

Гидравлический радиус и мольная поверхность флюида в породах земной коры

В.М. Витовтова¹, В.М. Шмонов¹, А.В. Жариков²

¹Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка.

²Институт геологии рудных месторождений минералогии, петрографии и геохимии РАН, Москва.

vitovt@iem.ac.ru; shmslava@yandex.ru

На базе экспериментальных и теоретических данных установлено, что заметный эффект свободной поверхностной энергии (СПЭ) 2-4 кдж/моль при взаимодействии алюмосиликат – вода при гидротермальных условиях можно ожидать в микротрещинах размером меньше $70 \div 20$ нм, что соответствует значениям гидравлического радиуса 8×10^{-9} - 3×10^{-8} м и меньше.

Ключевые слова: поверхность, свободная поверхностная энергия, нанопоры.

Ссылка: Витовтова В.М., В.М. Шмонов, А.В. Жариков (2012), Гидравлический радиус и мольная поверхность флюида в породах земной коры, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Структурные характеристики горных пород определяют динамику движения сквозькорковых флюидов, а также вклад поверхностной энергии в термодинамические свойства флюидов в нанопорах. Влияние фазового размерного эффекта на изменение свойств веществ хорошо известен. Со стороны твердой фазы уменьшение размера частиц приводит к снижению температуры их плавления, снижению температуры образования фаз в растворах [Таусон и Абрамович, 1985], снижению температур образования твердых растворов [Акимов, 2007]. Со стороны флюидной фазы диспергирование ее нанопорами и микротрещинами приводит к изменению состава сосуществующих фаз [Шмонов и др., 1984; Шмулович и Шмонов, 1985], повышению плотности [Беленожко и Шмулович, 1990], нуклеации и формированию рудных образований из растворов [Пэк и др., 2011].

Природные флюиды находятся в микротрещинах, капиллярах и порах горных пород минимальные размеры которых могут достигать десятков и единиц нанометров. При изотермо - изобарических условиях вклад свободной энергии флюидной фазы

$$\Delta G_f = \sigma \Delta a \tag{1}$$

где σ - свободная поверхностная энергия (СПЭ) поверхности раздела фаз, (дж/м²), а Δa есть мольная поверхность флюида, (м²/моль). Чтобы определить вклад свободной энергии на состояние равновесия системы необходимы данные по свободной поверхностной энергии и мольной поверхности флюида.

Ранее нами были экспериментально определены значения свободной поверхностной энергии, σ , в системе кварц – вода для гидротермальных условий по разности в растворимостях кварцевого порошка размером 1 мкм (рис.1а) и 40 мкм (рис.1б) в воде [Лакштанов и др., 1992]. При давлении 50 МПа σ равна 0.44, 0.49 и 0.98 дж/м² при 300, 400 и 500°С соответственно; при давлении 100 МПа σ равна 0.50, 0.45 и 0.72 дж/м² при 400, 500 и 600°С соответственно.



А



Б

Рис.1

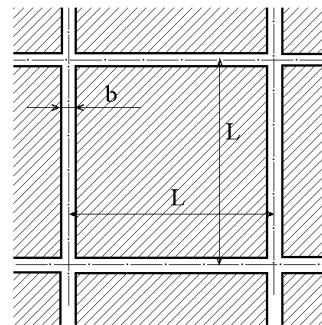


Рис.2

ВИТОВТОВА И ДР.: ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ РАДИУС И МОЛЬНАЯ

Мольная поверхность флюидной фазы для гидротермальных условий была рассчитана из PVT данных воды и поверхности пор модели породы состоящей из кристаллов кубической формы с гранью ($L-b$) и отстоящих друг от друга на расстоянии b (рис.2).

