

Член-корреспондент АН СССР С. Н. ИВАНОВ, Л. Н. КСЕНОФОНТОВА,
В. Н. АНФИЛОВ

ЭФФЕКТ ДЖОУЛЯ — Т ОМСОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ КАК ФАКТОР РУДООТЛОЖЕНИЯ

Одной из основных проблем теории рудообразования является проблема локализации процесса рудоотложения на определенном интервале глубин гидротермальных систем. Особенно важным ее решение оказывается для месторождений жильного типа, в которых отсутствует литологический контроль оруденения. Как показывают расчеты и физико-математическое моделирование теплового режима гидротермальных систем, их формирование происходит практически в изотермических условиях ⁽¹⁾. Поэтому разгрузки растворов в результате понижения температуры в них происходить не может. Если все-таки принять во внимание незначительный градиент температуры в гидротермальном канале, не превышающий долей градуса на 100 м, то разгрузка растворов будет происходить на огромных по протяженности участках гидротермальных систем и не может привести к образованию месторождений.

В последнее время для объяснения локализации оруденения на ограниченных интервалах глубины привлекается теория необратимого адиабатического расширения растворов при их фильтрации через экраны или сужения каналов, выполняющих роль дросселей ^(2, 3). Реализация дроссельного режима фильтрации рудоносных растворов представляется весьма вероятной.

В связи с этим интересно оценить $P - T$ -условия, в которых возможно дросселирование водных растворов, и зависимости этих параметров от состава и концентрации солевых компонентов. Для этого необходимо построить кривые инверсии, являющиеся геометрическим местом точек, отвечающих условию ⁽⁴⁾:

$$\mu = [T(\Delta V / \Delta T) - V] / c_p = 0 \quad (1)$$

или

$$T(\Delta V / \Delta T) - V = 0, \quad (2)$$

где μ — дифференциальный дроссельный эффект, V — удельный объем газа, c_p — теплоемкость при постоянном давлении.

Для построения этих кривых достаточно иметь $P - T - V$ -зависимости для интересующих нас растворов.

На рис. 1 приведены результаты расчета кривых инверсий для воды и растворов хлорида натрия различной концентрации, выполненные по $P - T - V$ -данным Кеннеди и Холсера для H_2O ⁽⁵⁾ и Леммлейна и Клевцова для растворов $NaCl$ ⁽⁶⁾. Область положительных значений дифференциального дроссельного эффекта для воды начинается от температуры 256° и с увеличением давления смещается в сторону более высоких температур (рис. 1). Таким образом, дросселирование воды при $P - T$ -условиях, лежащих правее кривой инверсии, будет приводить к ее охлаждению.

Кривые инверсии для растворов хлорида натрия — одного из основных солевых компонентов гидротермальных растворов — с увеличением концентрации $NaCl$ смещаются в область более высоких температур, но идут параллельно кривой инверсии воды (рис. 1). Отклонение кривой для 5% раствора $NaCl$ можно объяснить неточностью экспериментальных данных.

Для геологических целей особый интерес представляет величина интегрального дроссельного эффекта, позволяющая определить изменение температуры при сбросе давления на конечную величину. Для воды ее можно определить из $P-T-H$ -диаграммы, приведенной в работе Бартона и Тулмина (⁷).

Исследование дроссельного эффекта позволяет также получить важную информацию о структурных превращениях воды и водных растворов при высоких температурах и давлениях.

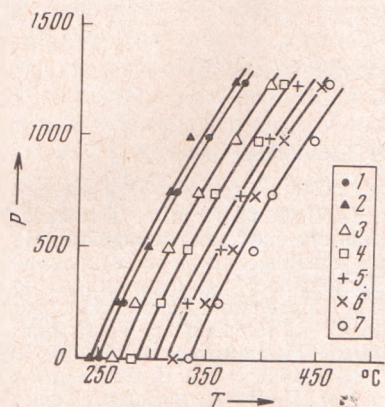


Рис. 1

Рис. 1. Кривые инверсии для воды (1) и водных растворов NaCl (2—7). Концентрация в весовых процентах: 2—5; 3—10; 4—15; 5—20; 6—25; 7—30

