

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ

DOI: 10.30695/zrmo/2019.1481.09

© Ю. В. ЛАПТЕВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И РАСЧЕТНАЯ МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРИТ-СФАЛЕРИТ-БАРИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ ПРИ СМЕШЕНИИ ФЛЮИДОВ

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Акад. Контюга, 3;
e-mail: laptev@igm.nsc.ru*

Проведено экспериментальное и термодинамическое исследование условий образования сульфидов и сульфатов при смешении флюидов, как важнейшего геохимического процесса в условиях современного гидротермального рудообразования на дне океанов. Методика опытов основывалась на взаимодействии компонентов по схеме $H_2S (H_2SO_4) + MeCl_2 \rightarrow MeS (MeSO_4) + 2HCl$ в высокотемпературных условиях. Путем смешивания водных растворов хлоридов цинка, железа и бария с сульфидсодержащими растворами синтезированы сфалерит и пирит совместно с баритом при температурах 200, 250 и 275 °C и давлении до 100 бар. Данные опытов послужили основой для проверки корректности расчетной модели. В расчетах использовался специальный модуль для определения неидеального раствора сфалерита ($ZnS-FeS$) в рамках асимметричной модели Маргулиса. Содержание железа в сфалерите, определенное по результатам эксперимента и данным расчетов при 243 °C, соответствует 1.0 и 1.5 мас. % соответственно. Близость полученных значений свидетельствует о корректности разрабатываемой модели образования полиметаллических руд в океанических постройках.

Ключевые слова: эксперимент, пирит, сфалерит, барит, смешение флюидов.

Yu. V. LAPTEV. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL MODEL OF PYRITE-SPHALERITE-BARITE ASSEMBLAGE FORMATION UNDER THE MIXING OF FLUIDS

*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch RAS,
Novosibirsk, Russia*

Experimental and thermodynamic study of the formation conditions of sulfates and sulfides under the mixing of fluids has been carried. This geochemical process is very important for modern sulfide ore formation at the floor of the oceans. Experimental procedure was based on the scheme $H_2S (H_2SO_4) + MeCl_2 \rightarrow MeS (MeSO_4) + 2HCl$. During experiments, sphalerite and pyrite, together with barite, were synthesized by mixing aquatic solutions of chloride of zinc, iron, and barium with sulfide-containing solutions at temperature of 200–275 °C and pressure of 100 bar. Experimental data on the composition of fluid and solid phases were used to validate a computational model. To calculate the composition of non-ideal solid solution of sphalerite ($ZnS-FeS$), the Margules asymmetric model was applied. Contents of iron in sphalerite calculated through this model and determined from experiments at 243 °C are 1.5 and 1.0 wt % correspondingly. The good similarity of these values indicates the feasibility of the proposed model of deep-sea sulfide ore formation in ocean floor structures.

Key words: experiment, pyrite, sphalerite, barite, mixing of fluids.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химическое моделирование природного гидротермального сульфидообразования наиболее перспективно при изучении современных рудных объектов дна океана, когда первичные минеральные ассоциации минералов в наименьшей мере подвержены вторичным изменениям. Развитие гидротермальной системы в условиях контрастной зоны смешения глубинных разогретых флюидов с холодными океаническими водами (Викентьев, 2004; Богданов и др., 2006; Масленникова, Масленников, 2007) требует особых методов моделирования (Tivey, McDuff, 1990; Tivey, 1995; Гричук, 2000).

Ранее (Лаптев, 2015) была проведена конкретизация физико-химических параметров (температуры и состава флюида) устойчивости сульфидно-сульфатной ассоциации (включающей пирит, сфалерит и барит) из образцов рудопоявлений Краснов и Ашадзе (Срединно-Атлантический хребет) в рамках решения прямой и обратной вычислительной задачи. В настоящем исследовании с целью проверки корректности результатов расчетов проведено экспериментальное моделирование процессов образования сульфидов и барита при смешении хлоридов металлов и сероводорода. С этой целью использован новый методический прием по созданию окислительно-восстановительных условий, отвечающих условиям образования дисульфидной фазы (пирита) за счет частичного окисления Fe^{2+} в металлоносном растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Использовался автоклав из титанового сплава ВТ-8 объемом 50 см^3 со встроенным внутренним вентилем в зоне повышенных температур для прямого подключения ручного гидропресса. Смешение растворов производилось в нагретом состоянии автоклава при температурах 200, 250 и 275 °С на столе установки для гидротермальных исследований (УВД 2000 конструкции Института экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка). Для перемешивания раствора применялось покачивание автоклава вокруг поперечной оси со скоростью 20 раз/мин.