Мольная поверхность флюидной фазы, a , определяется как отношение площади поверхности пор, A_ϕ , к числу молей флюида, N , в объеме пор горной породы, V_ϕ , т.е.

$$a = A_\phi / N. \quad (2)$$

Количество флюида в порах породы при определенных p и T равно

$$N = V_\phi / v_{p,T} \quad (3)$$

где $v_{p,T}$ - мольный объем флюидной фазы. Подставляя (3) в (2) получим

$$a_{p,T} = v_{p,T} (A_\phi / V_\phi) \quad (4)$$

В гидродинамике отношение объема пор к смоченной поверхности называется гидравлическим радиусом, Rh . Так как мы рассматриваем надкритический гомогенный гидротермальный флюид, который обеспечивает полное смачивание поверхности пор, то гидравлический радиус будет равен отношению объема пор к их поверхности, $Rh = V_\phi / A_\phi$. Тогда мольная поверхность может быть определена как отношение мольного объема флюида из PVT данных к гидравлическому радиусу

$$a_{p,T} = v_{p,T} / Rh \quad (5)$$

Хорошо известно, что по мере того как размер зерна уменьшается поверхность контакта, A , между раствором и минералами возрастает. Вместе с тем, уменьшение гранулярности при постоянном размере микропор, b , с точностью до бесконечно малых, приводит к пропорциональному возрастанию объема пор. Отсюда следует, что при одних и тех же pT условиях количество флюида возрастает в то же самое число раз. Поэтому при размерах кристаллов ($L-b$) в диапазоне 0.001 мм - 10 мм гидравлический радиус и мольная поверхность флюида остаются практически постоянными. Ниже приводятся табл.1 и табл.2, которые иллюстрируют этот вывод. Важно заметить, что значение ΔG_f флюида не зависит от размера зерна модели пород, а определяется размером микротрещин (См: табл.№1 $\Delta G_f = 2740$ дж/моль при размере микротрещин 50 нм и табл.№2 $\Delta G_f = 6850$ дж/моль при размере микротрещин 20 нм).

Таблица 1. Свободная поверхностная энергия в системе H_2O-SiO_2 для модели образца горной породы размером $50 \times 50 \times 50$ мм и с размером пор $b = 50$ нм ($T = 500^\circ C$; $P = 50$ МПа; $\sigma = 0.98$ дж/м²)

Размер зерна, мм	Поверхность пор, A см ²	Объем пор, V см ³	Гидравлический радиус, Rh , см	Кол-во H_2O в порах, N моль	Мольная поверхность, Δa см ² / моль	$\Delta G_f = \sigma \Delta a$, дж/моль
0,001	6768615	17,828	2.634E-6	0,254937	2,655E+07	2602
0,01	742370	1,8652	2.513E-6	0,026673	2,783E+07	2728
0,1	74775	0,1870	2.501E-6	0,002675	2,796E+07	2734
1	7349	0,0184	2.500E-6	0,000263	2,797E+07	2741
10	600	0,0015	2.500E-6	2,14E-05	2,797E+07	2741

Таблица 2. Свободная поверхностная энергия в системе H_2O-SiO_2 для модели образца горной породы размером $50 \times 50 \times 50$ мм и с размером пор $b = 20$ нм ($T = 500^\circ C$; $P = 50$ МПа; $\sigma = 0.98$ дж/м²)

Размер зерна, мм	Поверхность пор, A см ²	Объем пор, V см ³	Гидравлический радиус, Rh , см	Кол-во H_2O в порах, N моль	Мольная поверхность, Δa см ² / моль	$\Delta G_f = \sigma \Delta a$, дж/моль
0,001	7202856	7,351	1.021E-6	0,105117	6,852E+07	6715
0,01	746854	0,7484	1.002E-6	0,010701	6,979E+07	6839
0,1	74820	0,0748	1.000E-6	0,00107	6,992E+07	6852
1	7350	0,0074	1.000E-6	0,000105	6,993E+07	6853
10	600	0,0006	1.000E-6	8,58E-06	6,993E+07	6853

ВИТОВТОВА И ДР.: ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ РАДИУС И МОЛЬНАЯ

Ниже, в табл.3 приводятся значения $\Delta G_f = \sigma \Delta a$ для экспериментальных условий и различных размеров микротрещин.

Таблица 3. Свободная поверхностная энергия (дж/моль) в системе H_2O-SiO_2 .

