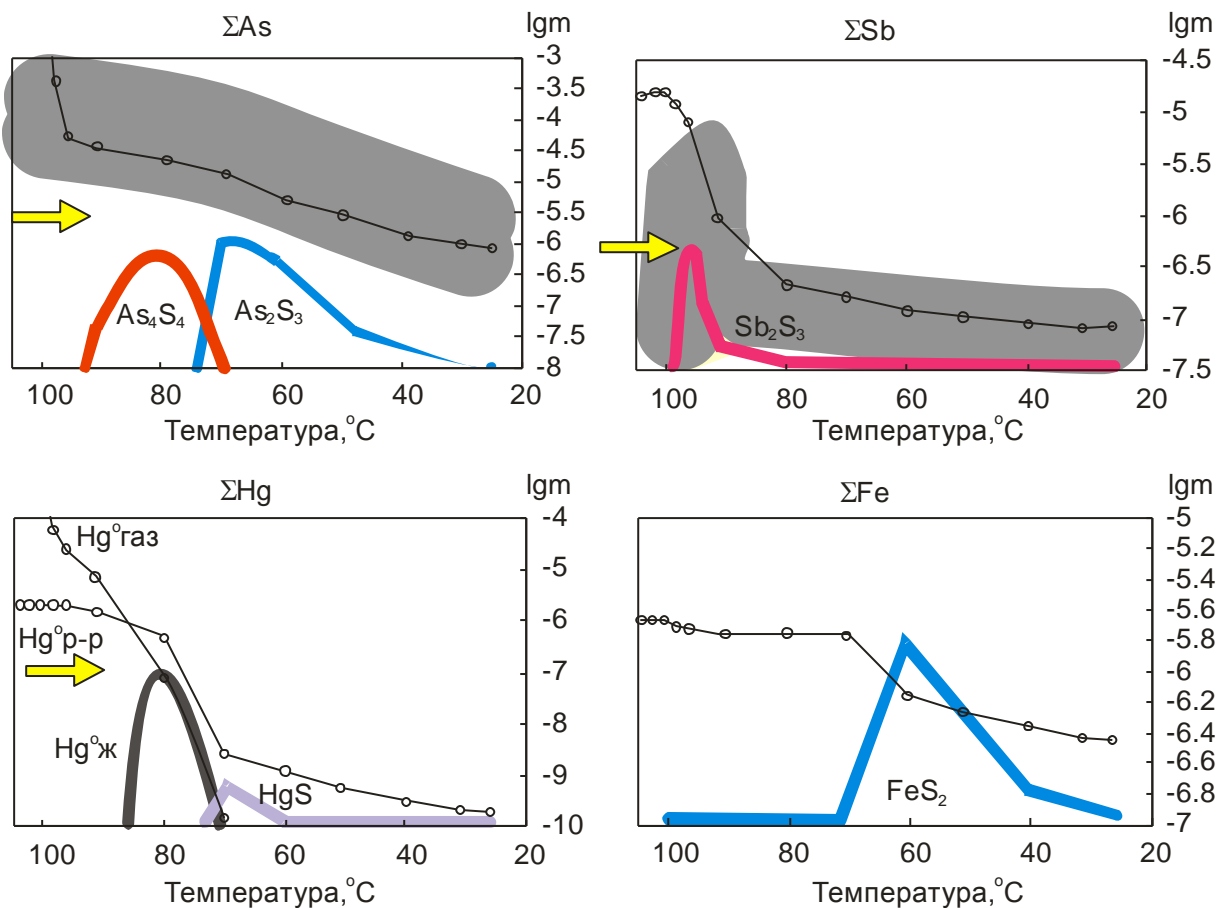


Рис. 13. Результаты расчетов полисульфатной модели: концентрации рудных компонентов и отложение минералов. Серые области – вариации природных значений.

Мышьяк переносится в глубинных растворах в форме $\text{As}(\text{OH})_3^0$. Устойчивой фазой является реальгар, и его растворимость показывает, что глубинные растворы не насыщены по минералам мышьяка. Мышьяк начинает выпадать из раствора при температуре 70–80°C в виде реальгара, и в этой части результаты аналогичны модели смешения с окислением. При температуре 75°C в расчете совместно с реальгаром начинает выпадать аурипигмент. При снижении температуры до 60°C, когда раствор насыщается по элементарной сере, становится возможным выпадение аурипигмента совместно с коллоидной серой.

Модель, включающая газообразные полисульфаты, хорошо объясняет основные особенности рудообразования на Узоне в рамках единого процесса. Кипящие двухфазные гидротермы могут эффективно переносить рудные компоненты. Единственным фактором, образующим геохимический барьер, является охлаждение вблизи поверхности, причем преимущественно за счет теплопроводности водонасыщенных пород.

Глава 5. Термодинамическая модель формирования рудных тел вольфрамитового жильно-грейзенового месторождения Акчатау.

Грейзеновое молибден-вольфрамовое месторождение Акчатау расположено в Центральном Казахстане в северной части Джунгаро-Балхашской геосинклинали. Оруденение пространственно и генетически

связано с познепермским Акчатауским гранитным плутоном, имеющим форму лополита, вытянутого в широтном направлении на 28 км, при ширине 12–16 км и мощности в центральной части до 8 км. Месторождение Акчатау локализовано в купольной части массива, обнажающейся на площади 5 x 4 км. На месторождении насчитывается около 250 жильно-грейзеновых тел, которые по совокупности признаков объединены в две группы: мусковитовую и кварцевую. Рудные тела этих групп различаются геолого-структурным положением, размерами, принципиальным строением метасоматических колонок, составом жильного выполнения, мощностями жил и околожильных метасоматитов, соотношением ферберитового и гюбнеритового миналов в вольфрамитах (Коротаев, 1994; Коротаев и др., 1994).

Рудно-метасоматические тела кварцевой группы контролируются протяженными крутопадающими трещинами субмеридионального простирания и представляют собой крутопадающие зоны грейзенов с кварцевыми жилами в осевой части. В литературе они обычно называются "рудными жилами". Их протяженность по простиранию достигает 2–3 км, по падению 500 м, мощность увеличивается вверх по разрезу от 2–3 до 50 м. Рудные тела обладают хорошо выраженной горизонтальной и вертикальной зональностью типа "языка пламени" (Боголепов и др., 1971).

Большой объем геологических и геохимических данных, в том числе и многочисленных геохимических индикаторов (изотопный состав O, H, C, благородных газов, исследование флюидных включений, РЗЭ и др.), позволил реконструировать физико-химические условия формирования и выявить основные факторы, управлявшие процессом метасоматоза и рудообразования на месторождении. На основе построенной геохимической модели при помощи программного комплекса HCh (автор Ю.В. Шваров) проведены физико-химические расчеты реконструкции состава грейзенизирующего раствора, охлаждения, кипения, взаимодействия с гранитами, конденсации газовой фазы, смешения флюидов.

Для расчетов была выбрана 20-компонентная мультисистема: Al, C, Ca, Cl, F, Fe, H, K, Mg, Mn, N, Na, O, S, Si, Sn, W, Zn, Cu, Pb. В этой системе учтена возможность образования 80 фаз постоянного состава, вольфрамитового твердого раствора, газового и водного растворов. В газовом растворе учтено образование 12 частиц (H_2O , CO_2 , CO, CH_4 , H_2 , O_2 , H_2S , S_2 , SO_2 , HF, HCl, N_2), в водном растворе – 135 частиц. Расчеты проводились при помощи программного комплекса HCh (автор Ю.В. Шваров) (Shvarov, Bastrakov, 1999). Термодинамические характеристики компонентов взяты из базы данных UNITERM, входящей в этот комплекс. Коэффициенты активности частиц водного раствора рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля в 3-м приближении. Для высокоминерализованных растворов этот расчет приводит к ошибкам, однако, мы не имели возможности использовать другие методы в исследуемой области параметров. В погрешность расчетов входят не только неточность в расчете коэффициента активности, но и погрешность исходных термодинамических данных. Последнее, вероятно,

более критично для результатов термодинамического моделирования. Специальных исследований по проверке точности расчетов не проводилось, поэтому результаты моделирования верифицировались по природным данным.

