

## Устойчивость железистого хлорита в равновесии с хлоридным раствором. Термодинамическое моделирование

Стрельцова Н. И. , Бортников Н. С.

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, niniov@mail.ru*

**Аннотация.** Выполнено моделирование устойчивости железистого хлорита (дафнита) в рассолах (25 и 20 мас. % экв. NaCl) при 270, 250 и 200 °С. Верхняя граница поля стабильности железистого хлорита располагается выше линий мономинерального равновесия гематит = пирит, магнетит = пирит и пирит = пирротин и определяется реакцией сульфидизации:  $\text{Daphnite} + \text{S}_2 \rightarrow \text{Kaolinite} + \text{Pyrite}$ . Положение этой линии ограничивает условия образования кварц-пирит-халькопиритовых и кварц-халькопиритовых агрегатов и прожилков, секущих и чередующихся с кварц-гематит-хлоритовыми. Рассчитаны составы рассолов, равновесных с ассоциациями, развитыми на месторождении Большой Канмансур при 270 и 250 °С, 400 бар.

**Ключевые слова:** Термодинамическое моделирование, минеральные ассоциации, хлорит, дафнит, поле стабильности, рассол.

## Stability of ferrous chlorite in equilibrium with chloride solution. Thermodynamic modeling

Streltsova N. I. , Bortnikov N. S.

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, niniov@mail.ru*

**Abstract.** The stability of ferrous chlorite (daphnite) in brines (25 and 20 wt. % NaCl equiv.) at 270, 250, and 200 °C was modeled. The upper boundary of the ferrous chlorite stability field is located above the monomineral equilibrium lines of hematite = pyrite, magnetite = pyrite, and pyrite = pyrrhotite and is determined by the sulfidization reaction:  $\text{Daphnite} + \text{S}_2 \rightarrow \text{Kaolinite} + \text{Pyrite}$ . The position of this line limits the conditions for the formation of quartz-pyrite-chalcopyrite and quartz-chalcopyrite aggregates and veinlets, cutting and alternating with quartz-hematite-chlorite ones. The compositions of brines in equilibrium with the associations developed at the at the Bolshoy Kanimansur deposit at 270 and 250 °C and 400 bar were calculated.

**Keywords:** Thermodynamic modeling, mineral associations, chlorite, daphnite, stability field, brine.

### Введение

Хлорит является широко распространенным минералом в областях развития метаморфизма и метасоматического преобразования пород, а также гидротермального минералообразования, связанного с различными типами рудных месторождений. На месторождении Большой Канмансур хлорит широко развит не только во вмещающих породах, подвергшихся широкомасштабной пропилитизации, но также связан с процессами рудообразования, сопровождая рудные прожилки и заполняя их наряду с кварцем, сульфидами и оксидами железа (Русинова и др., 2001). Также Русиновой О. В. (Русинова и др., 2001) отмечается повышение железистости хлорита от неминерализованных пород к рудным прожилкам.

### Геология и стадии рудообразования

Месторождение Большой Канмансур расположено в республике Таджикистан в Адрасман-Канмансурском рудном поле, приуроченном к Адрасманской мульде, выполненной эффузивными и субвулканическими вулканитами кислого и среднего состава, образовавшейся в среднем карбоне и развивавшейся до поздней перми. Весь рудный район входит в состав Бельтау-Кураминского вулканоплутонического пояса Срединного Тянь-Шаня (Бортников, 1995; Сафонов и др., 2000<sub>1</sub>; Русинова и др., 2001). Вмещающие породы подверглись интенсивным метасоматическим преобразованиям (Русинова и др., 2001). На месторождении развиты медно-висмутовые, серебро-полиметаллические,

урановые и флюоритные руды. По своему происхождению относится к классу эпитеpmальных месторождений промежуточного (intermediate-sulfidation) типа.