Синтез фаз осуществлялся по схеме $H_2S (H_2SO_4) + MeCl_2 \rightarrow MeS (MeSO_4) + 2HCl (H_2SO_4)$ непосредственно в высокотемпературных условиях. Концентрации компонентов раствора задавались таким образом, чтобы количество получаемой твердой фазы составляло 100—200 мг. Объем водного раствора в автоклаве, который содержал H_2S и $NaOH$, был равен 40 мл. Количество вводимого через гидропресс раствора хлоридов металлов $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $BaCl_2$ было равно примерно 5 мл, что слабо влияло на изотермические условия смешивания.

Для создания промежуточных окислительно-восстановительных условий вводимый смешанный раствор $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $BaCl_2$ частично окислялся титрованным раствором перекиси водорода с частичным переводом Fe^{2+} до Fe^{3+} . Селективное фотометрическое определение разновалентных форм железа позволило задавать их фактическое соотношение при проведении параллельных термодинамических расчетов. Оптимальным было принято окисление Fe^{2+} на уровне 50 %. При такой степени окисления смешанный раствор приобретал красноватый цвет. За счет интенсивного гидролиза Fe^{3+} величина рН раствора

снижалась от 6 до 2.2. Расчеты равновесного состава такого раствора, выполненные с помощью программы HCh для 25 °С показали, что преобладающими формами железа являются Fe^{2+} , FeCl^+ , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Расчетная величина pH составила 1.9. Прогнозировалось частичное осаждение железа в форме гематита Fe_2O_3 (около 30 % от всего железа). Фактически же после приготовления опытного раствора и его выдержке в течение 1 ч образования гематита не происходило.

При взятых объемных соотношениях реагирующих растворов из-за низкой растворимости барита и сульфидов цинка и железа введение уже первых капель раствора хлоридов металлов вызывало образование твердой фазы. При проведении процесса смешивания длительностью от 5 до 60 мин приведенная скорость образования твердых фаз менялась от 400 до 35 мг твердого вещества в 1 л раствора за 1 мин. Существенного изменения морфологии твердофазных продуктов при этом не было зафиксировано. Ниже представлены результаты опытов при усредненной скорости порядка 60 мг твердого вещества в 1 л за 1 мин.

В результате осаждения сульфидов и барита практически достигался предел гомогенизации флюида при конечной доле газовой фазы порядка 2—3 % от объема. Во всех случаях давление в автоклаве не превышало 100 бар.

Для изучения состава продуктов опытов был использован комплекс традиционных методов: химико-аналитические определения, рентгеновская дифракция (DRGP-7, CoK_α , Ni фильтр), сканирующая электронная микроскопия (TESCAN MIRA 3 LMU JSM—6510LV), микрорентгеноспектральный анализ (JEOL Flax Seam T566).

Расчеты проводились с помощью вычислительной программы HCh на основе базы термодинамических данных UNITERM (Шваров, 2008). Впервые использовался расчетный модуль для определения реального состава сфалерита (неидеальный твердый раствор ZnS-FeS), разработанный Ю. В. Лаптевым и Ю. В. Шваровым (2012) в рамках асимметричной модели Маргулиса (Delgado, Soler, 2005).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Опыты проведены при температурах 200, 250 и 275 °С при давлениях, слабо превышающих давление насыщенного пара растворов (до 100 бар). Основной раствор в автоклаве был приготовлен насыщением сероводородом раствора 0.03 *m* NaOH при добавке 0.17 *m* NaCl до значений pH = 6.3.

Состав вводимого раствора $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})\text{Cl}_n$, ZnCl_2 и BaCl_2 приведен в табл. 1. Концентрации в таблице даны с учетом конечного разбавления после смешивания с основным раствором. Здесь же приведены валовые концентрации растворенного железа.

В результате экспериментов осаждались пирит и сфалерит. Появление в растворе сульфатной серы приводило к частичному (10—15 %) осаждению бария в форме барита. В соответствии со схемой осаждения сульфидов $\text{H}_2\text{S} + \text{MeCl}_2 \rightarrow \text{MeS} + 2\text{HCl}$ величина pH возрастала до 1.9—2.2.

