



УДК (553.775:553.411):(553.21/.24+550.42)

СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФЛЮИДЫ С УЧАСТИЕМ ЗОЛОТА И РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

Ю. В. Лаптев

Опыты проведены в рамках модели магматогенных процессов при формировании месторождений с участием флюидов сульфатно-сульфидно-хлоридного типа. Экспериментально определены удельные объемы (ρ , см³/г) флюидов состава 2 м Na₂SO₄-H₂O и 2 м Na₂SO₄-0,5 м NaCl-H₂O в интервале 300–450 °С, 100–700 бар с измерением их параметров гомогенизации ($T_{\text{гом}}$, $P_{\text{гом}}$). В этих флюидах исследовано влияние давления на изменение растворимости золота Au(мет) и синтезированных сульфидов Fe, Cu, Mo при $P = 230$ –550 бар и температуре 376 °С. Впервые установлены эффекты явного уменьшения растворимости сульфидов и, наоборот, повышения растворимости Au(мет) с повышением давления от 230 до 550 бар.

Ключевые слова: сульфатно-хлоридные флюиды, надкритические условия, миграционная способность, рудные компоненты.

SULPHATE-CHLORIDE HIGH-TEMPERATURE FLUIDS WITH PARTICIPATION OF GOLD AND RARE ELEMENTS (EXPERIMENTAL DATA)

Yu. V. Laptev

Experiments are carried out within the bounds of the magmagenic process model during the deposits formation with participation of sulphate-sulphide-chloride fluids. Specific volumes (ρ , cm³/g) of fluids with composition of 2 m Na₂SO₄-H₂O and 2 m Na₂SO₄-0,5 m NaCl-H₂O in the range of 300–450 °С, 100–700 bars with measurement of their homogenization parameters ($T_{\text{гом}}$, $P_{\text{гом}}$) are experimentally determined. These fluids are studied for an influence of pressure on solubility changes of gold and synthesized Fe, Cu, Mo sulfides at $P = 230$ –550 bars and temperature 376 °С. Effects of the obvious reduction of sulfides solubility and, on the contrary, the increase of Au solubility with pressure rise from 230 to 550 bars are ascertained for the first time.

Keywords: sulphate-chloride fluids, above-critical conditions, migrational ability, ore components.

УВ последние годы по результатам исследований расплавных и флюидных включений в минералах магматических пород и связанных с ними рудно-метасоматических образований выявлен новый тип своеобразных по составу «окисленных» флюидов, который обнаруживается при изучении многих широко распространенных магматических образований. Сводка исследований по данной проблеме приводится в статьях [4, 10]. Показано, что участие окисленных сульфатсодержащих флюидов в процессах рудообразования типично для разных по составу магматических комплексов: Cu-Mo-порфировых гранитоидных [4, 6, 8], щелочных и щелочно-базитовых [1, 2, 5].

В рамках модели магматогенных процессов с участием флюидов сульфатно-хлоридного типа получены новые экспериментальные данные по физико-химическим особенностям существования надкритических флюидов, поведения в них Au, Mo, Fe и Cu. Опыты проведены по методике сульфидизации растворимых соединений рудных элементов элементарной серой в высокотемпературных условиях (376 °С) в сульфатно-хлоридных флюидах состава 2 м Na₂SO₄ – 0,5 м NaCl (в пересчете на массовое содержание – 22 мас. % Na₂SO₄ и 3 мас. % NaCl). Дан-

ные по измерениям физико-химических свойств концентрированных водно-солевых флюидов сульфатно-хлоридного состава при повышенных температурах приведены в монографии М. И. Равича [7], в которой детально исследована система Na₂SO₄-H₂O. Показано, что ввиду особых свойств сульфатсодержащих флюидов предельные концентрации растворенного сульфата натрия определяются степенью осаждения тенардита Na₂SO₄ за счет резкого уменьшения его растворимости с ростом температуры (рис. 1). Из расположения и формы изобарических кривых на рис. 1 следует, что высокие концентрации сульфата могут достигаться только в надкритических высокоплотных флюидах при создании повышенных давлений. Если для насыщенного при комнатной температуре раствора Na₂SO₄ (22 мас. %) устойчивость гомогенного флюида при $T = 325$ °С будет наблюдаться только при давлениях больше 200 бар, то для сохранения его состава при росте температуры до 425 °С требуется повышение давления до 1000 бар. Эти данные находятся в достаточном соответствии с результатами недавнего термобарометрического изучения свойств флюидов, законсервированных во включениях при залечивании трещин в кварце в высокотемпературных гидротермальных опытах с участием флюидов Na₂SO₄-H₂O [3].