Рудные тела связаны с крутопадающими Адрасманским и Комсомольским разломами северо-восточного простирания и поперечной Меридиональной зоной северо-северо-западного простирания (Русинова и др., 2001). Процесс рудообразования разделяется на три стадии: медно-висмутовая (ранняя) минерализация, приуроченная к кварц-гематит-хлоритовым и кварц-халькопирит-пиритовым жилам и прожилкам; парагенетические пирит-сфалерит-блеклорудная, галенит-блеклорудная и ассоциация блеклой руды, слагающие жилы, линзообразные и прожилково-вкрапленные рудные тела относятся ко второй стадии; в третью стадию образовались безрудные барит-карбонатные жилы (Бортников, 1995). Подробное описание и анализ геологии района истории его развития и особенностей залегания руд можно найти в работах (Сафонов и др., 2000<sub>1</sub>, 2000<sub>2</sub>; Русинова и др., 2001; Файзиев, 2008, 2022; Стрельцова и др., 2026).

При анализе условий рудообразования на месторождении обычно используются результаты изучения минералогии рудных ассоциаций, флюидных включений и данные изотопных исследований. Температуры гомогенизации первичных флюидных включений в кварце стадии медно-висмутовых руд, полученные Бортниковым Н. С. (1995), позволили ему ограничить осаждение кварц-гематит-хлоритовой ассоциации халькопирита и ассоциации медно-висмутовых руд соответствующими интервалами в 270–195 °С и 175–110 °С, а криометрические исследования – установить участие в образовании минералов ранней стадии двух флюидов с различной соленостью: 13–30 мас. % экв. NaCl и 0.9–6.0 мас. % экв. NaCl. Кроме того, были получены свидетельства вскипания соленого флюида (рассола) и его смешивания с низкотемпературным разбавленным флюидом.

Взаимоотношения пирита и оксидов железа, когда в одних и тех же шлифах Бортниковым Н. С. (1995) наблюдались как замещение гематита магнетитом, так и магнетита гематитом, или соседство включений гематита в пирите и нарастания гематита на пирит, позволили ему заключить о формировании в условиях, близких к точке тройного равновесия, гематит + пирит + магнетит. Далее осаждался халькопирит на фоне охлаждения рудообразующего флюида. На его более позднее отложение указывает заполнение пространства вокруг ранее образовавшихся минералов (Бортников, 1995; Сафонов и др., 2000<sub>2</sub>), а отсутствие признаков замещения на равновесие с ранее образовавшейся ассоциацией. Пересечение и чередование кварц-гематит-хлоритовых агрегатов с кварц-пирит-халькопиритовыми (Бортников, 1995) также свидетельствует о более позднем образовании халькопирита. Висмутовые минералы, электрум, галенит и сфалерит являются самыми поздними образованиями.

На основании результатов изучения минералогии и флюидных включений условия осаждения кварц-гематит-хлоритовой ассоциации определены однозначно: при 270 °С в равновесии с флюидом с соленостью 5.7 моль/кг H<sub>2</sub>O вблизи точки тройного равновесия пирит + гематит + магнетит (рис. 1 а), как и для халькопирита, заполняющего интерстиции между ранее образовавшимися минералами и равновесного с ними. Но образование кварц-пирит-халькопиритовых и пирит-халькопиритовых агрегатов и прожилков происходило при более высокой фугитивности серы – выше линии пирит-гематитового равновесия. Широкое развитие хлорита в околорудных зонах и в рудных прожилках, связанных с медно-висмутовой минерализацией навело на мысль об использовании режима его стабильности для ограничения условий осаждения минеральных ассоциаций ранней стадии рудообразования.

Кроме того, термодинамические расчеты можно использовать для оценки концентрации рудных компонентов во флюиде, поскольку содержание металлов в жидкости включений не определялось в ранее проведенных исследованиях.

### **Методы и параметры расчетов**

Исходные данные для моделирования условий образования ассоциаций ранней стадии рудообразования на месторождении выбраны на основе описанных выше результатов исследований (Бортников, 1995, 2006; Сафонов и др., 2000<sub>2</sub>).