Температура Давление	300°C	400°C	500°C	600°C	Температура Размер щели
50 МПа	20.46	30.62	137.06	-	1 мкм
	204.6	306.2	1370.6	-	100 нм
	2046	3062	13706	-	10 нм
	20460	30620	137060	-	1 нм
100 МПа	-	26.31	31.03	68.57	1 мкм
	-	263.1	310.3	685.7	100 нм
	-	2631	3103	6857	10 нм
	-	26310	31030	68570	1 нм

В качестве иллюстрации на рис.3 приведен график зависимости свободной поверхностной энергии в системе кварц – вода для размера пор щелевидной формы от 5 до 200 нм. На рис.4 показана взаимосвязь между размерами пор b и гидравлическим радиусом Rh .

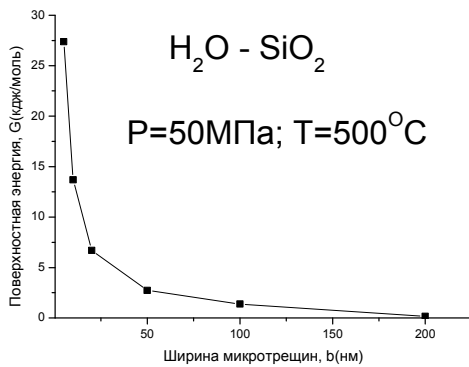


Рис. 3.

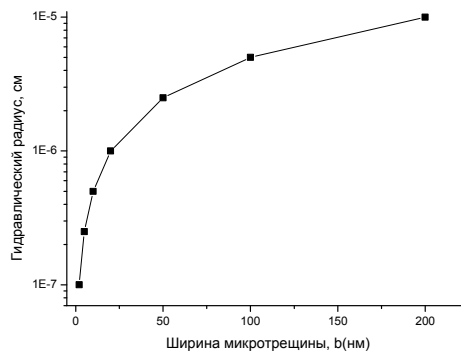


Рис. 4.

Вклад СПЭ в микротрещинах 200 нм (0.2 мкм) или при $Rh = 1 \times 10^{-5}$ незначителен. СПЭ флюида, диспергированного микротрещинами, становится значимой (~ 4.184 кдж/моль) при размерах микротрещин только около 50 нм.

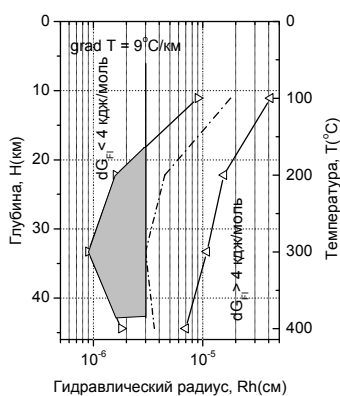


Рис. 5а.

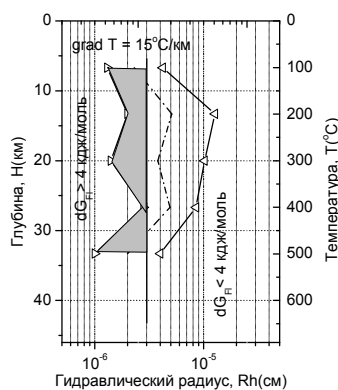


Рис. 5б.

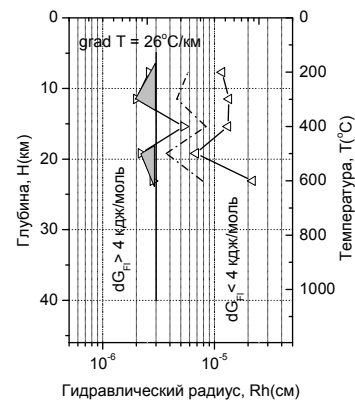


Рис. 5в.

