

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

**Ю.В. Лаптев**

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т. Коптюга, 3, Россия*

Опыты проведены в рамках модели магматогенных процессов при формировании месторождений с участием флюидов сульфатно-сульфидно-хлоридного типа. Экспериментально определены удельные объемы ( $\rho$ , см<sup>3</sup>/г) флюидов состава 2 м Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O и 2 м Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5 м NaCl-H<sub>2</sub>O при температуре 300–450 °С, давлении 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  $P = 230\text{--}550$  бар и  $T = 376$  °С. Впервые установлены эффекты явного уменьшения растворимости сульфидов и, наоборот, повышения растворимости золота с повышением давления от 230 до 550 бар.

*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**

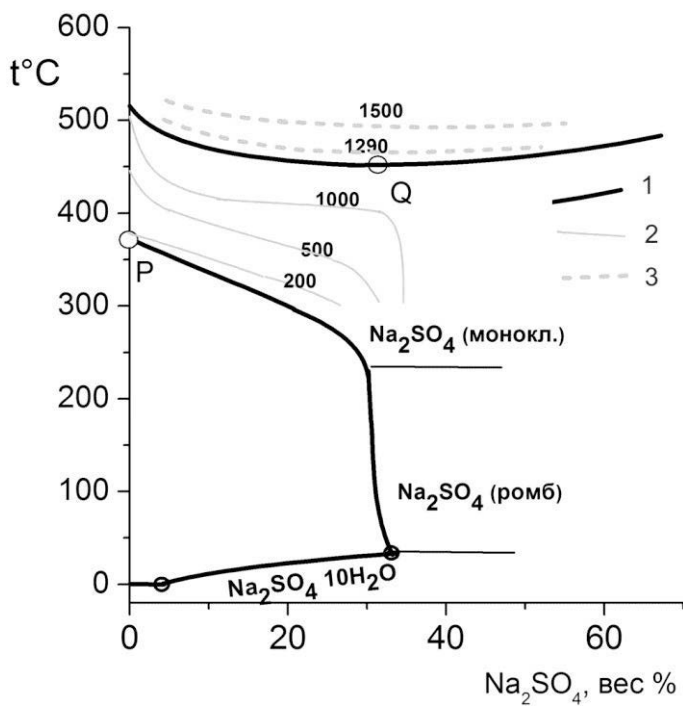
Experiments are carried out within the bounds of the magmagenesis process model during the deposits formation with participation of sulphate-sulphide-chloride fluids. Specific volumes ( $\rho$ , cm<sup>3</sup>/g) of fluids with composition of 2 m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O and 2 m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5 m NaCl-H<sub>2</sub>O in the range of 300–450 °С, 100–700 bars with measurement of their homogenization parameters ( $T_{\text{gom}}$ ,  $P_{\text{gom}}$ ) are experimentally determined. These fluids are studied for an influence of pressure on solubility changes of gold and synthesized Fe, Cu, Mo sulfides at  $P = 230\text{--}550$  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.

*sulphate-chloride fluids, above-critical conditions, migrational ability, ore components*

В 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 [1, 2]. Показано, что участие окисленных сульфатсодержащих флюидов в процессах рудообразования типично для разных по составу магматических комплексов: Cu-Mo-порфировых гранитоидных [2, 3, 9], щелочных и щелочно-базитовых [4, 6, 7].

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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5 м NaCl (в пересчете на массовое содержание – 22 мас. % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3 мас. % NaCl) (м – моляльность, известный способ записи мольной концентрации компонента в 1 кг H<sub>2</sub>O). В пересчете на массовое содержание компонентов приведенные величины моляльности соответствуют 22 мас. % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 3 мас. % NaCl. Первые данные по измерениям физико-химических свойств концентрированных водно-солевых флюидов сульфатно-хлоридного состава при повышенных температурах приведены в монографии М. И. Равича [8], в которой детально исследована система Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O. Показано, что ввиду особых свойств сульфатсодержащих флюидов предельные концентрации растворенного сульфата натрия определяются степенью осаждения тенардита Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O [5].

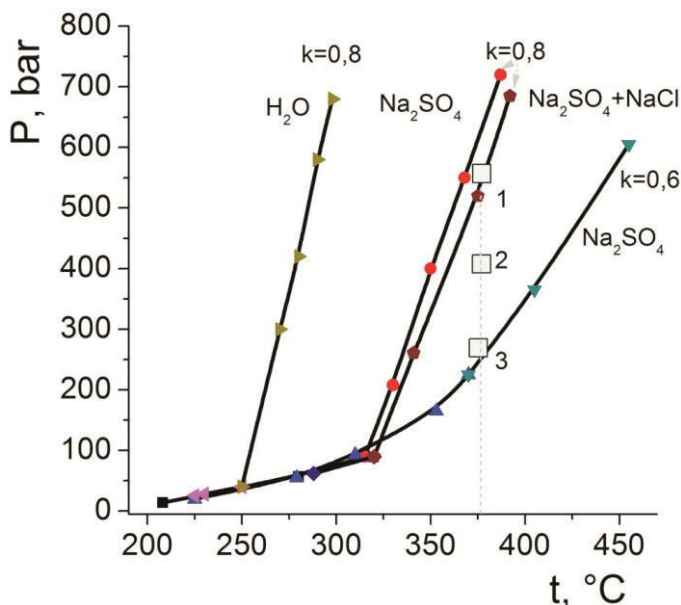


**Рис. 1. Схема диаграммы по растворимости Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в H<sub>2</sub>O, построенная по данным [8] (P и Q – первая и вторая критические точки соответственно).**

1 – трехфазное равновесие «твердое – раствор – пар» (низкотемпературная область – < 373 °С, низкие давления) или «твердое – раствор 1 – раствор 2» (высокотемпературная область – 450–520 °С); 2 – двухфазное равновесие «твердое (Na<sub>2</sub>SO<sub>4тв</sub>) – 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 ( $\rho$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) 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).