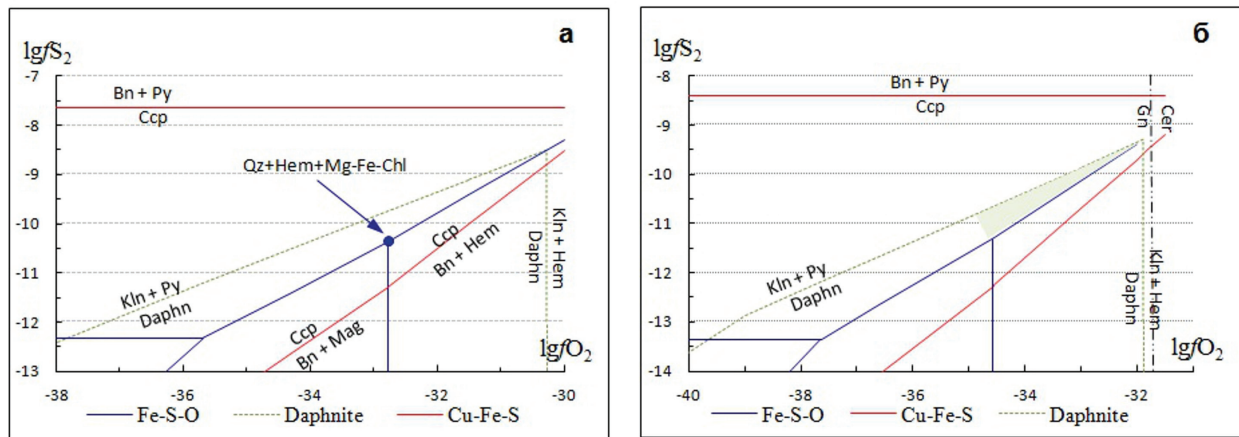


Рис. 1. Диаграммы в координатах  $\lg fS_2$  и  $\lg fO_2$  с нанесенными полями стабильности сульфидов и оксидов железа и халькопирита – сплошные тонкие линии; дафнита – пунктирные линии; галенита – штрихпунктирная линия: (а) при 270 °С, (б) при 250 °С. Кварц устойчив во всем поле диаграмм. На рис. 1 б штрихпунктирной линией показано приблизительное положение границы стабильности галенита; данные взяты из статьи П. Бартона с соавторами (Barton et al., 1977).

Условные обозначения: Bn – борнит, Gn – галенит, Hem – гематит, Daphn – дафнит, Kln – каолинит, Qz – кварц, Mag – магнетит, Py – пирит, Ccp – халькопирит, Cer – церуссит. Подробности в тексте

Fig. 1. Diagrams in  $\log fS_2$  and  $\log fO_2$  coordinates with plotted stability fields of iron sulfides and oxides and chalcopyrite (solid thin lines), daphnite (dotted lines), galena (dash-dotted line): (a) at 270 °C, (b) at 250 °C. Quartz is stable throughout the entire field of the diagrams. In Figure 1b, the approximate position of the galena stability boundary is shown by the dash-dotted line; the data are taken from the article by P. Barton et al., (1977). Notations: Bn – bornite, Gn – galena, Hem – hematite, Daphn – daphnite, Kln – kaolinite, Qz – quartz, Mag – magnetite, Py – pyrite, Ccp – chalcopyrite, Cer – cerussite. Details in the text

Поле стабильности железистого хлорита рассчитывалось при 270, 250 и 200 °С. Учитывая данные Русиновой О. В. с соавторами (2001) о том, что хлориты из рудных ассоциаций высокожелезистые и высококремнистые, в расчетах использован дафнит.

Концентрации металлов (Fe, Cu, Pb) рассчитывались в рассоле с соленостью 5.7 моль/кг  $H_2O$  (25 мас. % экв. NaCl), равновесном с кварц-гематит(± пирит, магнетит)-хлоритовой ассоциацией при 270 °С, и с кварц-гематит(± пирит, магнетит)-халькопирит-хлоритовой ассоциацией – при 250 °С. А в рассоле с соленостью 4.277 моль/ кг  $H_2O$  (20 мас. % экв. NaCl), концентрации Fe, Cu и Pb рассчитывались в равновесии с кварц-хлорит-пирит-халькопиритовой ассоциацией при 250 и 200 °С.