Образование пирита, сфалерита и барита происходило уже в первые минуты. При 200 и 250 °С дополнительно к пириту кристаллизовался марказит. По данным рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии,

Данные по составу растворов из опытов в системе
 $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})\text{Cl}_n\text{—ZnCl}_2\text{—BaCl}_2\text{—NaCl—NaOH—H}_2\text{O}$ при температурах 200, 250 и 275 °С
 Data on the composition of solutions from experiments in the system
 $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})\text{Cl}_n\text{—ZnCl}_2\text{—BaCl}_2\text{—NaCl—NaOH—H}_2\text{O}$ at temperatures 200, 250 and 275 °С

$T, ^\circ\text{C}$		$\text{H}_2\text{S}, m$	Fe, m	Zn, m	Ba, m	SO_4^{2-}, m
200	1	0.140	0.011	0.0160	0.006	—
	2	0.090	0.004	0.0005	0.005	0.005
250	1	0.130	0.012	0.0160	0.006	—
	2	0.110	0.004	0.0017	0.005	0.005
275	1	0.140	0.013	0.0170	0.006	—
	2	0.105	0.004	0.0020	0.005	0.005

Примечание. 1 — данные состава раствора в исходном состоянии; 2 — данные состава раствора после экспериментов.

рассматриваемый процесс высокотемпературного смешения обеспечивал формирование более совершенной кристаллической структуры новообразованных фаз (по сравнению с синтезом тех же фаз при комнатной температуре). Осаждение (от 200 до 35 мг твердого вещества в 1 л раствора за 1 мин с общей длительностью процесса 30 мин) мало влияло на морфологию и степень кристалличности новообразованных продуктов. Повышение температуры синтеза барита (от комнатной до 250 °С) привело к увеличению размеров его кристаллов от 1 до 10 мкм (рис. 1, *а*). Одновременное увеличение размеров частиц сфалерита (от 1 до 5 мкм) сопровождалось при 250 °С образованием почковидных агрегатов (рис. 1, *б*).

Малые размеры частиц не позволили определить железо в сфалерите микрорентгеноспектральным методом. Синтез пирита также не сопровож-

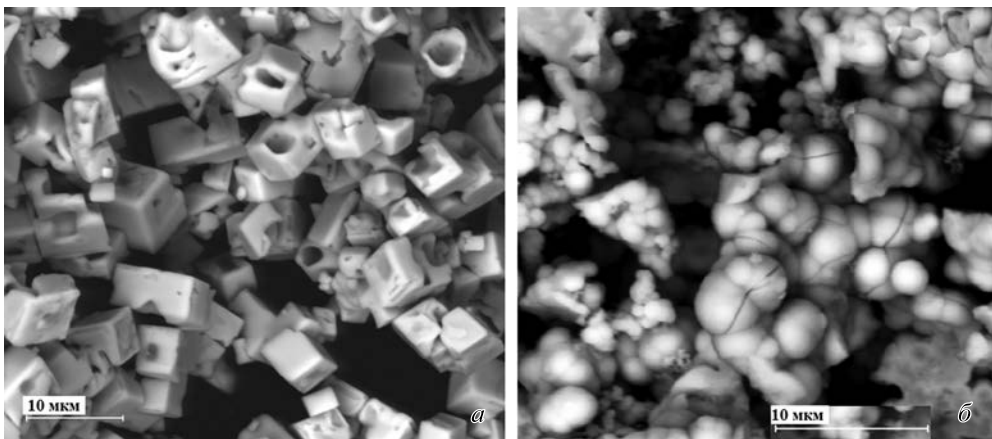


Рис. 1. SEM образцов, синтезированных в опытах с длительностью 30 мин.

а — футлярные кристаллы барита; *б* — почковидные агрегаты сфалерита.

Fig. 1. SEM-images of samples synthesized in experiments with duration of 30 min: *a* — case-shaped barite crystals; *b* — kidney-shaped aggregates of sphalerite.

