

scientific world] – 2006. – P. 344.

3. Reglament po sozdaniyu postojanno dejstvujushhijh geologo-tehnologicheskijh modelej nefjtjanyh i gazoneftjanyh mestorozhdenij [Regulation on the creation of permanent geological and technological models of oil and gas-oil fields]. RD 153-39.0-047-00 – M.: Mintopjenergo, 2000. – P. 130.

4. Metodicheskie rekomendacii po proektirovaniyu razrabotki nefjtjanyh i gazoneftjanyh mestorozhdenij [Methodological recommendations on the design of the development of oil and gas-oil fields]: prikaz MPR RF ot 21.03.2007 №61// - 2007. - №61. – P. 24.

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.60.051>

Мальшева К.С.

ORCID: 0000-0002-5490-9020,

Институт Геологии и Минералогии СО РАН, Новосибирск

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ «ВОДА-ПОРОДА» С ПОМОЩЬЮ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ (ПК «СЕЛЕКТОР»), ТЕРМАЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ ВЛК. ГОЛОВНИНА, О. КУНАШИР)**

*Аннотация*

*Построены физико-химические модели типа «Проточный реактор» для гидротерм озера Кипящего (вулкан Головнина, о. Кунашир, Курильские острова) с помощью программного комплекса «СЕЛЕКТОР» при равном давлении (1 бар).*

*Изучен минеральный состав твёрдой фазы в зависимости от условий минералообразования (температуры, рН, Eh, давления, химического состава растворов). Выявлены преобладающие минералы, «сквозные фазы», присутствующие на протяжении больших температурных интервалов, а также вторичные минералы.*

**Ключевые слова:** ПК СЕЛЕКТОР, физико-химическое моделирование, гидротермальные растворы, источники, о. Кунашир, минеральные фазы, система вода-порода.

Malysheva K.S.

ORCID: 0000-0002-5490-9020,

Institute of Geology and Mineralogy of the SB RAS, Novosibirsk

**DETERMINATION OF MINERAL COMPOSITION OF SOLID PHASE IN THE WATER-BREED SYSTEM BY MEANS OF PHYSICAL-CHEMICAL MODELING (PC SELECTOR, THERMAL SOURCES OF GOLOVNVIN VOLCANO, KUNASHIR ISLAND)**

*Abstract*

*Physical-chemical models of the “Flowing reactor” type for the hydrothermal waters of Lake Kipyashchee (Golovnin volcano, Kunashir Island, Kuril Islands) were constructed at equal pressure (1 bar) with the help of the PC “SELECTOR.”*

*The mineral composition of the solid phase was studied depending on the conditions of mineral formation (temperature, pH, Eh, pressure, chemical composition of solutions). The prevailing minerals, “through phases,” present during large temperature intervals, as well as secondary minerals, are revealed.*

**Keywords:** PC SELECTOR, physical-chemical modeling, hydrothermal solutions, sources, Kunashir Island, mineral phases, water-rock system.

Остров Кунашир (Россия) – самый южный остров Большой Курильской гряды, который вытянут с северо-востока на юго-запад. На нём 4 действующих вулкана, одним из которых является вулкан Головнина, образующий кальдеру (541 м). Для вулкана характерна циклическая вулканическая активность с продуктами извержения базальт-андезит-риолитового состава. Обнажения представлены пирокластическими породами — туфами состава гиперстенового и двупироксенового андезита [3]. Местами встречаются обломки дацита [4]. В настоящее время на вулкане проявлена постоянная сольфатарная деятельность, сосредоточенная по берегам озера Кипящего, расположенного в его кратере [2]. Кратерные озера по своей природе - накопители флюидов, разгружающихся на их дне. Однако, основной вклад в состав растворов озер остаётся всё же за метеорными водами.

Программный комплекс «Селектор» (как и моделирование в целом) позволяет исследовать процессы подобного рода (вулканизм, генерация флюидов, магмообразование) без их непосредственного наблюдения на местности. Он реализует подход выпуклого программирования к установлению равновесного физико-химического состава гетерогенных геологических систем посредством минимизации термодинамических потенциалов [7] и снабжён базами термодинамических данных, а также требующимися для моделирования алгоритмами.

