ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИИ ВОДНО-СОЛЕВЫХ ФЛЮИДОВ С УГЛЕКИСЛОТОЙ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

Лаптев Ю.В.

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, laptev@igm.nsc.ru

АННОТАЦИЯ: Впервые для водно-солевой системы состава 22 мас. % Na_2SO_4 – 2,2 мас. % NaCl в присутствии углекислоты и без нее экспериментально измерены изохорические зависимости в координатах Т - Р для интервалов температур 200-420 °С и давлений 200-800 бар. Состав флюидов детально охарактеризован с позиций их подобия составам газовой-жидких природных включений в условиях комнатной температуры. Для чисто водно-солевого флюида с удельной плотностью 0.8 г/см³ температура гомогенизации равна 290 °С, давление 30 бар. В водно-углекислых флюидах ($X_{\text{CO}_2} = 0.15-0.22$) с валовой плотностью 0.7 г/см³ объемная доля жидкой CO_2 изменяется в интервале 20-25 %. Углекисло-водные флюиды ($X_{\text{CO}_2} = 0.38$) при такой же валовой плотности 0.7 г/см³ содержат 45 % CO_2 . Для всех составов и валовых плотностей выбранного сульфатно-хлоридного флюида температура его гомогенизации оказалась недостижимой вплоть до температур 375-400 °С и давлений 600-800 бар.

1. ВВЕДЕНИЕ

Предпринятое нами экспериментальное изучение физико-химических свойств флюидов сульфатно-хлоридного типа с углекислотой связано с проблемами магматогенных процессов при формировании Cu-Мо-порфировых, Au-скарновых месторождений [1]. Ранее уже были рассмотрены первые полученные нами данные по изохорическим зависимостям в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ в том числе и с углекислотой [2, 3]. Цель настоящего экспериментального изучения – детализация влияния состава флюидов на их термобарические свойства как основы для интерпретации физико-химических параметров гидротермальных систем. С этих позиций автоклавная методика измерения и построения изохорических зависимостей при нагреве сульфатно-хлоридных растворов с углекислотой послужила подобием поведения флюидов по данным изучения чисто водно-солевых включений, а также водно-солевых включений с углекислотой на природных объектах. Был выбран в качестве базисного следующий водный состав флюида: 22 мас. %

Na_2SO_4 – 2,2 мас. % NaCl при вариациях содержания углекислоты от величины мольной 0.15 до 0.38.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ

Реализован простой вариант изохорических измерений, когда вместо манометра Бурдона к автоклаву (титановый сплав ВТ-8) через капиллярное соединение был подключен пьезоэлектрический датчик давления СДВ – И -100 МПа, изготовленный в Екатеринбурге на ЗАО «НКП ВИП». Дозированное количество углекислоты загружалось в форме «сухого льда» без контакта с водным раствором. Контроль загрузки углекислоты осуществлялся взвешиванием автоклава до и после опытов. При значительном изменении массового отношения раствор/газ их общее количество соответствовало примерно одинаковой «валовой» плотности d , г/см³ (см. далее табл. 1). Нагрев автоклава в электрической печи проводился ступенчато с выдержкой при каждой температуре до достижения ее стабилизации (45-60 мин).

Таблица 1. Детализация исходных составов в опытах по построению термобарических зависимостей в системе с углекислотой в присутствии водно-солевой жидкой фазы состава 22 мас. % Na_2SO_4 + 2.2 мас. % NaCl

Номер опыта	X_{CO_2}	m_{CO_2}	$V_{\text{жидк.}}, \%$	$V_{\text{CO}_2, \text{жидк.}}, \%$	$V_{\text{CO}_2, \text{газ.}}, \%$	d , г/см ³	$K_{\text{заполн.}}$
1	-	-	81.00	-	-	0.98	0.81
2	0.15	9.8	47.23	20.1	32.8	0.76	0.67
3	0.22	16.2	35.55	24.8	39.2	0.67	0.60
4	0.38	34.6	26.66	45.2	27.6	0.70	0.72

3. ДЕТАЛИЗАЦИЯ СОСТАВОВ

Известные массовые и объемные количества компонентов раствора и углекислоты при объеме автоклава 21 см³ позволили рассчитать мольную долю всех компонентов. В табл. 1 приведены данные для CO₂ в форме мольной доли X_{CO_2} и моляльности m_{CO_2} .