Моделирование состава грейзенизирующего раствора в условиях порододоминирующего режима. При взаимодействии гранита с водным раствором с соотношением П/В=10 в расчетах устойчива ассоциация минералов: кварц, микроклин, флогопит, мусковит с небольшим количеством магнетита, пирротина, флюорита. При температуре 450°C и давлении 1000 бар насыщение по вольфраму при кларковом содержании вольфрама в породе не происходит. Преобладающей формой вольфрама является гидровольфраматный комплекс натрия $\text{NaHWO}_4^{\circ}(\text{aq})$, фторидные комплексы имеют подчиненное значение. Насыщение по вольфраму наблюдается только при соотношении П/В больше 30. Результаты расчетов показали низкую растворимость касситерита в этих условиях, что связано с окислительно-восстановительными условиями, которые контролируются соотношением валентных форм железа в граните.

Расчет охлаждения грейзенизирующего флюида при флюидодоминирующем режиме. Результаты расчетов модели охлаждения флюида показали, что при охлаждении от 450 до 400°C из раствора выпадают кварц, биотит, микроклин, мусковит, флюорит и пирит. При дальнейшем понижении температуры микроклин и биотит исчезают, появляется вольфрамит. В расчете получен железистый вольфрамит (48–62% ферберитового минала), причем железистость увеличивается при снижении температуры, что хорошо согласуется с составом вольфрамита из жил мусковитовой группы. Максимальное количество вольфрамита образуется при 390°C, ниже 270°C вольфрамит не отлагается. Выпадение халькопирита, галенита и сфалерита в расчете происходит при температуре ниже 250°C, что отвечает заключительным сульфидным стадиям рудного процесса. Эта модель хорошо воспроизводит формирование маломощных рудных тел мусковитовой группы: сложный минеральный состав жильного выполнения и соотношение ферберитового и гюбнеритового миналов в вольфрамите.

Расчет кипения гидротермального флюида. При кипении температура и давление являются зависимыми параметрами. Поскольку расчеты проводились для изобаро-изотермической системы, необходимо строго определить температуру и давление для каждого шага. В расчетах температура снижалась с шагом 5°C от 450 до 340°C, давление рассчитывалось по значениям постоянной энтальпии системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$, интерполированным по уравнению: $\lg(P, \text{бар}) = -3760.7/T + 8.2055$

Для кипения важным динамическим параметром является характер движения газовой и жидкой фаз. Здесь возможны два варианта: совместная фильтрация – газлифт, и случай, когда газовая фаза обгоняет жидкость – барботаж. Результаты расчетов моделей с различным режимом фильтрации газовой и жидкой фазы показали, что оба варианта имеют общие закономерности. В начале кипения, когда газовой фазы в системе мало,

результаты расчета близки к модели охлаждения. Из раствора выпадают кварц, микроклин, мусковит, биотит и флюорит (рис. 14). Этот парагенезис соответствует пегматоидным стяжениям, которые встречаются в нижних частях крупных рудных тел.

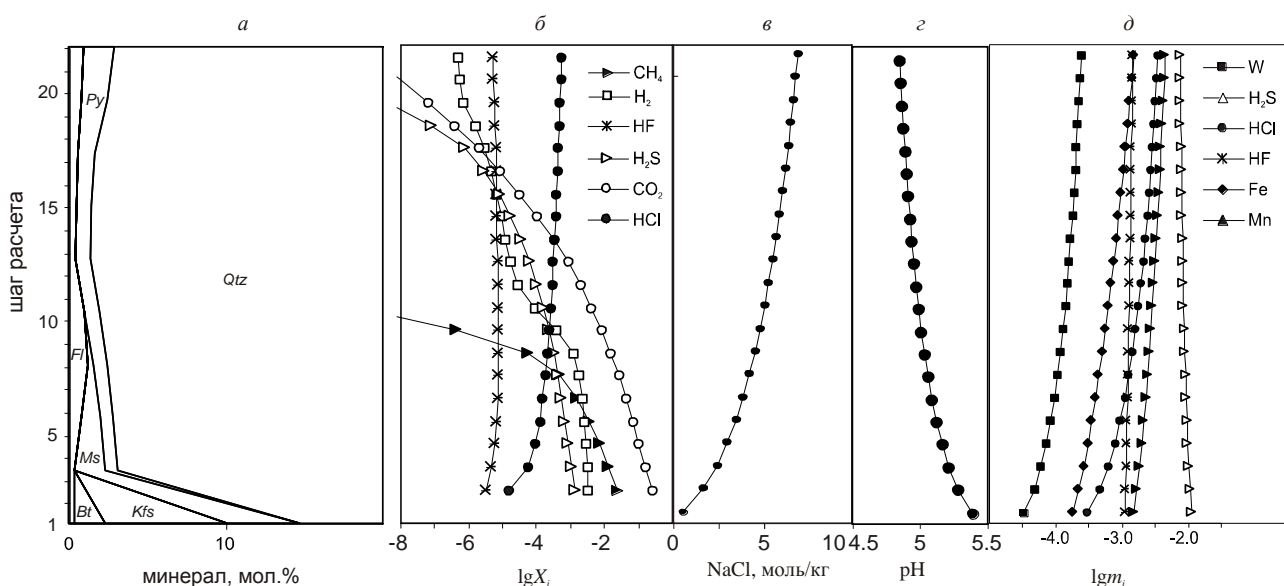


Рис. 14. Результаты расчета задачи кипения в варианте разделения фаз. Жильные минералы (а), изменение состава газовой фазы (б) и жидкой (в–д) фазы на каждом шаге кипения.

При дальнейшем снижении температуры и давления кипение приводит к увеличению солёности раствора, из него выпадают кварц, флюорит, пирит, в небольших количествах мусковит. Свойства раствора меняются, он становится неравновесным с гранитом. Из расчетов следует, что кипение хлоридного раствора при температуре выше критической для чистой воды имеет другие закономерности, чем кипение при более низких температурах. Коэффициент распределения HCl и HF между газовой и жидкой фазой в этих условиях приводят к преимущественному накоплению этих компонентов в жидкой фазе. В результате раствор становится более кислым. Эти закономерности наблюдаются как для случая совместной фильтрации жидкой и газовой фаз, так и при разделении фаз, но во втором случае проходит более интенсивно. С ростом степени кипения вверх по восстанию рудного тела увеличивается солёность и кислотность жидкой фазы. Преобладающей формой вольфрама в растворе является $\text{NaHWO}_4^0(\text{aq})$. При увеличении концентрации в растворе натрия, насыщения по вольфраму не происходит, и содержание вольфрама в растворе растёт вверх по разрезу рудного тела к области максимального кипения.

В трещинной зоне при кипении из высокоминерализованного раствора выпадают кварц, пирит, очень незначительно – мусковит. Это соответствует составу жил выполнения крупных рудных тел.

Взаимодействие флюида с породой. Расчет модели взаимодействия кипящего раствора с вмещающими породами показали, что при

взаимодействии жидкости с гранитом формируются метасоматиты грейзеновых парагенезисов. Результаты расчетов разных стадий кипения для системы с разделением фаз показаны на рис. 15. На начальных стадиях кипения образуется парагенезис: кварц, мусковит, пирит и флюорит. Вольфрамит не отлагается. Эта часть модели хорошо воспроизводит строение подрудного пояса. При средних степенях образуются те же минералы, но в этих условиях образуется вольфрамит, что сопоставимо с рудным поясом.

При максимальных степенях кипения раствора среди метасоматических минералов становится устойчивым топаз. Это соответствует верхней части рудного пояса. При кипении происходит концентрирование раствора и отложение вольфрамита в узкой зоне метасоматитов, что благоприятно для возникновения промышленного оруденения. Дальнейшая фильтрация раствора приводит к разрастанию метасоматических зон, при этом

образуется широкая зона кварцевого грейзена, в котором сосредоточено основное количество вольфрамита.