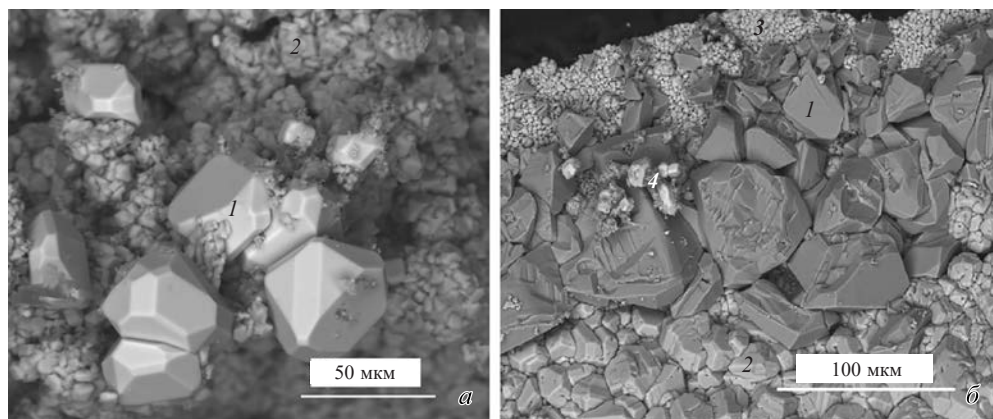


Рис. 2. SEM образцов, синтезированных в опыте с длительностью 2 сут.

a — крупнокристаллический барит (1) с мелким сфалеритом (2); *b* — кристаллы пирита (1), сфалерита (2, 3), барита (4).

Fig. 2. SEM-images of samples synthesized in experiment with duration of 2 days: *a* — coarse-crystalline barite (1) with small sphalerite (2); *b* — pyrite crystals (1), sphalerite (2, 3), barite (4).

дался формированием хорошо различимых кристаллов (>1 мкм). Для увеличения размеров кристаллов была усложнена методика проведения опытов. После смешивания растворов в течение 2 ч опыты были продолжены еще на двое суток с созданием небольшого термического градиента (5—7 °С). По этой процедуре проведен тестовый опыт в температурном интервале кристаллизации 243 ± 3 °С при гомогенном состоянии флюида ($P \approx 100$ бар). В этих условиях в верхнюю часть автоклава произошло переотложение вещества с достаточной крупностью кристаллов пирита, сфалерита и барита (рис. 2).

Результаты химического анализа минералов приводятся в табл. 2. Составы сфалерита и пирита отвечают стехиометрическим формулам. Содержания Ва и SO_4 в барите оказываются заниженными. По содержанию железа синтезированный сфалерит относится к маложелезистой разновидности (<1 мас. %).

Таблица 2

Элементные составы сфалерита, пирита и барита (мас. %) по данным микрорентгеноспектрального анализа

Chemical composition of sphalerite, pyrite and barite (wt %)

Номер образца	S	Zn	Cu	In	Ba	Fe	Сумма	Фаза
70	32.51	65.83	0.00	0.02	0.00	0.96	99.32	ZnS
71	32.81	64.83	0.03	0.03	0.00	1.04	98.74	
72	33.12	65.72	0.00	0.02	0.00	0.88	99.75	
73	32.63	65.74	0.00	0.00	0.02	1.04	99.43	
74	54.55	0.15	0.04	0.00	0.00	47.05	101.79	FeS ₂
76	32.06	0.11	0.00	0.05	64.08	0.00	96.31	BaSO ₄

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ

По данным расчетов, равновесными твердыми фазами оказались только сфалерит и пирит при отсутствии барита. Результаты сопоставления концентраций компонентов раствора по расчетным и экспериментальным данным приведены на рис. 3.

Кривые концентраций Fe, Zn, Ba соответствуют растворимости пирита, сфалерита и барита. Как по экспериментальным данным, так и в расчетах, зависимость содержания железа от температуры имеет нелинейный вид с минимумом при 250 °С (рис. 3, а). Отклонения данных эксперимента от расчетных значений в сторону низких величин на уровне 10 % наблюдаются для 200 и 275 °С. Концентрации цинка при $t = 250$ и особенно при 275 °С оказались ниже расчетных (рис. 3, б).

Проведение опытов в условиях избыточных количеств сульфидной серы (концентрация H_2S после завершения опытов на уровне 0.1 m , табл. 1) исключает возможность сохранения в равновесии с пиритом окисленных форм железа. С учетом данных расчетов преобладающими формами железа в кислых H_2S -содержащих растворах являются Fe^{2+} и $FeCl^+$ при их доле в общем балансе 99.7 %.