Объемное содержание раствора (%) рассчитано через его массу (г) и плотность $d = 1.21$ г/см³. Объемная доля углекислоты в форме жидкости CO_{2,жидк.} и газа CO_{2,газ} определена через величины их плотностей при 20 °С (0.77 и 0.12 г/см³, соответственно) путем совместного

решения уравнений материального и объемного баланса. В таблице 1 приведены также значения «валовой» плотности для флюида при его формальной гомогенизации (d , г/см³) в объеме автоклава. Коэффициент $K_{заполн.}$ отвечает степени заполнения автоклава суммарным объемным двух жидкостей: водно-солевой раствор и жидкая CO₂.

Схематическая иллюстрация взаимоотношений компонентов исследуемой системы, отображенное в пространстве вакуоли (подобие газового-жидкого включения), приведено на рис. 1.

Рис. 1. Схематическое отображение фазового состава автоклавных опытов, которое отвечает подобию состава газово-жидких включений с водно-солевыми жидкостями в присутствии углекислоты по данным в табл. 1: оп. 1 – а; оп. 2 – б; оп. 4 – в

По данным из рисунка очевидно проведение опытов в условиях типичных соотношений жидких и газовых фаз на многих природных объектах, например, на Богунайском месторождении (Енисейский край, Россия) [4]. Опыт 1 – аналог существенно водных включений вторичного происхождения. Опыт 2 отвечает водно-углекислотному составу включений с примерно равными отношениями раствор/CO₂ и которые являются самыми типичными. Высокое содержание углекислоты в опыте 4 ($V_{CO_2,жидкость} + V_{CO_2,газ}$), равное 67.8 %, также не является исключением. Характерно, что только чисто водно-солевой раствор с выбранной загрузкой отличается по «валовой» плотности и коэффициенту заполнения от этих величин для опытов с водно-газовыми компонентами (см. табл. 1). Для остальных случаев несмотря на разные соотношения раствор/газ плотность отвечает величинам около 0.7 г/см³ при заполнении жидкими фазами с коэффициентом близким к 0.65.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ ПО ПОСТРОЕНИЮ ИЗОХОР

Данные опытов по измерению давления как функции температуры при постоянном объеме (изохоры) демонстрируются на рис. 2. Для сравнения на этот рисунок добавлены также наши результаты для чистой воды с коэффициентом заполнения 0.81 (одинаково с водно-солевым раствором – оп 1 в табл. 1). Очевидно, что по сравнению с водой точка гомогенизации солевого раствора смещается от 250 до 290 °С при давлениях 40 и 30 бар, соответственно. Из этого следует, что водные флюиды состава 22 мас. % Na₂SO₄ – 2,2% мас. % NaCl с удельной плотностью 0.98 г/см³ и меньше могут существовать в гомогенном состоянии только выше установленного значения температуры гомогенизации (290 °С). Крутые Р-Т зависимости, отвечающие гомогенному состоянию водно-солевого флюида, могут приводить к резкому изменению давления в гидротермальной системе даже при небольшом градиенте температуры.

Кривые для водно-солевой системы с углекислотой имеют типичный вид для гетероген-

ных жидко/газовых равновесий (см. рис. 2). Для всех из них характерно не линейное возрастание давления при повышении температуры. При близких величинах валовых плотностей в объеме флюида и близкой суммарной доли жидких фаз (водная и жидкая CO_2 – см. табл. 1) повышение давления на каждой изохоре происходит исключительно за счет возрастания валовой мольной доли X_{CO_2} . Таким образом имеют основания предположить, что при выбранном составе водно-солевой системы (22 мас. % Na_2SO_4 – 2,2% мас. % NaCl) с углекислотой и величинах массовой нагрузки на объем флюида (валовая плотность – около 0.7 г/см^3) температура гомогенизации не достигается вплоть до $375\text{--}400^\circ\text{C}$ и давлений до $600\text{--}800 \text{ бар}$.