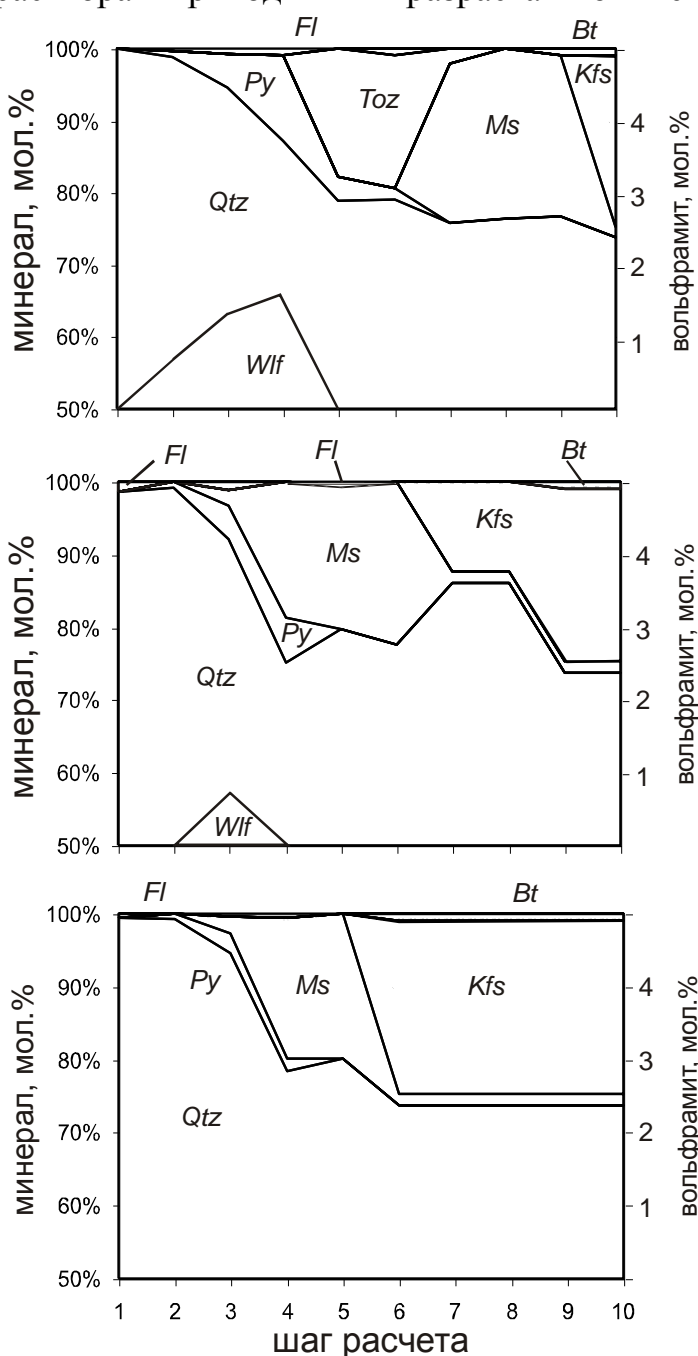


Рис. 15. Результаты расчета задачи взаимодействия высококонцентрированного раствора с вмещающими гранитами на начальной (а), средней (б) и завершающей (с) стадиях кипения.

Модель конденсации. Парогазовая фаза не вызывает метасоматических изменений при взаимодействии с породой из-за низкой растворимости минералов. Но результаты расчетов модели конденсации показали, что при понижении температуры взаимодействие с породой провоцирует формирование жидкой фазы, которая является метасоматизирующим агентом. В целом реакция парогазовой фазы с породой может быть представлена схемой: газ+гранит=жидкость+грейзен. На начальных стадиях конденсации газа жидкая фаза при взаимодействии с гранитом формирует топаз-кварцевые метасоматиты. Результаты расчета этой модели хорошо согласуются со строением надрудного пояса. Отсутствие переноса вольфрама в газовой фазе позволяет объяснить резкую смену рудного пояса надрудным.

Смешение флюидов. Для объяснения образования вольфрамита в жилах выполнения были рассчитаны варианты взаимодействия высококонцентрированных рудоносных растворов с менее минерализованными водами. Рассчитаны два варианта процесса: разбавление конденсатом газовой фазы и экзогенным раствором, уравновешенным с гранитом при температуре 300°C. Во всех случаях смешение с менее минерализованным раствором приводит к отложению вольфрамита за счет реакции:



При незначительном разбавлении образуется марганцовистый вольфрамит (до 15% FeWO_4), при более сильном – железистый (70–80% FeWO_4). Промежуточные вольфрамиты в данной модели не образуются. Это хорошо согласуется с составом вольфрамита из жил, где на марганцовистый вольфрамит нарастает оторочка железистого, мощность которой растет вверх по разрезу.

Для выявления причин рудной специализации месторождения Акчатау нами был включен в модель тяжелые металлы (Zn, Cu, Pb) и олово. Результаты расчетов показали, что в модели А цинк, медь и свинец эффективно извлекаются из гранитов и их концентрации в рудоносном флюиде достигают 0.0*n* моль/кг, что превосходит концентрацию вольфрама ($n \cdot 10^{-4}$ моль/кг). Сульфиды этих металлов выпадают в модели охлаждения при температурах ниже 250°C. Особенности геохимического барьера приводят к вольфрамовой специализации руд. Из-за окислительной обстановки в системе на стадии мобилизации рудных компонентов олово присутствует в валентности IV и малоподвижно. Концентрации олова в растворе не превышают 10^{-8} моль/кг.

Результаты расчетов показывают, что для месторождения Акчатау кипение не является фактором отложения вольфрамита. Вместе с тем этот процесс подготавливает грейзенизирующий флюид, увеличивает его рудоносность и делает возможным метасоматические преобразования. Таким образом, кипение и разделение фаз является важным фактором формирования месторождения, способствующим отложению богатых вольфрамовых руд. Формирование высокоминерализованных растворов при

кипении и разделении фаз, вероятно, является обычным процессом для многих гидротермальных месторождений. Как показали результаты данного исследования, эти растворы могут эффективно переносить рудные компоненты. Но далеко не всегда кипение может рассматриваться как фактор рудоотложения, связь его с формированием месторождения более сложная и может быть решена только путем количественного термодинамического моделирования.

Глава 6. Распределение бора между газовой и жидкой фазами в современных гидротермальных источниках Камчатки

В ходе шести полевых сезонов нам удалось опробовать практически все основные гидротермальные системы Камчатки, которые включают в себя источники с температурой около 100°C . Исследовались термальные поля Мутновской геотермальной системы: Донное поле (в кратере Мутновского вулкана), Северо-Мутновские источники, Дачные источники. В кальдере Узон исследовалось Восточное термальное поле. Опробовались источники Долины Гейзеров. В районе озера Карымского были изучены источники Академии Наук и гидротермы у истока реки Карымская. В центральной части Камчатки опробовались Верхне-Апапельские источники.

Для отбора проб конденсатов спонтанных газов была разработана и изготовлена специальная установка из нержавеющей стали, а затем полипропилена, в которой были установлены отражатели брызг и дефлегматор с сеткой для отсекаания мелких капель (рис. 16).

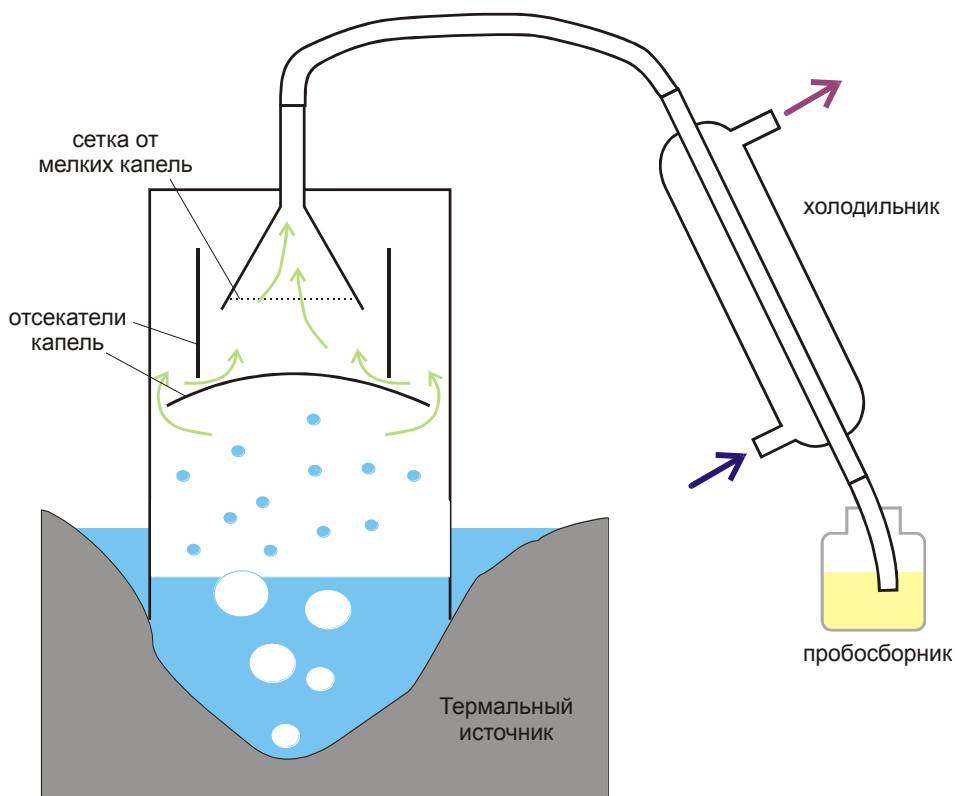


Рис. 16. Схема отбора проб конденсата.