ИГМ СО РАН (Новосибирск)

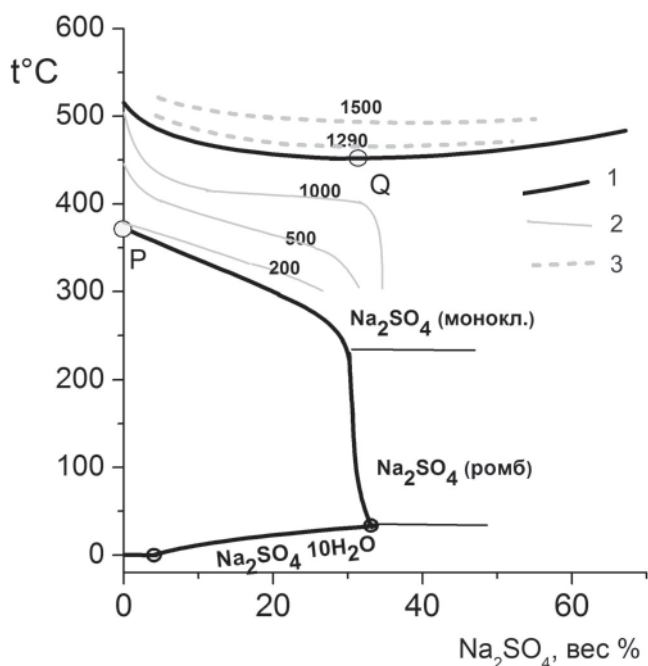


Рис. 1. Схема диаграммы по растворимости Na_2SO_4 в H_2O , построенная по данным [7] (P и Q – первая и вторая критические точки соответственно)

1 – трехфазное равновесие «твердое – раствор – пар» (низкотемпературная область – $< 373^\circ\text{C}$, низкие давления) или «твердое – раствор 1 – раствор 2» (высокотемпературная область – $450\text{--}520^\circ\text{C}$); 2 – двухфазное равновесие «твердое ($\text{Na}_2\text{SO}_{4\text{тв}}$) – раствор»; 3 – двухфазное равновесие «раствор 1 – раствор 2» (область расслаивания). Цифры у кривых – давление в барах

Планирование РТ-параметров для наших экспериментов с Au, Mo, Fe и Cu должно быть жестко обосновано исходя из данных на рис. 1. Однако для воспроизведения расчетного давления при проведении автоклавных опытов требуется дополнительно знание удельных объемов флюидов (ρ , $\text{см}^3/\text{г}$) заданного состава при конкретной температуре. Через них рассчитываются объемные коэффициенты заполнения автоклавов (k_v). С этой целью были проведены собственные измерения указанных величин по обратной задаче построения изохор при заданных коэффициентах заполнения автоклавов (рис. 2).

По этим изохорическим зависимостям с учетом плотности загруженных растворов (при обычной температуре) рассчитаны не только удельные объемы надкритических флюидов состава $2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--}0,5\text{ м NaCl--H}_2\text{O}$, но также и $T_{\text{гом}}$, $P_{\text{гом}}$ – параметры точки гомогенизации флюидов указанного состава температуру (см. таблицу). В таблице для сравнения приведены справочные данные для воды [9].

Очевидно, что при одном и том же $k_v = 0,8$ добавление солей в воду приводит к резкому уменьшению удельного объема надкритического флюида (ρ , $\text{см}^3/\text{г}$) и повышению $T_{\text{гом}}$, $P_{\text{гом}}$. Уменьшение k_v до 0,6 для состава $2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ способствует увеличению всех измеряемых параметров гомогенизации.