С его помощью можно рассчитать: для водного раствора – рН, Eh, минерализация, формы нахождения элементов в растворе и их количественное содержание; для газовой фазы – список газов, включающий их количества и фугитивности; для твёрдых фаз – минеральные ассоциации и количественное содержание каждого минерала [1].

Для исследования были выбраны пробы с термальных полей, расположенных на берегу озера Кипящего (таблица 1). Исследование производилось с помощью модели типа проточный реактор с идеальным смешением.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики исследуемых проб растворов с fumarolных полей оз. Кипящего, кальдера Головнина

Компоненты/ Сольфатарные поля	Юго-Восточное	Северо-Восточное
№	1 («нейтральный» раствор)	2 (кислый раствор)
pH	6.35	1.93
Eh	-264	-55
T°C	47.7	90.25
X	1.32	3.35
<b>мг/л</b>		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	260	1300
Cl <sup>-</sup>	11	11
F <sup>-</sup>	0.2	0.8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.7	3.3
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	420	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.29	
Ca <sup>2+</sup>	132	62
Mg <sup>2+</sup>	32	7.76
Na <sup>+</sup>	98	110
K <sup>+</sup>	8.1	11
Fe (сумм)	0.114	22
Fe <sup>2+</sup>	0	19
Al <sup>3+</sup>	0.029	27
SiO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	200	280
B <sup>3+</sup>	0.50	9.1
Mn <sup>2+</sup>	1.5	0.49
<b>мкг/л</b>		
Ba <sup>2+</sup>	170	78
Sr <sup>2+</sup>	320	140
Li <sup>+</sup>	25	42
Cu <sup>2+</sup>	8	
Zn <sup>2+</sup>	11	110
Ti <sup>4+</sup>		5
V <sup>5+</sup>	3.8	49
Co <sup>2+</sup>	2.8	2
As <sup>3-</sup>		75

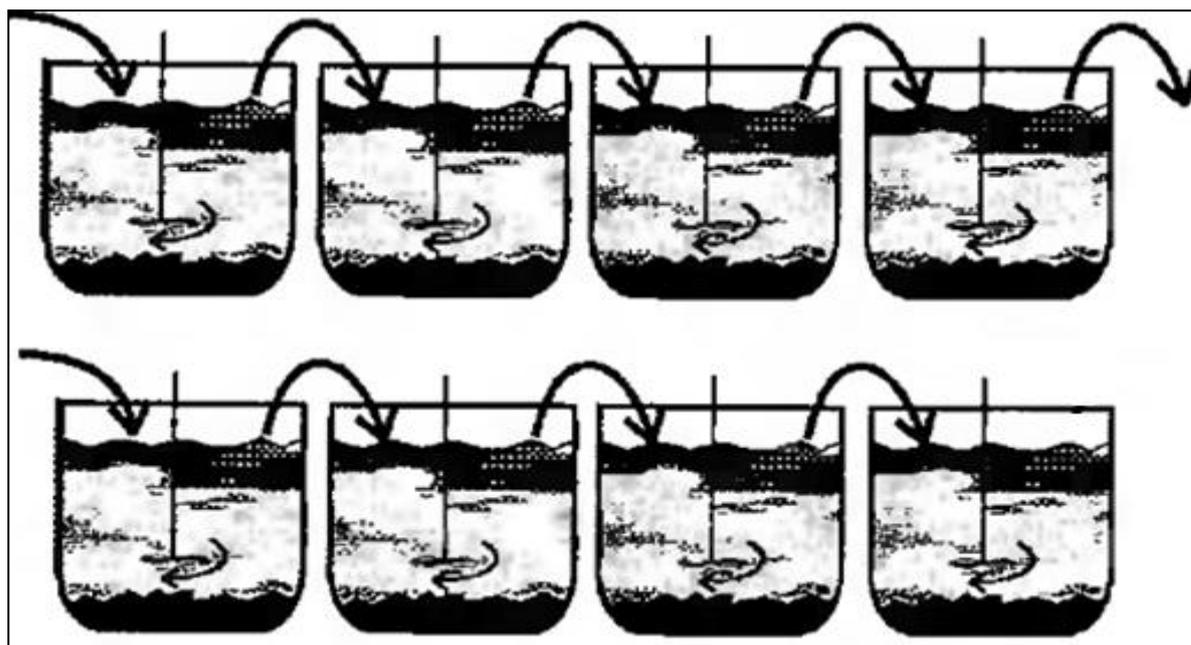


Рис. 1 – Схема ступенчатого проточного реактора с идеальным смешением [7]