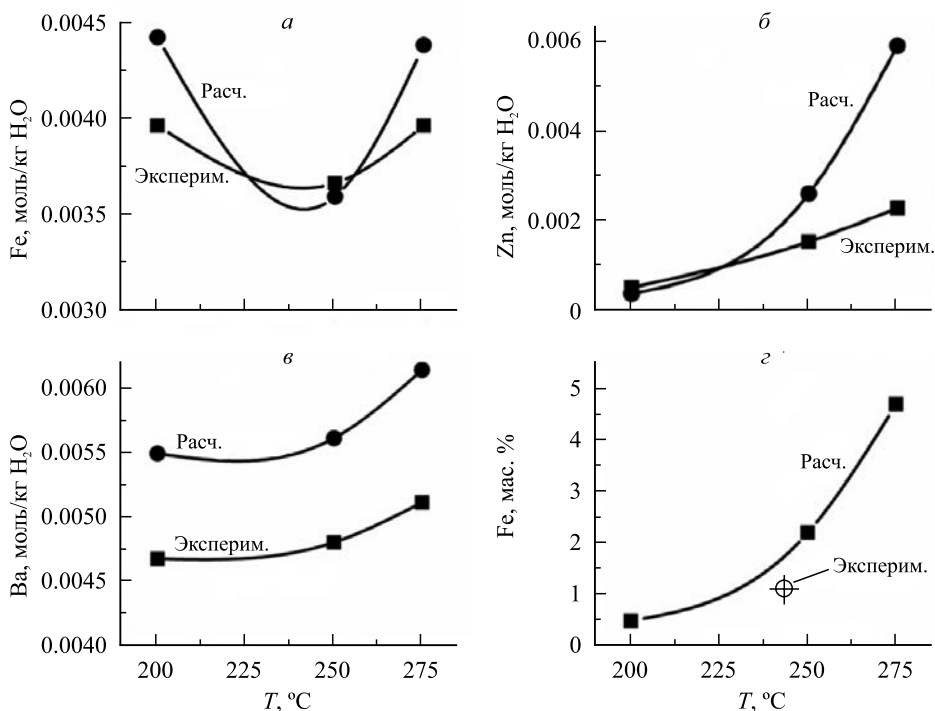


Рис. 3. Сопоставление зависимостей по экспериментальным данным с расчетными величинами в системе $(Fe^{2+}/Fe^{3+})Cl_n-ZnCl_2-BaCl_2-NaCl-NaOH-H_2O$ от температуры для концентраций Fe (а), Zn (б), Ba (в) в растворах и содержаний Fe (z) в сфалерите.

Fig. 3. Comparison of dependences of experimental data with calculated values in the system $(Fe^{2+}/Fe^{3+})Cl_n-ZnCl_2-BaCl_2-NaCl-NaOH-H_2O$ on temperature for Fe (а), Zn (б) and Ba (в) concentrations in solutions and Fe contents in sphalerite (z).

Особого внимания заслуживает факт образования барита в экспериментах вследствие появления в растворах сульфатной серы (около 0.005 *m*; табл. 1). Согласно расчетам, при заданных условиях образования барита не происходит (рис. 3, *в*).

На рис. 3, *з* показано положение точки состава сфалерита (содержание железа, мас. %) в экспериментальном образце относительно расчетной кривой для температурного диапазона 200—275 °С. Наблюдаемое различие в точке при 243 °С следующее: $C_{Fe} = 1 \pm 0.1$ мас. % в синтезированном образце и $C_{Fe} = 1.5$ мас. % по данным расчетов.

Расчетные концентрации близки к экспериментальным, за исключением содержания цинка при температуре 275 °С (рис. 3, *б*). Некоторое занижение содержания железа в составе сфалерита (рис. 3, *з*) вероятно связано с погрешностями экспериментальных методик и ограниченной точностью оценок изотермических потенциалов в базе данных.

Вызывает вопрос отсутствие барита во всех опытах. Ранее проведенное моделирование условий образования пирита, сфалерита и барита для гидротермальных систем Краснов и Ашадзе (Лаптев, 2015) показало, что образование сульфата бария в равновесных условиях лимитируется повышенным окислительно-восстановительным режимом флюидов. При этом состав сфалерита, как индикатора фугитивности серы и кислорода (Barton, Toulmin, 1966; Бартон, Скиннер, 1970), характеризуется очень низким содержанием железа (0.3 мас. %). В проведенных опытах кристаллизуется гораздо более высокожелезистый сфалерит. Возможно это указывает на неравновесность системы в отношении барита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на основе экспериментальных и расчетных данных показана возможность моделирования гидротермальных процессов, протекающих на геохимическом барьере за счет резкой смены физико-химических условий при формировании сульфидно-сульфатной зональности в океанических постройках.

Установлено, что в условиях быстрого смешивания флюидов (приведенная скорость осаждения 60 г твердого вещества в 1 м³ за 1 мин) при температурах 200—275 °С характерно образование хорошо сформированных структур с малыми размерами частиц (до 5—7 мкм). Существенное возрастание размера синтезированных продуктов (до 40—80 мкм) происходит при повышении длительности процессов до 2 сут и при создании низкоградиентных температурных условий.