**Рис. 2.** Изохоры в координатах P–T для флюидов состава 2m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O и 2m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,5m NaCl – H<sub>2</sub>O, построенные по данным наших измерений при коэффициентах заполнения  $k = 0,6$  и  $k = 0,8$  в сопоставлении с данными для воды по справочнику [10] при  $k = 0,8$ .

Фигурные обозначения 1, 2 и 3 отвечают температуре и давлению в опытах по синтезу сульфидов

По этим изохорическим зависимостям с учетом плотности загруженных растворов (при обычной температуре) рассчитаны не только удельные объемы надкритических флюидов состава 2 m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O и 2 m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–0,5 m NaCl–H<sub>2</sub>O, но также и  $T_{\text{гом}}$ ,  $P_{\text{гом}}$  – параметры точки гомогенизации флюидов указанного состава температуру (табл. 1). В таблице для сравнения приведены справочные данные для воды [10]. Очевидно, что при одном и том же  $k_v = 0,8$  добавление солей в воду приводит к резкому уменьшению удельного объема надкритического флюида ( $\rho$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и повышению  $T_{\text{гом}}$ ,  $P_{\text{гом}}$ . Уменьшение  $k_v$  до 0,6 для состава 2 m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O способствует увеличению всех измеряемых параметров гомогенизации.

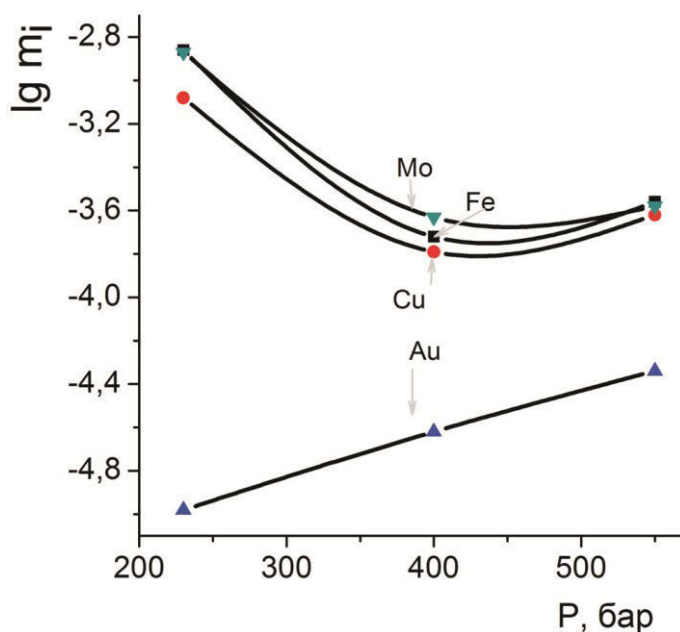
**Таблица 1.** Измеренные параметры гомогенизации (удельный объем  $\rho$ , температура  $T$ , давление  $P$ ) флюидов указанного состава при разных объемных коэффициентах заполнения ( $k_v$ ).

| Состав флюида  | $k_v$ | $\rho$ , $\text{см}^3/\text{г}$ | $T_{\text{гом}}$ , °C | $P_{\text{гом}}$ бар |
|--|-------|---------------------------------|-----------------------|----------------------|
| H <sub>2</sub> O   | 0,8   | 1,25                            | 250                   | 50                   |
| 2m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –H <sub>2</sub> O           | 0,8   | 1,04                            | 312                   | 80                   |
| 2m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –0,5m NaCl–H <sub>2</sub> O | 0,8   | 1,025                           | 318                   | 100                  |
| 2m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> –H <sub>2</sub> O           | 0,6   | 1,38                            | 368                   | 180                  |

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  $H_2O-2\text{ m Na}_2SO_4-0,5\text{ m NaCl}$ . При выбранной температуре опытов  $376\text{ }^\circ\text{C}$  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  $0,02\text{ m}$ . Золото вводилось в виде взвешенной фольги. Содержание элементарной серы было равно  $0,3\text{ m}$ , что соответствовало примерно 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).



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

Очевиден явный эффект повышения растворимости золота с ростом давления от  $230$  до  $550$  бар. При этом концентрации Au (интервал  $\lg m_{Au}$  от  $-5$  до  $-4,5$  соответствует его содержаниям от  $2$  до  $6\text{ мг/л}$ ) отвечают величинам, достаточным для возможности переноса золота 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.*

### ЛИТЕРАТУРА

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