Принцип действия такого (рисунок 1) каскадного реактора заключается в непрерывном движении ламинарного потока из одного химического резервуара в другой. Поступивший в первый резервуар свежий флюид начинает реагировать со вмещающей породой (в данном случае андезитом). Вследствие этого взаимодействия в реакторе может

происходить образование минералов, выделение газовой фазы, растворение уже существующих фаз (андезита, образованных ранее минералов) и т.д. Переток раствора и газа в следующий резервуар происходит сразу после достижения равновесия в исходном резервуаре при заданных температуре и давлении. Для каждого резервуара характерны свои РТ-параметры.

При различных составах растворов, находящихся в резервуарах и при варьировании температуры в пределах залегания андезитов, можно получить различные минеральные ассоциации. Исходя из временных интервалов существования различных минералов при равновесии раствора с породой, а также температурных данных, можно выделить 4 температурные зоны, показанные в таблицах 2 и 3. Эти температурные зоны были обособлены согласно смене минеральных ассоциаций или количественному изменению фаз. На границах этих зон также наблюдается изменение уровня рН раствора.

Таблица 2 – Минеральные фазы и значения рН температурных зон для кислого раствора (1,93), P=1 бар

Название зоны	Температурный интервал (°С)	Фазы (ассоциация)	Уровень рН
Высокотемпературная зона	220-200	Самородное золото, данбурит, герцинит, альбит, андрадит, эпидот, слюды, флюорит, кварц, сфен, ромбические амфиболы, везувиан, алунит, стеклит (KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	6,9-6,7
Высоко-среднетемпературная зона	180-160	Самородное золото, данбурит, герцинит, карелианит (V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), альбит, андрадит, хлориты, слюды, моноклинные амфиболы, флюорит, кварц, пумпеллит, везувиан, алунит, стеклит (KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	6,5-6,3
Среднетемпературная зона	140-120	Самородное золото, галит, альбит, хлориты, слюды, флюорит, моноклинные амфиболы, пумпеллит, кварц, самородное серебро, алунит, стеклит (KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	6,1-6,0
Низкотемпературная зона	100-80	Самородное золото, гематит, альбит, хлориты, гейландит, моноклинные амфиболы, слюды, пектолит, пумпеллит, самородное серебро, алунит, кальцит, магнезит, стеклит (KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> )	7,5-8,6

Под фазами моноклинные амфиболы, ромбические амфиболы, слюды и хлориты подразумеваются целые группы и семейства минеральных индивидов. Под «слюдами» подразумеваются слюды, гидрослюды или их промежуточные соединения. Также присутствуют разности, отвечающие по своему составу роду вермикулита и роду иллита [5].

#### 1. Кислый раствор, (рН=1,93), P=1 бар

а. *Высокотемпературная зона.* Наблюдается наличие в большом количестве кварца, герцинита, альбита, слюд, ромбических амфиболов, алунита и стеклита [6]. Другие фазы, как эпидот, сфен и ромбические амфиболы присутствуют только в этой зоне. Наличие остальных минералов, перечисленных в таблице, - незначительно.

б. *Высоко-среднетемпературная зона.* Преобладают по-прежнему кварц, герцинит, альбит, иллит, стеклит и алунит. Из новых минералов отмечается присутствие в доминирующем количестве моноклинных амфиболов. Характерно присутствие только в этой зоне карелианита (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Начинают появляться в небольших количествах хлориты, пумпеллит.