Быстрое осаждение не препятствует установлению равновесия в системе. Этот вывод подтверждается близостью результатов экспериментов и расчетных данных, что свидетельствует о корректности экспериментально-расчетной модели образования полиметаллических руд в океанических постройках.

Степень восстановления флюидов является наиболее важным фактором существования барита в ассоциации со сфалеритом и пиритом. Их совместное нахождение и одновременно повышенное содержание железа в сфалерите ($C_{Fe} \geq 1.0$ мас. %) может служить критерием неравновесного образования

сульфидов и барита в гипогенных условиях при умеренных температурах (200—300 °С).

Исследование выполнено в рамках государственного задания «Щелочной магматизм юга Сибири: рудоносность, источники вещества, эволюция систем и флюидный режим», проект № 0330-2016-0002.

Список литературы

Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Сагалевиц А. М., Гурвич Е. Г. Гидротермальный рудогенез океанского дна. М.: Наука, **2006**. 527 с.

Бартон П. Б., Скиннер Б. Дж. Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, **1970**. С. 211—285.

Викентьев И. В. Условия формирования и метаморфизм колчеданных руд. М.: Научный мир, **2004**. 344 с.

Гричук Д. В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М.: Научный мир, **2000**. 304 с.

Лаптев Ю. В. Реконструкция физико-химических условий сульфидообразования для гидротермальных систем Краснов и Ашадзе (Срединно-Атлантический хребет) // Геология и геофизика. **2015**. Т. 56. № 6. С. 1141—1152.

Лаптев Ю. В., Шваров Ю. В. Использование неидеальных термодинамических моделей сфалерита и пирротина в компьютерном моделировании гидротермальных систем // Геол. рудн. месторожд. **2012**. Т. 54. № 4. С. 360—369.

Масленникова С. П., Масленников В. В. Сульфидные трубы палеозойских «черных курильщиков» (на примере Урала). Екатеринбург; Миасс: УрО РАН, **2007**. 312 с.

Шваров Ю. В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows // Геохимия. **2008**. № 8. С. 898—903.

References

Bogdanov Y. A., Lisitsyn A. P., Sagalevich A. M., Gurchich E. G. Hydrothermal ore genesis of the ocean floor. Moscow: Science, **2006**. 527 p. (in Russian).

Barton P. B., Skinner B. J. Stability of sulfide minerals. In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Ed. Barnes, H. L. New York: Holt, Rinehart and Winston, Inc., 1967. P. 236—333.

Barton P. B., jr., Toulmin P. III. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.* **1966**. Vol. 61. N 5. P. 815—849.

Grichuk D. V. Thermodynamic models of submarine hydrothermal systems. Moscow: Scientific World, **2000**. 304 p. (in Russian).

Delgado J., Soler A. An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850 °C and up to 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2005**. Vol. 69. N 4. P. 995—1006.

Laptev Yu. V. Computer reconstruction of the physicochemical conditions of sulfide formation for the Krasnov and Ashadze hydrothermal systems. *Russian Geol. Geophys.* **2015**. Vol. 56. P. 865—874.

Laptev Y. V., Shvarov Yu. V. Computer simulation in hydrothermal systems with allowance for nonideality of sphalerite and pyrrhotite. *Geol. Ore Deposits.* **2012**. Vol. 54. N 4. P. 304—312.

Maslennikova S. P., Maslennikov V. V. Paleozoic «black smokers» sulfide chimneys (after the example of Urals). Ekaterinburg: UB RAS, **2007**. 312 p. (in Russian).

Vikentiev I. V. Formation and metamorphism of volcanic-associated sulfide deposits. Moscow: Scientific World, **2004**. 344 p. (in Russian).

Shvarov Yu. V. HCh: New potentialities for the thermodynamic simulation of geochemical systems offered by Windows. *Geochem. Int.* **2008**. Vol. 46. N 8. P. 898—903.

Tivey M. K. The influence of hydrothermal fluid composition and advection rates on black smoker chimney mineralogy: Insights from modeling transport and reaction. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1995**. Vol. 59. N 10. P. 1933—1949.

Tivey M. K., McDuff R. E. Mineral precipitation in the walls of black smoker chimney: a quantitative model of transport and chemical reaction. *J. Geophys. Res.* **1990**. Vol. 95. P. 12 617—12 637.

Поступила в редакцию
26 июня 2018 г.