Метод отбора проб показывает хорошую воспроизводимость. Для ее определения были отобраны последовательно по 2 пробы из одного источника. Содержание бора в них различается не более чем на 10% при том, что между пробами из разных источников оно различается на порядки. При отборе пробы из кипящего источника она может быть загрязнена каплями раствора. Для оценки возможного загрязнения были проведены эксперименты в лаборатории и на природных источниках. Возможное загрязнение конденсата составило не более 0.1%.

Для отбора проб из эксплуатационных скважин Мутновской геотермальной станции использовался стандартный сепаратор Division Downer производства Century Resources. Опробование производилось в разных режимах, которые различались степенью открытия вентиля на патрубке.

Мутновская геотермальная система. Интенсивная фумарольная деятельность сосредоточена, главным образом, в Северо-Восточном кратере и Активной воронке. В первом постоянно действуют три группы парогазовых выходов: это Верхнее фумарольное поле с температурами фумарол более 300°C и две относительно обособленные группы на Донном фумарольном поле с температурами выходов до 150°C. Под Донным полем в озерных отложениях кратерного озера заключен ограниченный по площади «микробассейн» грунтовых вод с поровой циркуляцией, питающийся за счет ледников и снежников и дренируемый р. Вулканной (Вакин и др., 1976). Существование этого бассейна отразилось на характере деятельности Донного термального поля. Слабые парогазовые струи оказались задавлены, а более мощные охлаждены грунтовыми водами.

На Донном поле отбирались пробы из источников диаметром не более 50 см, неглубоких, с небольшим количеством воды, как правило бессточных. Температура воды в источниках менялась от 90 до 100°C. Особенностью этих источников является высокая кислотность с рН в пределах от -0.6 до +1.9. Отрицательные значения рН соответствуют концентрированным растворам серной кислоты, которая накапливается в результате окисления сероводорода и сернистого газа и испарения воды. В конденсатах при отборе, как правило, выпадают хлопья коллоидной серы. Вода источника содержит много взвеси серы и глинистых частиц, поэтому приходилось производить горячее фильтрование на месте. Конденсат отбирался также из небольших парогазовых выходов. Крупные фумаролы и грязевые котлы не могли быть опробованы таким методом.

Северо-Мутновские источники, расположенные на северо-западном склоне Мутновского вулкана, представляют собой аргиллизированное поле с большим количеством термальных источников и паровых струй. Температура изучаемых нами источников варьировала от 93 до 99°C, они имеют рН в пределах от 3 до 5.

Дачные источники находятся в 9 км севернее Мутновского вулкана. Они представляют собой скорее парогазовые струи, чем источники горячих вод, но расположенные ниже, частично залиты грунтовыми водами, и поэтому,

наряду с парогазовыми струями и кипящими котлами, здесь появляются горячие ключи, теплые озера и термальные болота. Термопроявления разбросаны по крутым склонам и прослеживаются широкой полосой на протяжении более километра, при этом выделяется несколько групп источников и паровых струй. Самая мощная – Активная группа – располагается у подножия купола в округлой котловине с крутыми стенками высотой до 30 м. Термопроявления в виде паровых струй, кипящих котлов и горячих источников наблюдаются на стенках котловины и на ее дне. Насчитывается более 100 крупных и мелких парогазовых струй. Среди Активной группы изучению подвергались несколько небольших котелков. Они имеют высокие температуры 95.9–99.6°C и широкий интервал pH – от 1.49 до 5.16, что может быть связано с окислением сероводорода.

Остальные группы термопроявлений Дачного месторождения (Утиная, Медвежья и др.) разбросаны на выровненных, частично заболоченных участках (Вакин и др., 1976). Для исследования выбирались источники с максимальной температурой – 92.2–99.8°C, чтобы содержание пара в газовой фазе было максимальным. Вода источников имеет широкий диапазон значений pH от слабокислых до близнеитральных. Часть из них находится в заболоченной области и вода в них может быть разбавлена грунтовыми водами.

Помимо термальных источников были отобраны пробы из двух эксплуатационных скважин Мутновской геотермальной станции. Скважина М-5э эксплуатировалась в рабочем режиме, скважина 055 была открыта на выброс в атмосферу.

Для расчета коэффициентов распределения бора в скважинах производился учет загрязнения конденсата каплями жидкой фазы по концентрации Na. После оценки истинных концентраций были определены коэффициенты распределения бора между газом и жидкостью, которые хорошо согласуются с термодинамическим расчетом по нашим данным (рис. 17). Это свидетельствует о том, что равновесие между паром и жидкостью соответствует температуре в сепараторе.

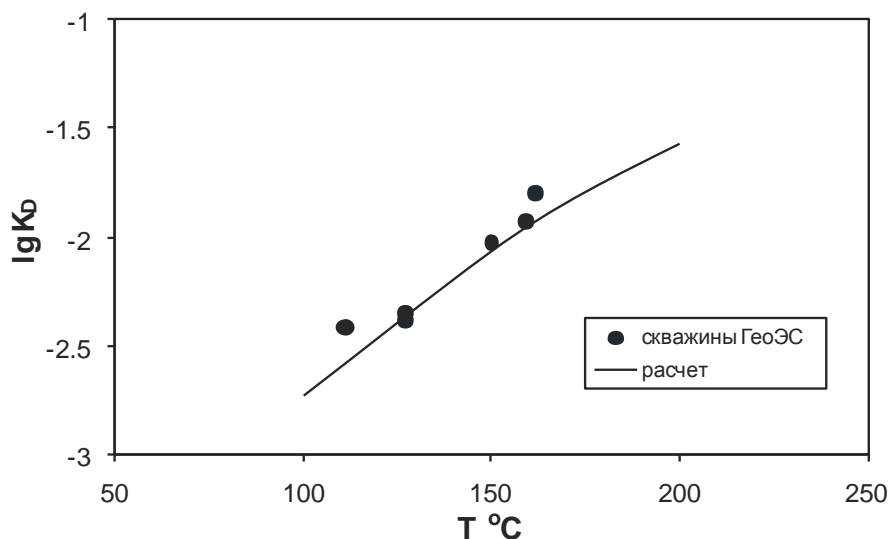


Рис. 17. Сопоставление коэффициентов распределения борной кислоты между жидкостью и паром в скважинах Мутновской ГеоЭС (точки) с термодинамическим расчетом (линия).

Конденсаты из фумарол Донного поля содержат до 2.2 мг/л бора (рис. 18). Конденсат из побочной струи большой фумаролы содержит 1.7 мг/л бора. В двух источниках и паровой струе концентрации бора существенно ниже и составляет 0.24 и 0.18 мг/л, соответственно. В растворах термальных источников концентрации бора варьируют в пределах 8.3–149 мг/л. В конденсатах Северо-Мутновских источников содержания бора изменяются в пределах 0.04–3.4 мг/л, а водная фаза значительно обеднена бором по сравнению с водами Донного поля и мало контрастна (0.04–0.08 мг/л).