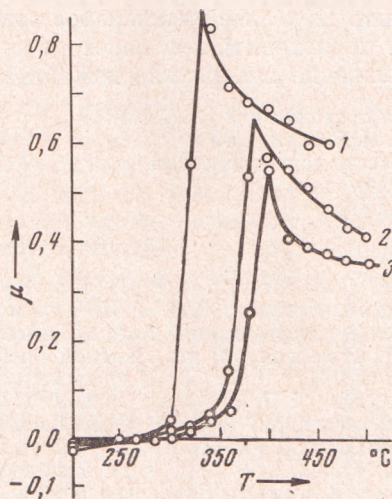


Рис. 2

Рис. 2. Изобары дифференциального дроссельного эффекта воды. 1—100, 2—200, 3—300 атм.

Из уравнения (²) следует, что температура инверсии дроссельного эффекта равна обратной величине коэффициента термического расширения α :

$$\alpha = (\Delta V / \Delta T) V,$$

который, в свою очередь, характеризует изменение взаимодействия между частицами раствора при изменении температуры, давления и концентрации компонентов.

Параллельный ход кривых инверсии для воды и растворов хлорида натрия показывает, что влияние NaCl на такой важный структурный параметр, как сжимаемость, остается постоянным в широком интервале $P-T$ -условий. В то же время, рост величины $T_{\text{инв}}$ и, следовательно, уменьшение α с увеличением концентрации NaCl показывает, что добавление хлорида натрия увеличивает силы взаимного притяжения молекул воды (возможно, за счет гидратации ионов) и приводит к возникновению в растворе более прочной структуры. Этот вывод согласуется с результатами расчета межионного расстояния в I—I-электролитах в зависимости от концентрации соли и энтропий растворения одноатомных ионов в воде (⁸).

На рис. 2 приведены изобары дифференциального дроссельного эффекта для воды, рассчитанные по таблицам Вукаловича (⁹). Изломы на кривых, в пределах точности исходных данных, попадают на кривую равновесия газ—жидкость. Интересно, что они сохраняются и выше критической точки. Аналогичным образом ведут себя изобары коэффициента расширения (¹⁰). Из этого следует однозначный вывод о том, что различия

между паром и водой остаются и выше критической точки и сохраняются до температуры 550° и давления 1000 атм. Модели жидкостей, обладающих таким свойством, предложены Фишером (¹¹). Для этих жидкостей при обходе критической точки должен наблюдаться ясно выраженный максимум изотермической сжимаемости. Сводка экспериментальных данных об экстремумах в закритической области дана Каганером (¹²).

Таким образом, расчеты кривых инверсии водных растворов хлористого натрия показывают, что области положительного дроссельного эффекта имеют $P - T$ -границы, отвечающие условиям гидротермального рудообразования. Наиболее интенсивное остывание растворов при дросселировании будет происходить при переходе через кривую равновесия пар — вода и ее продолжение в закритической области.

Институт геологии и геохимии
им. А. П. Заварицкого
Уральского научного центра
Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
26 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Пампура, В. И. Кочергин, О. А. Балышев, Ежегодник 1970, Сибгеохим, Иркутск, 1971. ² П. Тулмин III, С. П. Кларк мл., Температурные условия рудообразования, В кн. Геохимия гидротермических месторождений, М., 1970. ³ С. Н. Иванов, В кн. Закономерности размещения полезных ископаемых, 9, «Наука», 1970. ⁴ М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953. ⁵ Д. К. Кеннеди, У. Т. Холсер, Справочник физических констант горных пород, М., 1969. ⁶ Г. Г. Леммлейн, П. В. Клевцов, Геохимия, № 2, 133 (1961). ⁷ P. B. Barton, P. Toulmin, Some Mechanisms for Cooling Hydrothermal Fluids, U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, № 424-D, 1961. ⁸ S. H. Frank, Free Volume and Entropy in Condensed System, 1945. ⁹ М. П. Вукалович, Термодинамические свойства воды и пара, М., 1951. ¹⁰ А. А. Штернберг, В сборн. Рост кристаллов, 5, «Наука», 1965. ¹¹ М. Фишер, Природа критического состояния, М., 1968. ¹² М. Г. Каганер, ЖФХ, 32, 2, 332 (1958).