с. *Среднетемпературная зона.* В этой зоне наблюдается кардинальная смена минеральных фаз. Исчезает данбурит, герцинит, андрадит, везувиан. В незначительном количестве всё ещё присутствует флюорит. Из новых

минералов отмечается самородное серебро и галит. По-прежнему преобладают слюды, моноклинные амфиболы, альбит, кварц, алунит, стеклит, а также хлориты.

d. *Низкотемпературная зона.* Отмечается появление гематита, гейландита, пектолита, кальцита и магнетита. Отсутствуют галит и кварц. Наблюдается преобладание моноклиновых амфиболов, хлорита, пектолита, алунита, стеклита, альбита, гематита и пумпеллиита. Необходимо отметить, что самородное золото присутствует во всех температурных зонах, тогда как самородное серебро - только в среднетемпературной и низкотемпературной зонах.

Таблица 3 – Минеральные фазы и значения pH температурных зон для «нейтрального» раствора, (6,35) P=1 бар

Название зоны	Температурный интервал (°C)	Фазы (ассоциация)	Уровень pH
Высокотемпературная зона	220-200	Самородное золото, данбурит, кобальтовый феррит ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), герцинит, альбит, андрадит, ангидрит, эпидот, слюды, кварц, ромбические амфиболы, везувиан	6,9-6,7
Высоко-среднетемпературная зона	180-140	Самородное золото, барит, данбурит, герцинит, галит, парамонтозит ( $\text{VO}_2$ ), карелианит ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ), альбит, андрадит, ангидрит, хлориты, слюды, моноклиновые амфиболы, пектолит, флюорит, пирит, пумпеллит, кварц, везувиан	6,5-6,2
Среднетемпературная зона	120-100	Самородное золото, барит, халькопирит, яковсит ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), галит, борнит, альбит, аргентит, хлориты, гейландит, слюды, моноклиновые амфиболы, пектолит, флюорит, пирит, пумпеллит, кварц, сфалерит	6,1-7,9
Низкотемпературная зона	80-50	Самородное золото, гематит, родохрозит, яковсит, альбит, кальцит, хлориты, гейландит, слюды, моноклиновые амфиболы, пектолит, самородное серебро, тальк	8,8-9,8

## 2. «Нейтральный» раствор, (pH=6,35), P=1 бар

a. *Высокотемпературная зона.* Характерными преобладающими минералами данной зоны являются герцинит, альбит, андрадит, кварц, слюды, эпидот и везувиан. В меньшинстве оказываются кобальтовый феррит, самородное золото и данбурит.

b. *Высоко-среднетемпературная зона.* В этой зоне наблюдается кардинальная смена минеральных фаз, а именно: появление большого числа новых, таких, как барит, галит, парамонтозит ( $\text{VO}_2$ ), карелианит ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ), хлориты, моноклиновые амфиболы, пектолит, флюорит, пумпеллит, пирит. Прекращается образование везувиана, ромбических амфиболов, эпидота, ангидрита, андрадита и кобальтового феррита. Из преобладающих можно выделить по-прежнему кварц, а также альбит, хлориты, моноклиновые амфиболы и пумпеллит.

c. *Среднетемпературная зона.* Наблюдаются незначительные изменения фазового состава. Из новообразованных минералов можно выделить борнит, аргентит, халькопирит, яковсит ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), сфалерит и гейландит, который в данной зоне является преобладающим. Вместе с гейландитом в значительном количестве присутствуют также пумпеллит, моноклиновые амфиболы и слюды. Прекращают своё образование флюорит, пирит, галит и кварц.

d. *Низкотемпературная зона.* Доминируют в этой зоне альбит, гейландит, слюды, хлориты, моноклиновые амфиболы и пектолит, а также новообразованные: гематит, кальцит и тальк. Отсутствуют в данной зоне пумпеллит,

аргентит, сфалерит, халькопирит, борнит. Появляются в небольшом количестве родохрозит и самородное серебро. Самородное золото, в свою очередь, присутствует в каждой зоне, но в незначительном количестве. Самородное серебро же – лишь в низкотемпературной зоне, а серебросодержащий минерал (аргентит) появляется раньше (среднетемпературная зона).

Было также отмечено, что после вступления в реакцию раствора с породой и установления равновесия в первом резервуаре, уровень pH раствора, поступающего во второй резервуар, близок к нейтральному значению (в пределах 6,97 для кислого раствора и в пределах 6,89-6,98 для «нейтрального» раствора), что говорит о нейтрализации раствора породой вне зависимости от его состава. При температуре <math><100\text{ C}^\circ</math> в обоих случаях наблюдается резкое возрастание уровня pH (с 6,00 до 8,65 для кислого и с 7,94 до 9,88 для «нейтрального» раствора), что свидетельствует о фазовом переходе пара в жидкость и как следствие - переходе большинства щелочных комплексов в водную фазу. Вместе с этим, уровень pH возрастает.