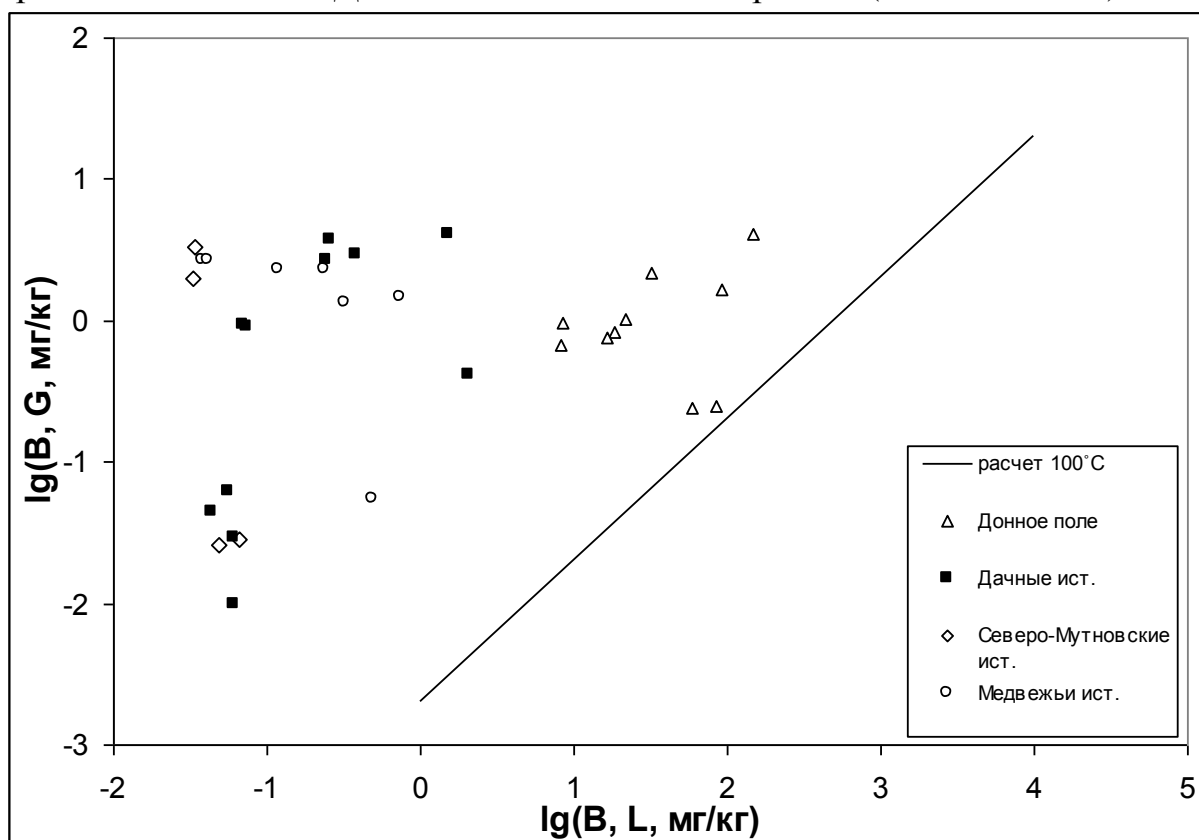


Рис. 18. Распределение бора между жидкостью (L) и паром (G) в Мутновских геотермальных системах.

Для Дачных источников характерны другие концентрации бора в конденсате 0.06–4.10 мг/л, причем наблюдаются источники с низким содержанием бора 0.06–0.94 мг/л и с повышенным – 2.3–4.1 мг/л. В растворах источников концентрации бора находится в пределах от 0.04 до 2.1 мг/л. Медвежья и Утинная группы характеризуются небольшими вариациями содержаний бора в конденсатах – 0.04–0.74 мг/л и более контрастными для воды – 0.06–2.9 мг/л.

Узон-Гейзерная геотермальная система. Были опробованы источники Восточного термального поля, которое территориально делится на 3 участка. На первом и третьем участке разгружаются преимущественно сульфатно-хлоридные, сульфатные воды, тогда как для второго поля характерны хлоридно-натровые. Они имеют общую минерализацию около 3.5 г/л и содержат максимальные концентрации рудных элементов, в нем четко наблюдается корреляция содержания Cl и рудных компонентов – Hg,

Sb, As. По современным представлениям этот первичный раствор формируется в толще отложений II узонского озера (пемзовые туфы) на глубинах 200–300 м при температурах около 250°C, где предполагается существование значительного термоартезианского бассейна (Карпов, 1988). В спонтанном газе источников преобладает CO₂ с примесью сероводорода (до 1.5 об. %), водорода.

Конденсаты, отобранные из источников, расположенных на первом участке Восточного термального поля, содержат до 0.50 мг/л бора (рис. 19).

В растворах термальных источников концентрации бора варьируют в пределах 0.07–68 мг/л. Конденсаты и растворы со второго участка имеют более широкий интервал значений – от 0.04 до 4.4 мг/л бора и от 1 до 120 мг/л бора. На третьем участке было отобрано всего 5 проб конденсатов, сопряженных с пробами гидротермального раствора, которые имеют также очень контрастное распределение от 0.04 до 2.94 в конденсатах и от 0.28 до 22 мг/л бора в растворах. Полученные результаты тяготеют к экспериментальной зависимости и, хотя не лежат на прямой, можно считать, что они достигают равновесия. Такой достаточно широкий разброс точек, несомненно, объясняется сложным строением термального поля (Карпов, 1986; Бычков, 1995), это также можно наблюдать и по другим элементам. Например, отложение аурипигмента и реальгара наблюдаются только на втором участке, что говорит о разных условиях в пределах Восточного термального поля.

Гидротермальная система Долины Гейзеров. Гидротермальная система долины реки Гейзерной уникальна и известна высокой концентрацией гейзеров на небольшой площади вблизи слияния с р. Шумной, вытекающей из кальдеры Узон. Воды Долины Гейзеров преимущественно относят к хлоридно-натровому типу. Растворы кипящих источников и гейзеров содержат рудные элементы, например, ртуть, но собственных минералов ртути здесь пока не обнаружено (Карпов, 1988).

Конденсаты, отобранные нами из источников Долины Гейзеров, имеют ограниченные изменения состава – от 0.04 до 0.76 мг/л бора, что не характерно ни для одной другой исследованной нами системы (рис. 19). Термальные растворы также сильно не меняются 4.4–19 мг/л бора, не смотря на значительные расстояния между точками отбора.

По данным, полученным при изучении распределения бора между жидкостью и газом для гидротерм Долины Гейзеров, видно, что точки тяготеют к экспериментальной зависимости. Это позволяет считать распределение бора между жидкостью и паром близким к равновесному.

Верхне-Анапельские источники располагаются в Центральной камчатке, на ручье Анапель, правом притоке реки Анавгай. Здесь разгружаются хлоридно-сульфатные натриевые, мышьяковистые, кремнистые, борные, углекислые воды. В этих источниках наблюдается современное отложение сульфидов ртути. Термальные воды проходят через породы, ранее переработанные и содержащие рудные концентрации Hg, Sb и

Аи. Содержание бора в воде однородно и составляет 12–15 мг/л, так же как и содержание в конденсате, которое составляет около 0.01 мг/л бора (рис. 19).

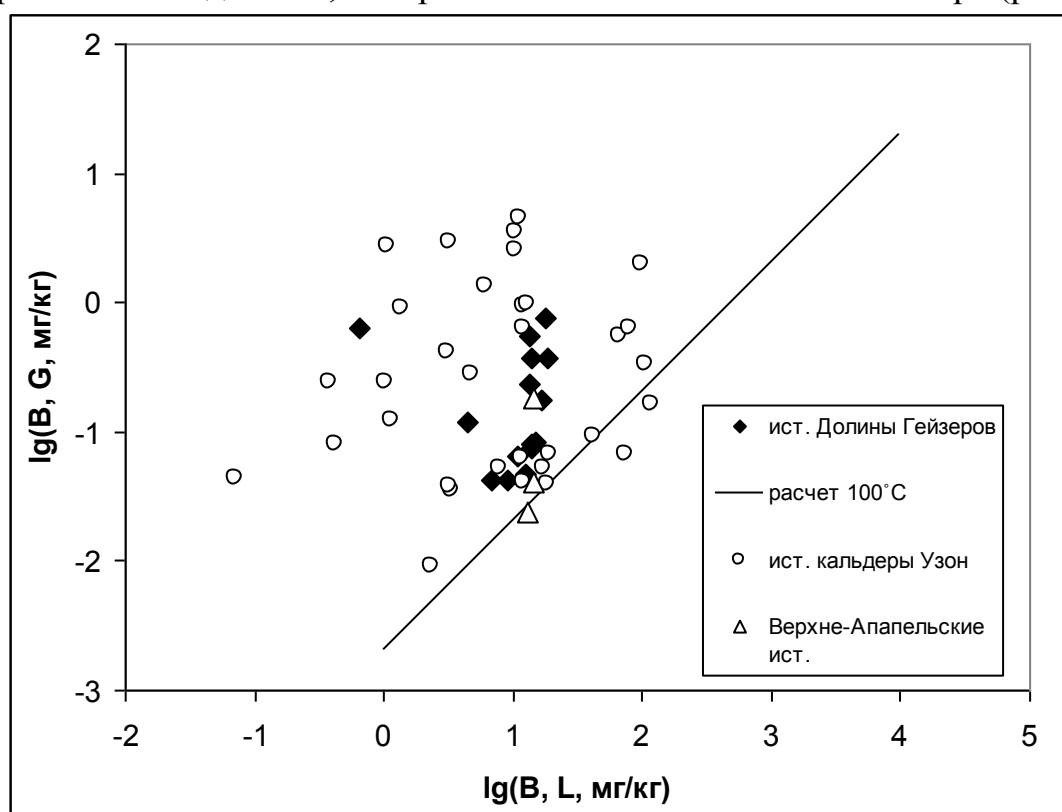


Рис. 19. Распределение бора между жидкостью (L) и паром (G) в источниках кальдеры Узон, Долины Гейзеров и Верхне-Апапельских.