Рис. 2. Изохоры в координатах P-T для воды, водно-солевого и смешанного газосодержащего флюида состава 22 % мас Na_2SO_4 и 2,2 % мас NaCl при разной мольной доли CO_2 (указана цифрами).

5. ВЫВОДЫ

По результатам экспериментальных измерений установлено, что по сравнению с водой точка гомогенизации солевого раствора состава 22 мас. % Na_2SO_4 – 2,2 мас. % NaCl с удельной плотностью 0.98 г/см^3 смещается от 250 до 290°C при давлениях 40 и 30 бар , соответствен-

но. При температурах $325\text{--}400^\circ\text{C}$ и давлениях до 800 бар гомогенное состояние концентрированных сульфатно-хлоридных флюидов требует уменьшения величин их плотностей до 0.7 г/см^3 .

Охарактеризованы приведенные к комнатной температуре взятые составы сульфатно-хлоридных водных растворов в присутствии углекислоты: а) водно-углекислый тип ($X_{\text{CO}_2} = 0.15\text{--}0.22$) с валовой плотностью 0.7 г/см^3 , объемная доля жидкой CO_2 изменяется в интервале $20\text{--}25\%$; б) углекисло-водный флюид ($X_{\text{CO}_2} = 0.38$), валовая плотность 0.7 г/см^3 , содержит 45% CO_2 .

Для всех составов и валовых плотностей выбранного сульфатно-хлоридного флюида температура его гомогенизации оказалась недостижимой вплоть до температур $375\text{--}400^\circ\text{C}$ и давлений $600\text{--}800 \text{ бар}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисенко А.С., Боровиков А.А., Васюкова Е.А., Павлова Г.Г., Рагозин А.Л., Прокопьев И.Р., Владыкин Н.В. Окисленные магматогенные флюиды, их металлоносность и роль в рудообразовании // Геология и геофизика – Т. 52. – № 1. – 2011.
2. Лаптев Ю.В. Сульфатно-хлоридные высокотемпературные флюиды с участием золота и редких элементов (экспериментальные данные) // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – №3. – Ч. 1. – 2014. – С. 86-88.
3. Лаптев Ю.В., Борисенко А.С., Прокопьев И.Р. Эксперименты с сульфатно-хлоридно-углекислыми флюидами в присутствии золота и сульфидов Fe, Mo. – В сб.: Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. – Москва: ГЕОХИ РАН, 2016. – С. 136-137.
4. Рябуха М.А., Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Хоменко М.О., Сазонов А.М. РТХ-параметры метаморфогенных и гидротермальных флюидов: изотопия и возраст формирования Богунайского золоторудного месторождения южной части Енисейского кряжа (Россия) // Геология и геофизика. – Т. 56. – № 6. – 2015. – С. 1153-1172.

EXPERIMENTAL STUDY OF WATER-SALT FLUIDS AT HETEROGENEOUS PARAMETERS AND IN THE PRESENCE OF CARBON DIOXIDE

Laptev Yu. V.

VS Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Pr-t Akademika Koptuyuga, 3, Novosibirsk 630090, Russia, laptev@igm.nsc.ru

ABSTRACT: For the first time for a water – salt system of 22 mass % Na_2SO_4 – 2.2 mass % NaCl in the presence of and without carbon dioxide, isochoric P-T dependences for temperature intervals of $200\text{--}420^\circ\text{C}$ and pressures of $200\text{--}800 \text{ бар}$ have been experimentally measured. The composition of fluids is described in detail in terms of their similarity to the composition of gas-liquid natural inclusions. For pure water-salt fluid with a specific density of 0.8 г/см^3 homogenization temperature is 290°C , pressure 30 бар . In water-carbon dioxide fluids ($X_{\text{CO}_2} = 0.15\text{--}0.22$) with a gross density of 0.7 г/см^3 , the volume fraction of liquid CO_2 varies in the range of $20\text{--}25\%$. Carbon dioxide-water fluids ($X_{\text{CO}_2} = 0.38$) at the same gross density 0.7 г/см^3 contain 45% CO_2 . The temperature of homogenization for all compositions and total densities of selected sulfate-chloride fluid in the presence of carbon dioxide has not been possible up to temperatures of $375\text{--}400^\circ\text{C}$ and pressure $600\text{--}800 \text{ бар}$.