#### Список литературы / References

1. Giggenbach W. F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems / W. F. Giggenbach // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. – 1997. – P. 737–796.
2. Бортникова С. Б. Газогидротермы активных вулканов Камчатки и Курильских островов: состав, строение, генезис / С. Б. Бортникова, Е. П. Бессонова, М. П. Гора, и др.; отв. ред. О. Л. Гаськова, А. К. Манштейн. - Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2013. - 282 с.
3. Брайцева О.А. Геохронология крупнейших эксплозивных извержений Камчатки в голоцене и их отражение в Гренландском ледниковом щите / О. А. Брайцева, Л. Д. Сулержицкий, В. В. Пономарева и др. // *Доклад РАН*. - 1997. - Т. 352. - № 4. - С. 516-518.
4. Годовиков А. А. Минералогия / М., Недра, 1983г. - 647с. Изд. 2-е, переработанное и дополненное.
5. Горшков Г. С. Вулканизм Курильской островной дуги / Г. С. Горшков. – М.: Наука, 1967. – 78 с.
6. Мурашко М. Н. Стеклит  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ : находка на вулкане Толбачик (Камчатка, Россия), установление статуса минерального вида и кристаллическая структура / М. Н. Мурашко, И. В. Пеков, С. В. Кривовичев и др. 2011 г.
7. Чудненко К. В. «Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения». Новосибирское академическое издательство «ГЕО». 2010 г.

#### Список литературы на английском языке / References in English

1. Giggenbach W. F. The origin and evolution of fluids in magmatic-hydrothermal systems / W. F. Giggenbach // *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. – 1997. – P. 737–796.
2. Bortnikova S. B. Gazogidrotermy aktivnykh vulkanov Kamchatki i Kuril'skih ostrovov: sostav, stroenie, genesis [Gaseous fluids of the Kamchatka and Kuril Islands active volcanoes: composition, structure, genesis] / S. B. Bortnikova, E. P. Bessonova, M. P. Gora, and others; executive editor O. L. Gas'kova, A. K. Manshtein. - Novosibirsk : INGG SO RAN, 2013. - 282 p. [in Russian]
3. Braiceva O.A. Geohronologija krupnejshih jeksplozivnykh izverzheniy Kamchatki v golocene I ih otrazhenie v Grenlandskom Lednikovom shhite [Geochronology of the greatest explosive eruptions of the Kamchatka in Holocene and its reflection in Greenlandic glacial shield] / O. A. Braiceva, L. D. Sulergickiy, V. V. Ponomareva // *Doklad RAN*. - 1997. – V. 352. № 4. P. 516-518. [in Russian]
4. Godovikov A. A. Mineralogija [Mineralogy] / Izd. 2-е, pererabotannoe i dopolnennoe. M., Nedra, 1983. – 647 p. [in Russian]
5. Gorshkov G. S. Vulkanizm Kuril'skoj ostrovnoj dugi [The Kuril Island Arc volcanism] / G. S. Gorshkov. – M.: Nauka, 1967. – 78 p. [in Russian]
6. Murashko M. N. Steklit  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ : nahodka na vulkane Tolbachik (Kamchatka, Rossiya), ustanovlenie statusa mineral'nogo vida i kristallicheskaja struktura [Steklite -  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ : a discovery at the Tolbachik Volcano (The Kamchatka Peninsula, Russia), the establishment of the mineral type status and crystal structure.] / M. N. Murashko, I. V. Pekov, S. V. Krivovichev i dr. 2011. [in Russian]
7. Chudnenko K.V. Termodinamicheskoe modelirovanie v geohimii: teoriya, algoritmy, programmnoe obespechenie, prilozhenija [Thermodynamic modeling in geochemistry: theory, algorithms, software, apps] / K. V. Chudnenko – Novosibirskoe akademicheskoe izdatel'stvo «GEO», 2010. – 287 p. [in Russian]