Гидротермальная система кальдеры Академии Наук.

Гидрологический, гидрохимический и тепловой режим озера Карымское вследствие извержения 1996 г. претерпел катастрофические изменения. На берегах озера активизировались существовавшие ранее термальные источники и появились новые мощные выходы горячих вод в истоках р. Карымская.

Опубликованные разными авторами анализы воды и свободного газа источников Академии Наук показывают, что по комплексу признаков они близки к водам, типичным для высокотемпературных гидротермальных систем. Это углекисло-азотные хлоридно-натриевые воды с относительно низкой (~1.5 г/л) общей минерализацией. Все без исключения анализы свободного газа источников Академии Наук обнаруживают высокое содержание кислорода, что является признаком подмешивания насыщенных кислородом воздуха холодных поверхностных вод.

По химическому составу воды восходящих источников углекислые $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Cl}$ / Mg-Na-Ca , с минерализацией до 2.8 г/л и pH 6–7. В повышенных концентрациях в них содержатся растворенный CO_2 (~1г/л), SiO_2 , B, F, Li. В составе спонтанных газов доминирует CO_2 , ~90% (Карпов и др., 2008).

Термальных воды характеризуются большим разбросом содержаний бора – от 0.05 до 10.36 мг/л. Для конденсатов, отобранных на источниках

Академии Наук, также наблюдается широкий диапазон концентраций бора – от 0.01 до 10.40 мг/л бора (рис. 20).

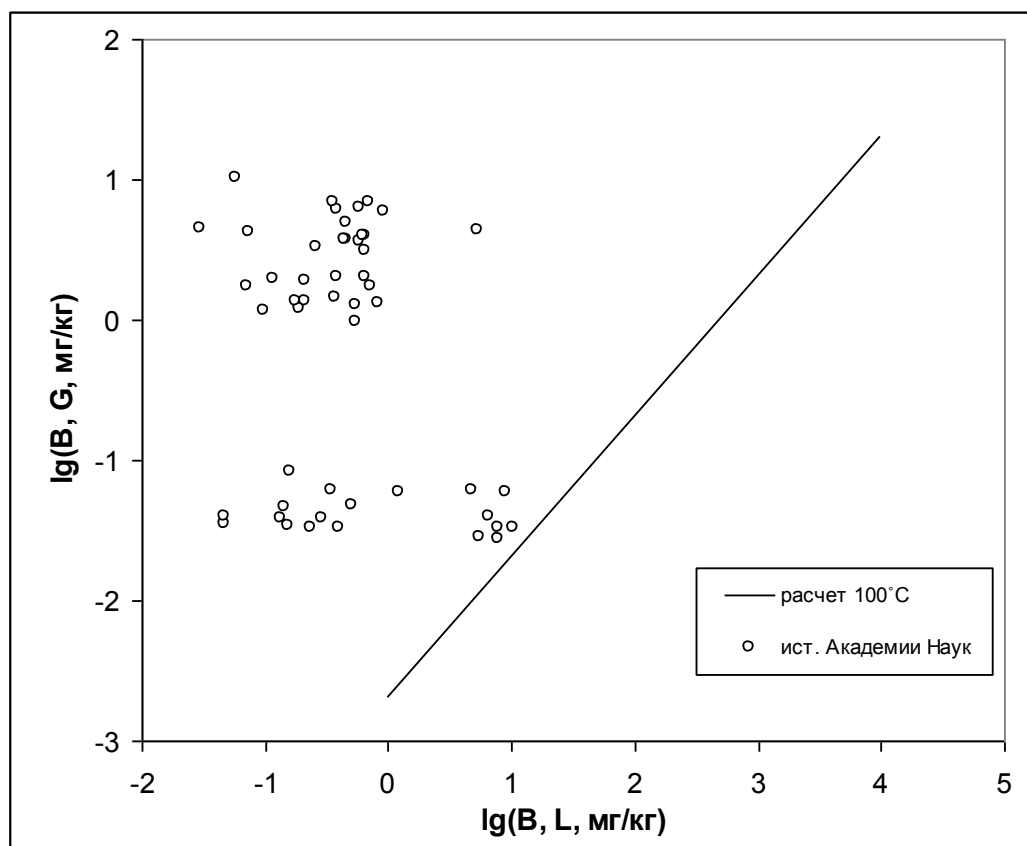


Рис. 20. Распределение бора между газовой и жидкой фазой в источниках Академии наук.

Статистический анализ показал, что распределение бора в конденсатах характеризуется логнормальным законом с двумя максимумами, соответствующими концентрациям 3 мг/л и 0.05 мг/л. Конденсаты с малыми содержаниями бора находятся ближе к теоретическому распределению (рис. 13), а с высокими – оказались в стороне и сильно выше экспериментальной зависимости. Для последних коэффициент распределения бора стал в пользу газовой фазы, что не удалось достигнуть экспериментально. Загрязнение конденсатов каплями раствора незначительно и не меняет полученных значений констант распределения бора между газом и жидкостью.

Характер распределения бора между термальным раствором и газовой фазой различных гидротермальных систем сильно различается. Для скважин Мутновской ГеоЭС распределение бора соответствует теоретической зависимости. Такие же закономерности наблюдаются для источников Донного поля Мутновского вулкана, Долины Гейзеров, Кальдеры Узон и Верхне-Апапельских источников. Для термальных источников Академии Наук, Дачных, Медвежьих и отчасти источников Кальдеры Узон концентрация бора в конденсате на порядки превышает равновесную при температуре кипения воды.

Это может быть связано с двумя причинами: наличие неизвестных легколетучих форм переноса бора или отсутствием равновесия между жидкостью и газом. Поскольку в конденсатах с высоким содержанием бора не обнаружены другие компоненты в сопоставимых с бором концентрациях, мы полагаем, что первая причина пока не доказана. Бор образует много летучих соединений: гидриды, фториды, хлориды, органические эфиры борной кислоты и борорганические соединения. Все эти вещества легко гидролизуются, поэтому трудно предположить их преобладание в водяном пару. Диагностика новых летучих форм бора в природных газах требует специальных методов исследования.

Нам кажется, что более убедительная причина высоких значений коэффициентов распределения бора – отсутствие равновесия между парогазовой фазой и грунтовыми водами на поверхности. Хотя в большинстве термальных источников мы можем наблюдать барботаж газа через раствор ("кипящие источники"), из глубины поступает только парогазовая струя. У поверхности она взаимодействует с грунтовыми и поверхностными водами. При этом происходит конденсация пара или испарение грунтовых вод в зависимости от энтальпии (теплосодержания) парогазовой смеси.

Если к поверхности поднимается двухфазная смесь гидротермального раствора с паром, то коэффициенты распределения бора будут близки к равновесным. Если же к поверхности поступает сухой пар, температура которого выше, чем равновесная с жидкой водой при данном давлении, то мы наблюдаем аномальные коэффициенты распределения. Такие особенности газовой фазы характерны для пародоминирующих систем.

Эксперименты над термальными источниками показали, что при взаимодействии перегретого водяного пара с грунтовой водой не происходит равновесного обмена компонентами. При этом, чем больше перегрет пар, тем дальше от равновесия уходит система. Коэффициент распределения показывает степень неравновесности и является функцией энтальпии парогазовой фазы.