В условиях земной коры контакт гидротермальных растворов с породами осуществляется по весьма развитой поверхности, поэтому характер взаимодействия раствор – порода может в значительной степени определяться свойствами раздела фаз. Приминительно к природным системам рассмотрим зависимость гидравлического радиуса (Rh) от глубины (H) в

ВИТОВТОВА И ДР.: ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ РАДИУС И МОЛЬНАЯ

континентальной земной коре. Ранее нами были построены тренды значений $Rh = f(H)$ для трех значений термоградиентов (Рис. 5а, 5б и 5в). На рисунках проведены границы раздела между областями где $\Delta G_f = 4$ кдж/моль. Заметный эффект (2-4 кдж/моль) при взаимодействии кварц – вода при температурах 300 – 600°C и давлениях 50 и 100 МПа можно ожидать в микротрещинах размером только меньше $70 \div 20$ нм, что соответствует значениям гидравлического радиуса $8 \times 10^{-7} - 3 \times 10^{-6}$ см и меньше. На рисунках 5а, 5б и 5в область высоких значений СПЭ лежит слева от линии 3×10^{-6} см и закрашена темным. Вероятно в ряде случаев учет вклада поверхностной энергии на смещение параметров равновесия необходим.

Заключение

1. Свободная поверхностная энергия системы кварц – вода при гидротермальных условиях (300-600°C и 50 МПа и 100 МПа) находится в интервале 0.4 – 1.0 дж/м².

2. Значение ΔG_f флюида для пород с характерным размерам зерна от 1 микрона и до 1 см практически постоянно и определяется только размером микротрещин, в которых находится флюид.

3. Принимая во внимание экспериментальные данные по σ кварца (300-600°C, 50 и 100 МПа) [Лакштанов и др., 1992] и теоретические [Lasaga & Blum, 1986] для пироксенов, плагиоклазов, оливинов и калиевых полевых шпатов (0.35 – 0.5 дж/м² при стандартных условиях) можно заключить, что поверхностная энергия алюмосиликатов при гидротермальных условиях будут того же самого порядка, что и в системе кварц – вода.

4. Заметный эффект (2 – 4 кдж/моль) при взаимодействии кварц – вода можно ожидать в микротрещинах 20 – 70 нм ($Rh = 8 \times 10^{-7} \div 3 \times 10^{-6}$ см) и меньше.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-05-00778), Программы 4 Президиума РАН, а также Программам 2 и 8 ОНЗ РАН.

Литература.

Акимов, В.В. (2007). Физико-химический анализ структурно-несовершенных кристаллов: общая концепция, моделирование, приложения, *Автореферат дисс. уч. степени доктора химических наук*, Иркутск – 2007, 42 с.

Белоножко, А.Б., К.И. Шмулович (1986). Исследование плотного флюида в микропорах методом молекулярной динамики, *Геохимия*, №11, с. 1523 – 1534.

Лакштанов, Л.З., В.М. Шмонов, Т.П. Дадзе, А. Ван дер Эрден, Б. Янсен (1994). Свободная поверхностная энергия системы кварц – вода при высоких температурах и давлениях, *Геохимия*, №10, с. 1479 – 1488.

Пэк, А.А., В.И. Мальковский, О.Г. Сафонов (2011). Гипотеза микроструктурного контроля отложения тонковкрапленной золоторудной минерализации в черносланцевых толщах, *Геология рудных месторождений*, т.53, №3, С. 250-266.

Таусон, В.Л., М.Г. Абрамович (1985). К теории фазового размерного эффекта и его наблюдению в сульфиде ртути, *Геохимия*, №11, с. 1602 – 1613.

Шмонов, В.М., З.Н. ВострокнUTOва, В.М. Витовтова (1984). О возможном влиянии адсорбции на концентрацию флюида в порах и газовой-жидких включениях, *Очерки физико-химической петрологии*, М.: Наука, Вып.12, С.78-87.

Шмулович К.И., В.М. Шмонов (1985). Флюидная фаза при высоких давлениях., *I Советско – японский симпозиум по фазовым превращениям при высоких давлениях и температурах*, Листвянка-на –Байкале, 3-13 сент, Докл. Б. м., 1985.-С.117-129.

Lasaga A.C., A.E. Blum (1986). Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, pp. 2363-2379.