Термодинамические расчеты выполнены с использованием пакета программ Hch (Shvartsov, Bastrakov, 1999) с базой термодинамических данных Unitherm, расширенной новыми данными устойчивости комплексов меди в водном растворе (Акинфиев, Зотов, 2001) и данными базы SUPCRT 92 (Johnson et al., 1992). Расчеты проводились в системе Cu-Pb-Na-K-Ca-Mg-Al-Fe-Si-C-S-Cl-O-H с вполне подвижными серой и кислородом. Задавая величины фугитивности кислорода и серы, рассчитывались составы твердых фаз при 270, 250 и 200 °С и 400 бар и на основе полученных данных определялось положение границы полей устойчивости минералов.

### Результаты расчетов

Для расчетов была задана 7-компонентная система Fe-Cu-Na-Cl-H-O-S с вполне подвижными компонентами кислородом и серой. Изменяя парциальные давления кислорода и серы, были найдены точки тройного равновесия пирит + гематит + магнетит, пирит + магнетит + пирротин и пирротин + троилит + магнетит и рассчитаны положения моновариантных линий в системе Fe-S-O и Cu-Fe-S-O при 270, 250 и 200 °С, 400 бар и в растворе соленостью 25 мас. % экв. NaCl (рис. 1). Координаты тройной точки пирит + гематит + магнетит показаны в табл. 1. На рис. 1 а область устойчивости ассоциации кварц-гематит ( ± пирит, магнетит) выделена кружком. Устойчивость кварц-гематит-хлорит-халькопиритовой ассоциации тоже ограничивается величинами фугитивности кислорода и серы вблизи тройной точки. Но образование кварц-пирит-халькопиритовых

и кварц-халькопиритовых агрегатов при снижении температуры указывает на изменение условий минералообразования. Развитие пирит-халькопиритовой ассоциации свидетельствует о повышении активности серы в системе, на диаграмме эти условия снизу ограничиваются линиями моновариантного равновесия пирит = гематит, пирит = магнетит и пирит = пирротин. На рис. 1 б видно, что при 250 °С халькопирит стабилен в широком интервале значений фугитивности кислорода и серы, ограниченном величиной  $\lg fS_2 = -8.4$ , где в результате реакции сульфидизации он распадается на ассоциацию пирита и борнита. Присутствие, по свидетельству Русиновой О. В. с соавторами (2001), в рудных ассоциациях железистого хлорита дает возможность сильнее ограничить фугитивность серы при осаждении пирит-халькопиритовых ассоциаций, рассчитав границу устойчивости Fe-минерала хлорита.

Таблица 1. Координаты точки тройного равновесия пирит + гематит + магнетит при температурах 270, 250 и 200 °С и давлении 400 бар.

Table 1. Coordinates of the triple equilibrium point of pyrite+hematite+magnetite at temperatures of 270, 250 and 200 °C and a pressure of 400 bar.

	270 °C		250 °C		200 °C	
	$\log fO_2$	$\log fS_2$	$\log fO_2$	$\log fS_2$	$\log fO_2$	$\log fS_2$
Гематит	-32.76	-10.37	-34.56	-11.31	-39.71	-13.99
Пирит	-32.76	-10.36	-34.56	-11.3	-39.71	-13.98
Магнетит	-32.77	-10.37	-34.57	-11.31	-39.72	-14.00

Для этого сначала был подобран состав хлоридного раствора-рассола (25 мас. % экв. NaCl), равновесного с ассоциацией кварц + гематит + хлорит (Qz (78 %) + Hem(6 %) + Fe-Chl (12 %) + Mg-Chl (4 %)) в системе Cu-Pb-Na-K-Ca-Mg-Al-Fe-Si-C-S-Cl-O-H в точке с координатами  $\log fO_2 = -32.76$ ,  $\log fS_2 = -10.37$  при 270 °С, 400 бар, удовлетворяющий параметрам, полученным при изучении флюидных включений в кварце (Бортников, 1995, 2006; Сафонов и др., 2000). Этот состав показан в табл. 2 и далее используется как исходный в термодинамических расчетах. Рассчитанные границы стабильности дафнита ( $Fe_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$ ) показаны на рис. 1: а – при температуре 270 °С в равновесии с рассолом с соленостью 25 мас. % экв. NaCl; б – при температуре 250 °С в равновесии с рассолом с соленостью 20 мас. % экв. NaCl. Можно отметить, что соленость не влияла существенно на положение границ поля стабильности дафнита.