Формирование перегретого или сухого пара происходит при кипении глубинного раствора в пласте при высокой температуре и давлении. Если такой пар поднимается к поверхности, не испытывая потери тепла, его температура снижается только за счет адиабатического расширения и на поверхности превышает 100°C. Такие паровые струи известны на Дачных, Северо-Мутновских источниках и на источниках Академии Наук.

По всей видимости, конденсат газовой фазы, полученный из этих струй и спонтанных газов окружающих источников, соответствует равновесию газ-жидкость в условиях пласта. Зная содержание бора в глубинной термальной воде и концентрацию в конденсате, можно оценить температуру кипения в пласте по экспериментальным данным. Мы предположили, что глубинный гидротермальный раствор для Северо-Мутновских и Дачных источников одинаковый и соответствует вскрытому скважинами. Тогда для Северо-Мутновских источников получена оценка 310°C, для Дачных – 260°C, эти

температуры хорошо совпадают со значениями, рассчитанными по газовым геотермометрам (Таран и др., 1986). Для Донного поля можно провести такую же оценку исходя из предположения о едином источнике глубинного флюида (Таран и др., 1991). Тогда температура кипения глубинного флюида Донного поля составляет 244°C.

Для гидротермальной системы кальдеры Узон оценку состава глубинного флюида можно сделать по растворам, вскрытым скважинами. Расчетные температуры составляют 250, 160 и 290°C для I, II и III участков Восточного термального поля соответственно. Эти температуры также близки к оценкам, полученным по газовым равновесиям (Кошемчук, 1993).

Наиболее высокая температура получена для гидротерм источников Академии Наук – 320°C, где оценка состава глубинного флюида сделана по составу раствора гейзера Новый. Это может быть последствием активизации гидротермальной системы после извержения 1996 года.

Коэффициент распределения бора между газовой и жидкой фазами в термальных источниках может служить геохимическим показателем теплосодержания паровой фазы, но для его использования необходимы дальнейшие исследования. Конденсаты из перегретых паровых струй являются важными индикаторами процессов, происходящих в недрах гидротермальных систем. Повышенные концентрации в них других элементов соответствуют кипению при высоких температурах и давлениях.

Кроме бора пробы воды и конденсатов были проанализированы на некоторые другие элементы методом ICP-MS в лаборатории экспериментальной геохимии МГУ. По результатам этих анализов были рассчитаны кажущиеся коэффициенты распределения элементов между газовой и жидкой фазой (K_D^*). Кажущийся коэффициент распределения – это отношение содержания элемента в конденсате и растворе из источника без учета поправки на загрязнение пробы каплями раствора. Он рассчитывается по формуле:

$$K_D^* = C_i(\text{конденсат}) / C_i(\text{раствор})$$

Для того, чтобы кажущиеся коэффициенты распределения пересчитать на истинные значения коэффициента распределения между газом и жидкостью, необходимо вычесть поправку на загрязнение каплями. Однако сейчас не очевидно, по какому элементу можно такую поправку рассчитать. Для большинства компонентов (Mg, Ca, Sr, REE) $K_D^* < 0.01$, что соответствует загрязнению пробы каплями раствора. В некоторых пробах группа элементов (B, As, Zn, Cd, Sb, Pb) имеет $K_D^* > 1$, то есть газовая фаза ими обогащена, а элементы Na, K, Cu, Al показывают $K_D^* > 0.1$. Для As, Sb, Zn, Cu, Cd повышенный коэффициент распределения газ-жидкость обнаружен для источников Академии Наук. Гидротермы Мутновского вулкана имеют иной набор "аномальных" элементов – Zn, Cd, Sb, а As преимущественно распределен в жидкую фазу.

Полученные концентрации элементов в газовой фазе не описываются равновесным распределением. Выводы, сделанные для бора, могут объяснить поведение других элементов. Результаты статистического анализа

корреляции содержания компонентов в конденсатах (рис. 21) показали, что выделяются три группы элементов: первая группа – это элементы-гидролизаты, вторая включает в себя щелочные металлы, бор и мышьяк и третья – Cu, Pb, Zn Sb и W.

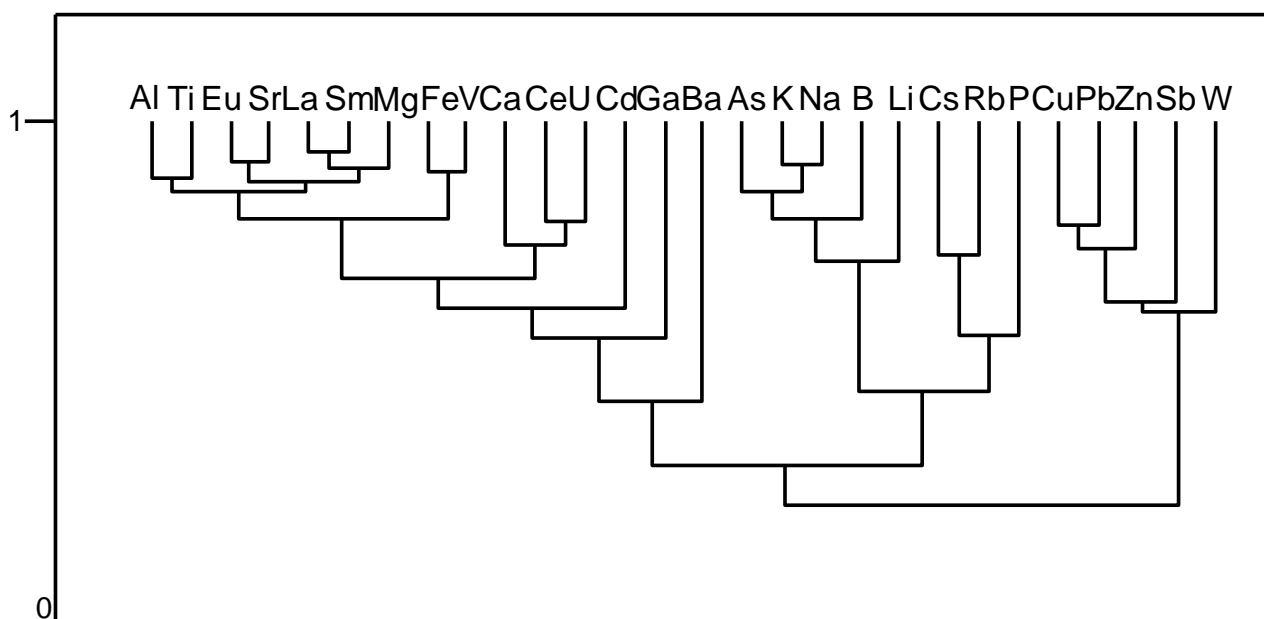


Рис. 21. Корреляционная дендрограмма концентрации элементов в конденсатах спонтанных газов.

Заключение

1. Экспериментальные данные по растворимости минералов в газовой фазе показали, что водяной пар и сероводород в условиях гидротермального процесса могут быть важной транспортной средой, сопоставимой по масштабам переноса с плотными водными растворами. Формы переноса элементов в газовой фазе весьма различны и представлены простыми молекулами (As_4O_6 , Sb_4O_6), продуктами взаимодействия с растворителем ($CuOH$, $HAsS_2$, $AgHS$) и сложными комплексными соединениями ($Ag_2S(H_2S)_3$). Растворимость минералов в газовой фазе определяется особенностями химических связей и резко различна: для Zn и Pb не выявлены формы переноса в газовой фазе. Перенос компонентов в газовой фазе приводит к разделению элементов и может объяснить рудную специализацию гидротермальных месторождений.

2. Выявлено фракционирование изотопов углерода углекислоты флюида из флюидных включений в кварце для вольфрамитовых месторождений Спокойнинского и Акчатау. Для Спокойнинского месторождения наблюдается обогащение легким изотопом при увеличении степени метасоматического преобразования пород. Для апогранитов $\delta^{13}C$ равно -9.5 ± 1 ‰ (по сравнению с -5.6 ± 1.5 ‰ для неизмененных разностей гранитов), для кварц-мусковитовых грейзенов -16.5 ± 1 ‰. Предложена изотопно-химическая модель фракционирования изотопов углерода флюида,

которая может объяснить наблюдаемые факты изотопным истощением в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при гетерогенизации и разделении фаз. В случае совместного транспорта газовой и жидкой фаз изотопный состав углерода существенно не меняется. Изотопный состав углерода угольной кислоты флюида может служить геохимическим индикатором режима гетерофазной фильтрации для грейзеновых месторождений. Данная модель позволила объяснить фракционирование изотопов углерода при формировании травертинового купола Тохана.