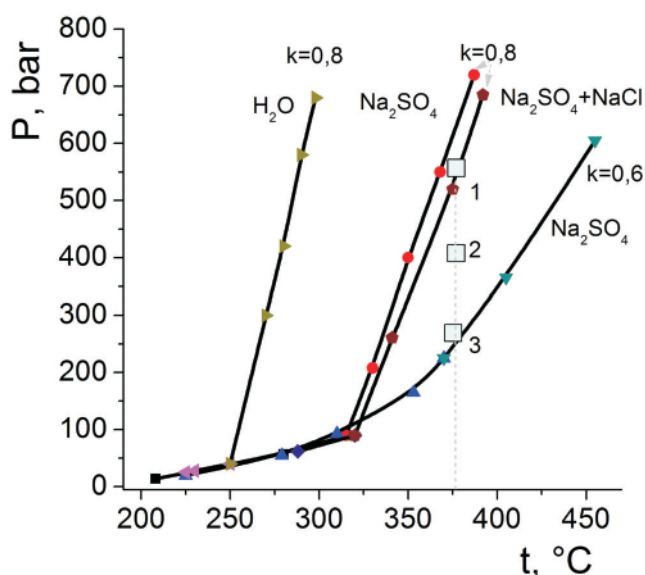


Рис. 2. Изохоры в координатах P–T для флюидов состава $2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ и $2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--}0,5\text{ м NaCl--H}_2\text{O}$, построенные по данным наших измерений при коэффициентах заполнения $k = 0,6$ и $k = 0,8$ в сопоставлении с данными для воды по справочнику [9] при $k = 0,8$. Фигурные обозначения 1, 2 и 3 отвечают температуре и давлению в опытах по синтезу сульфидов

Ввиду сильного влияния давления на внутренние равновесия в водной сульфатно-хлоридной системе на настоящем этапе исследований в качестве первоочередной задачи впервые было выбрано **изучение влияния давления** на поведение золота, молибдена, железа и меди. В этом варианте растворимость Au(мет) и новообразованных сульфидов Mo, Fe, Cu лимитирует миграционную способность рудных элементов в сульфатно-хлоридном флюиде состава $\text{H}_2\text{O--}2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--}0,5\text{ м NaCl}$. При выбранной температуре опытов 376°C давление в них в соответствии с изохорами на рис. 2 менялось за счет изменения коэффициентов заполнения автоклавов: 1) $k_v = 0,8$; $P = 550$ бар; 2) $k_v = 0,7$; $P = 400$ бар; 3) $k_v = 0,6$; $P = 230$ бар. При этом состояние флюидов во всех трех опытах отвечало их надкритическим условиям, поскольку заданные параметры превышают параметры гомогенизации флюида данного состава (см. таблицу).

Содержание Fe, Cu и Mo, добавленных в форме растворимых солей FeCl_2 , CuSO_4 и Na_2MoO_4 , составляло по 0,02 м. Золото вводилось в виде взвешенной фольги. Содержание элементарной серы было равно 0,3 м, что соответствовало при-

Измеренные параметры гомогенизации (удельный объем – ρ , температура – t , давление – P) флюидов указанного состава при разных объемных коэффициентах заполнения (k_v)

Состав флюида	k_v	ρ , $\text{см}^3/\text{г}$	$t_{\text{гом}}$, $^\circ\text{C}$	$P_{\text{гом}}$, бар
H_2O	0,8	1,25	250	50
$2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$	0,8	1,04	312	80
$2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--}0,5\text{ м NaCl--H}_2\text{O}$	0,8	1,025	318	100
$2\text{ м Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$	0,6	1,38	368	180

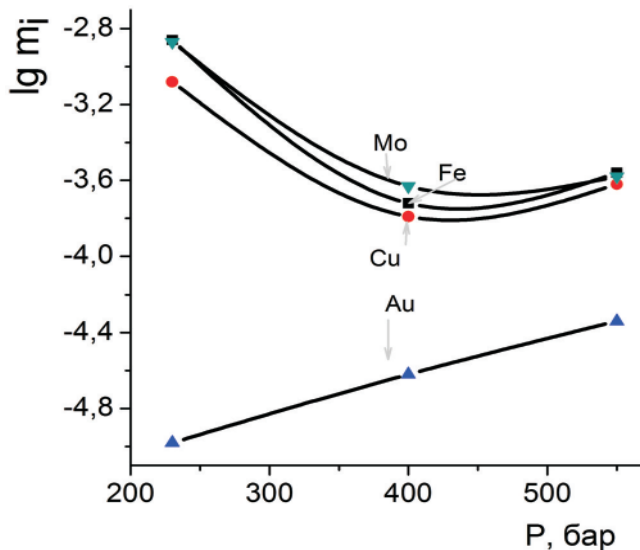


Рис. 3. Изменение концентраций Au, Mo, Fe и Cu ($\lg m_i$) в растворах после опытов по осаждению сульфидов при $t = 376$ °C в зависимости от давления

мерно 5-кратному избытку относительно стехиометрии образования сульфидов (FeS_2 , CuFeS_2 , MoS_2). В результате опытов установлено, что при наибольшем давлении (550 бар) осаждения тенардита не происходит. Сульфиды представлены мелкокристаллическим осадком черного цвета. Осадок и раствор в охлажденном состоянии разделяются хорошо. Формы новообразованных сульфидов еще определяются. При уменьшении давления до 400 бар формируется обильный осадок тенардита в хорошо образованных шестоватых формах, которые смешаны с черным осадком сульфидов. При минимальном давлении (230 бар) тенардит также обнаруживается в больших количествах. Для сульфидов в этом опыте характерна наименьшая степень кристалличности, вплоть до образования взвешенного осадка на дне автоклава. Элементарная сера во всех опытах полностью реагирует на образование сульфидов (рис. 3).