Таблица 2. Состав рассола, равновесного с ассоциацией кварц + гематит + хлорит при 270 °С и 400 бар в точке с координатами  $\log fO_2 = -32.76$ ,  $\log fS_2 = -10.37$

Table 2. Composition of the brine in equilibrium with the association quartz + hematite + chlorite at 270 °C and 400 bar at the point with coordinates  $\log fO_2 = -32.76$ ,  $\log fS_2 = -10.37$

H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Fe	Cu	Pb
кг	моль/кгH <sub>2</sub> O									
1.0	45.0	1.5	1.5	0.6	1.4	0.4	0.3	6.0	7.0E-03	1.2E-01

Поле железистого хлорита перекрывает поля магнетита, пирротина, практически полностью гематита и частично пирита. Еще сильнее ограничить условия образования ассоциаций с халькопиритом можно вспомнив, что пирротин в раннюю стадию рудообразования на месторождении Большой Канимансур не встречен. Кроме того, гематит в рудных ассоциациях и окружающих метасоматитах развит широко, магнетит имеет подчиненное значение, поэтому вполне разумно предположить, что фугитивность кислорода в эту стадию не превышала значительно величин, характеризующих гематит-магнетитовый буфер, и при температуре 250 °С условия осаждения ассоциаций с халькопиритом можно ограничить заштрихованной областью, показанной на рис. 1 б.

Эти ограничения, скорее всего, работают и при дальнейшей эволюции минералообразующей системы, приведшей к формированию медно-висмутового оруденения, происходившего в условиях замещения халькопирита, осаждения и перекристаллизации минералов, относящихся к группе

Ag-Pb-Cu-Bi-сульфосолей (Бортников, 1995, 2006; Сафонов и др., 2000<sub>2</sub>). Однако отсутствие надежных термодинамических данных для них препятствует моделированию в настоящее время их равновесных взаимоотношений и реконструкции условий их образования.

Концентрации металлов в рассоле также являются фактором, контролирующим состав образующихся минеральных ассоциаций. Снижение концентрации железа в рассчитанном составе рассола приведет сначала к уменьшению количества гематита в ассоциации, например, при  $C_{Fe} = 3.4$  моль/кг  $H_2O$  количество гематита станет менее 1 %, и далее к изменению состава ассоциации: - при  $C_{Fe} = 3.3$  моль/кг  $H_2O$  устойчива ассоциация хлорит (4 %)-дафнит (13 %)-каолинит (0.03 %)-кварц (83 %), дальнейшее снижение количества железа приведет к устойчивости хлорит (4 %)-каолинит (10 %)-кварцевой (86 %) ассоциации, не описанной на месторождении. Увеличение содержания железа в рассоле приведет к образованию избыточного гематита в ассоциации. Указанные в табл. 2 концентрации меди и свинца  $C_{Cu} = 7.Е-03$  моль/кг  $H_2O$  и  $C_{Pb} = 0.12$  моль/кг  $H_2O$ , являются максимальными. Увеличение концентрации меди будет способствовать стабилизации халькопирита в ассоциации при 270 °С, что не характерно для природных ассоциаций.

Остывание рассола, равновесного при 270 °С с ассоциацией кварц + гематит ( $\pm$  пирит, магнетит) + хлорит приведет к появлению в ассоциации при 250 °С халькопирита (0.02 %) без замещения ранее образовавшихся минералов. Разбавление рассола более холодной водой (до 20 мас. % экв. NaCl) приведет к такому же результату. Расчеты показали, что для осаждения халькопирита при охлаждении в более существенных количествах (1–5 %), концентрация меди в рассоле должна быть выше в 20–100 раз.

### **Обсуждение и выводы**

Проведенные расчеты поля стабильности железистого хлорита позволили ограничить условия осаждения кварц-пирит-халькопиритовой и пирит-халькопиритовой ассоциаций, осаждавшихся в процессе развития минералообразующей системы в раннюю стадию рудообразования на месторождении Большой Канимансур. Развитие шло с увеличением активности серы при снижении температуры, по крайней мере, до осаждения ассоциаций медно-висмутовых руд.

Вычисления состава минералообразующего рассола позволили ограничить максимальные концентрации меди и свинца и получить оптимальные концентрации железа, совместимые с составом ассоциаций, развитых на месторождении.