3. На основе количественной термодинамической модели современной гидротермальной системы в кальдере Узон выявлены факторы рудообразования. Конденсация и охлаждение гетерофазных флюидов объясняет формирование полного рудного разреза как следствие саморазвития системы в условиях охлаждения с поверхности. Кипение может выступать как фактор, увеличивающий транспортные возможности флюида.

4. Построена количественная термодинамическая модель формирования вольфрамитового месторождения Акчатау. Причиной образования рудно-метасоматических тел является одновременное воздействие двух факторов: гидродинамического сосредоточения рассеянных потоков растворов в трещинных зонах и изменения физико-химических условий, приводящих к кипению и смещению равновесия между раствором и минералам вмещающих пород. Главный механизм отложения вольфрамита для жил кварцевой группы – взаимодействие высокоминерализованного раствора с гранитом. Кипение является фактором предварительного концентрирования вольфрама и способствует возникновению богатого оруденения.

5. Впервые исследовано распределение компонентов между газом и жидкостью для современных гидротермальных систем Камчатки. Показано, что даже в условиях низкотемпературного гидротермального процесса в газовой фазе переносится значительное количество труднолетучих компонентов, зачастую сопоставимое с жидкой фазой. Содержание элементов в газовой фазе можно использовать для оценки состава глубинного флюида и температуры отделения газовой фазы.

Список работ по теме диссертации

1. **Бычков А.Ю.**, Гричук Д.В. Термодинамическая модель сурьмяно-мышьякового рудообразования в кальдере Узон. *Геохимия*, (4):527–527, 1991.
2. Migdisov A.A., **Bychkov A.Yu.** The behaviour of metals and sulphur during the formation of hydrothermal mercury-antimony-arsenic mineralization, uzon caldera, kamchatka, russia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84(1-2):153–171, 1998.
3. Матвеева С.С., **Бычков А.Ю.** Фракционирование изотопов углерода флюидов при формировании Спокойнинского вольфрамитового месторождения. *Доклады Российской Академии Наук*, 381(3):403–403, 2001.

4. Pokrovski G.S., Zakirov I.V., Roux J., Testemale D., Hazemann J.L., **Bychkov A.Yu.**, Golikova G.V. Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500 degrees C: Implications for as transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19):3453–3480, 2002.
5. **Bychkov A.Yu.** Experimental study of silver transport in gaseous hydrogen sulfide at 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10):A736, 2005.
6. Nikolaeva I.Y. , **Bychkov A.Yu.** Experimental study of boron transport in vapor phase to 200°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10):A740, 2005.
7. **Бычков А.Ю.**, Зуйков В.В. Растворимость вольфрамовой кислоты и формы переноса вольфрама в хлоридно-натровых растворах при температуре 25°C. *Доклады Российской Академии Наук*, 400(1):69–71, 2005.
8. Димитрова О.В., Моченова Н.Н., **Бычков А.Ю.**, Киселева И.А., Огородова Л.П. Синтез и термодинамическое моделирование в многокомпонентных боратных системах. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (6):24–28, 2006.
9. **Бычков А.Ю.**, Киквадзе О.Е., Лаврушин В.Ю., Кулешов В.Н. Физико-химическая модель формирования изотопного состава карбонатных травертинов источника Тохана (Приэльбрусье, Северный Кавказ). *Геохимия*, (3):269–281, 2007.
10. Николаева И.Ю., **А.Ю. Бычков**. Распределение бора между газовой и жидкой фазами гидротерм Мутновского вулкана (Камчатка). *Вестник Камчатской региональной ассоциации "Учебно-научный центр". Серия: Науки о Земле*, (10):34–43, 2007.
11. **Бычков А.Ю.**, Матвеева С.С. Термодинамическая модель формирования рудных тел вольфрамитового жильно-грейзенового месторождения Акчатау. *Геохимия*, (9):934–954, 2008.
12. Карпов Г.А., Лупикина Е.Г., Николаева А.Г., **Бычков А.Ю.**, Лапицкий С.А., Николаева И.Ю. Динамика изменения гидрогеохимических характеристик, теплового режима и биоценозов пресных и термальных вод бассейна озера Карымское после катастрофического подводного извержения 1996 г. в кальдере Академии Наук (Камчатка). *Вулканонология и сейсмология*, (5):3–21, 2008.
13. Урусов В.С., Шванская Л.В., **Бычков А.Ю.**, Мохов А.В., Лабутова Е.А. Микроструктурные исследования гейзеритов Камчатки. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, (5):19–26, 2008.
14. Урусов В.С., Самойлович М.И., Сергеева Н.С., Белянин А.Ф., Шванская Л.В., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., **Бычков А.Ю.**, Ахмедова С.А., Клещева С.М. Образование биокомпозитов на основе природных гейзеритов и синтетических опалов. *Доклады Российской Академии Наук*, 423(6):841–845, 2008.

15. Урусов В.С., Шванская Л.В., **Бычков А.Ю.**, Мохов А.В., Лабутова Е.А. Микроструктуры отложений кремнезема из термальных источников Камчатки. *Доклады Российской Академии Наук*, 418(2):262–266, 2008.
16. **А.Ю. Бычков.** *Геохимическая модель современного рудообразования в кальдере Узон (Камчатка)*. ГЕОС Москва, 2009
17. Суцевская Т.М., **Бычков А.Ю.** Физико-химические механизмы отложения касситерита и вольфрамита в гидротермальной системе, связанной с гранитами (термодинамическое моделирование). *Геохимия*, (12):1330–1338, 2010.
18. Буданцева Н.А., **Бычков А.Ю.**, Чижова Ю.Н., Васильчук Ю.К. Распределение $\delta^{18}\text{O}$ и δD в гидротермальных водах Камчатки. *Вестник Моск. ун-та. Сер. 5. География*, (3):67–71, 2011.
19. Киреева Т.А., **Бычков А.Ю.** Новый метод диагностики конденсационных вод нефтегазовых месторождений Западной Сибири. *Геология нефти и газа*, (2):103–108, 2011.
20. Некрасов С.Ю., **Бычков А.Ю.** Экспериментальное исследование переноса галлия и алюминия в газо-паровой фазе при 200°C. *Геохимия*, (1):96–100, 2011.
21. **Bychkov A.Yu.**, Nekrasov S.Yu., Nikolaeva I.Yu., Matveeva S.S. Gallium oxide solubility in vapor and indicators of heterogeneous fluid filtration. *Mineralogical Magazine*, 75(3):607, 2011.
22. Popova J.A., **Bychkov A.Yu.**, Nekrasov S.Yu, Sushevskaja T.M. REE behavior during the formation of Sn-W deposits. *Mineralogical Magazine*, 75 (3): 1660, 2011.
23. Sushchevskaya T.M., **Bychkov A.Ju.**, Ignatiev A.V., Matveeva S.S., Popova J.A., Prisyagina N.I., Velivetskaya T.A. W-Sn ores of the Svetloye deposit: Mode of formation from isotope, fluid inclusion and modeling studies. *Mineralogical Magazine*, 75 (3):1969; 2011.
24. Шанина В.В., **Бычков А.Ю.** Результаты экспериментальных исследований изменений в составе, строении и свойствах вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород при гидротермальных процессах. *Инженерная геология*, (1):34–46, 2011.
25. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V., Gapochka A.M., **Bychkov A.Yu.** Mössbauer investigations of synthetic valleriite. *Hyperfine Interactions*, 208(1):99–104, 2012.
26. Mulkidjanian A.Y., **Bychkov A.Yu.**, Dibrova D.V., Galperin M.Y., Koonin E.V. Origin of first cells at terrestrial, anoxic geothermal fields. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(14):821–830, 2012.
27. **Бычков А.Ю.**, Матвеева С.С., Суцевская Т.М., Некрасов С.Ю., Игнатьев А.В. Изотопно-геохимические критерии динамики режима фильтрации гетерогенных флюидов при формировании месторождений грейзеновой формации. *Геохимия*, (11):1058–1063, 2012.