Очевиден явный эффект повышения растворимости золота с ростом давления от 230 до 550 бар. При этом концентрации Au ($\lg m_{\text{Au}}$ от -5 до $-4,5$ соответствует его концентрациям от 2 до 6 мг/л) отвечают величинам, достаточным для возможности его переноса сульфатно-хлоридными флюидами в значимых масштабах в исследуемых гидротермальных процессах. В то же время повышение давления способствует снижению концентраций Mo, Fe и Cu, но только в интервале 230–400 бар. Аномальный факт сближения растворенных концентраций Fe, Cu и Mo в опытах при каждом давлении независимо от природы индивидуальной формы осажденных сульфидов пока логически объяснить не удастся, в том числе и с точки зрения расчетных равновесий с участием сульфидов.

Представленные в первой половине статьи данные по измерению объемных свойств сульфатсодержащих флюидов имеют самостоятельное

значение для выяснения природы их физико-химического состояния, предельных параметров гетерогенизации. Измеренные величины удельных объемов флюидов в надкритическом состоянии, а также температуры и давления условий их гомогенизации должны служить «табличной» основой при анализе данных термометрии газовой-жидких включений в минералах месторождений исследуемого типа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 13-05-00478, 13-05-00980.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Включения** силикатных и сульфатных расплавов в хромдиоксиде Инаглинского месторождения (Якутия, Россия) [Текст] / В. Б. Наумов, В. С. Каменецкий, Р. Томас [и др.] // *Геохимия*. – 2008. – № 6. – С. 603–614.
- 2. Коваленкер, В. А.** Гетерогенизация флюидов как один из факторов отложения продуктивных ассоциаций при формировании золоторудных и золотосеребряных месторождений [Текст] / В. А. Коваленкер, В. Б. Наумов, В. Ю. Прокофьев // *Минералообразование из вскипающих растворов*. – Пермь : Изд-во ун-та, 1988. – С. 217–218.
- 3. Котельникова, З. А.** Свойства сульфатсодержащих флюидов по данным синтетических флюидных включений [Текст] / З. А. Котельникова, А. Р. Котельников // *XV Российское совещание по экспериментальной минералогии*. – Сыктывкар : ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2005. – С. 180–181.
- 4. Окисленные** магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании [Текст] / А. С. Борисенко, А. А. Боровиков, Е. А. Васюкова [и др.] // *Геология и геофизика*. – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 182–206.
- 5. Панина, Л. И.** Жидкостная несмесимость глубинных магм и зарождение карбонатитовых расплавов [Текст] / Л. И. Панина, И. В. Моторина // *Геохимия*. – 2008. – № 5. – С. 1–18.
- 6. Поведение Au, Sb, Te, As и Bi** в гетерофазных хлоридных окисленных флюидах при 700 °C в диапазоне давлений 109–124 МПа (по данным изучения синтетических включений) [Текст] / А. А. Боровиков, Т. А. Бульбак, А. С. Борисенко, С. В. Палесский // *Докл. РАН*. – 2011. – Т. 437, № 1. – С. 81–84.
- 7. Равич, М. И.** Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях [Текст] / М. И. Равич. – М. : Наука, 1974. – 151 с.
- 8. Реддер, Э.** Флюидные включения в минералах. Т. 2 [Текст] / Э. Реддер. – М. : Мир, 1987. – 630 с.
- 9. Ривкин, С. А.** Термодинамические свойства воды и водяного пара [Текст] / С. А. Ривкин, А. А. Александров. – М. : Энергия, 1975. – 79 с.
- 10. Состав** магматогенных флюидов, факторы их геохимической специализации и металлоносности [Текст] / А. С. Борисенко, А. А. Боровиков, Л. М. Житова, Г. Г. Павлова // *Геология и геофизика*. – 2006. – Т. 47, № 12. – С. 1308–1325.