Моделирование устойчивости халькопирита в равновесии с рассолом (20 мас. % экв. NaCl) при 250 °С показало, что для получения ассоциаций с халькопиритом, слагающих агрегаты и прожилки, секущие или чередующиеся с более ранними ассоциациями в рудах ранней стадии рудообразования, необходимо увеличение в рассоле меди и серы.

Источником дополнительных концентраций рудных компонентов и серы может быть как разбавляющий метеорный флюид, равновесный с вмещающими вулканитами, так и конденсирующаяся при остывании малоплотная фаза, отделившаяся от магматического очага или в результате вскипания исходного флюида.

### **Благодарности**

Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема НИР Структурно-химические неоднородности и парагенетические ассоциации минералов как отражение процессов петро- и рудогенеза).

### **Литература**

1. Акинфиев Н. Н., Зотов А. В. Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидроксокомплексов Ag(I), Cu(I) и Au(I) в диапазоне температур 25–500 °С и давлений 1 – 2000 бар // Геохимия. 2001. № 10. С. 1–17.
2. Бортников Н. С. Парагенетический анализ минеральных ассоциаций в рудах гидротермальных месторождений цветных и благородных металлов: дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 04.00.11. Москва. 1995. 54 с.

3. Бортников Н. С. Геохимия и происхождение рудообразующих флюидов в гидротермально-магматических системах в тектонически-активных зонах // Геология рудн. месторождений. 2006. Т. 48, № 1. С. 3–28.
4. Русинова О. В., Русинов В. Л., Сынгаевский Е. Д., Бочек Л. И., Лапина М. И., Васюта Ю. В. Околорудный метасоматизм и условия формирования серебро-полиметаллического месторождения Большой Канимансур (Таджикистан) // Геология рудных месторождений. 2001. Т. 43, № 5. С. 430–451.
5. Сафонов Ю. Г., Бортников Н. С., Злобина Т. М., Чернышев В. Ф., Дзайнуков А. Б., Прокофьев В. Ю. Многометальное (Ag, Pb, U, Cu, Bi, Zn, F) Адрасман-Канимансурское рудное поле (Таджикистан) и его рудообразующая система, I: геология, минералогия, структурные условия отложения // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42, № 3. С. 195–211.
6. Сафонов Ю. Г., Бортников Н. С., Злобина Т. М., Чернышев В. Ф., Дзайнуков А. Б., Прокофьев В. Ю. Многометальное (Ag, Pb, U, Cu, Bi, Zn, F) Адрасман-Канимансурское рудное поле (Таджикистан) и его рудообразующая система, II: физико-химические, геохимические и геодинамические условия развития // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42, № 4. С. 350–362.
7. Стрельцова Н. И., Акинфиев Н. Н., Бортников Н. С. Термодинамическое моделирование условий отложения минеральных ассоциаций ранней стадии образования эпитермального Ag-Cu-Bi-Pb месторождения Большой Канимансур, Таджикистан // Геология руд. месторождений. 2026 (*в печати*).
8. Файзиев А. Р. Минералогия и условия образования многометального месторождения Большой Канимансур (Срединный Тянь-Шань). Душанбе. Изд-во: Дониш, 2008. 416 с.
9. Файзиев А. Р., Файзиев Ф. А., Ятимов С. Б., Усмонов Н. К. Стадийность и физико-химические условия становления полиметаллических месторождений Юго-Западного Карамазара (Северный Таджикистан) // Ученые записки Казанского ун-та. Серия: Естественные науки. 2022. Т. 164. Кн. 1. С. 166–180. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2022.1.166-180>.
10. Barton P. B. Jr., Bethke P. M., Roedder E. Environment of ore deposition in the Creede mining district, San Juan Mountains, Colorado: Part III. Progress toward interpretation of the chemistry of the oreforming environment // Economic Geology. 1977. V. 72. P. 1–24.
11. Johnson J. W., Oelkers E. H., Helgeson H. C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000° C // Computers & Geosciences. 1992. V. 18. P. 899–947
12. Shvarov Yu. V., Bastrakov E. N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling // User's Guide. Geoscience Australia Record. 1999. No. 25. P. 61.