

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТНЫХ ОТНОШЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ДАННЫХ МИКРОТЕРМОМЕТРИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЙ

М. В. МIRONENKO¹, Л. В. ДАЙМОНД², Н. Н. АКИНФИЕВ³

¹ГЕОХИ РАН, Москва, mirotenko@geokhi.ru

²Институт геологических наук, Бернский университет, Швейцария, diamond@geo.unibe.ch

³Московский геолого-разведочный университет

Последние достижения в химическом анализе флюидных включений (использование методов LA-ICP-MS, PIXE, SXRF, LIBS и SIMS для индивидуальных включений и анализ водных вытяжек для валовых образцов) позволяют с высокой точностью определять отношения концентраций химических элементов (как макро-, так и микрокомпонентов) в растворах включений. Чтобы использовать эти данные для решения геохимических проблем, результаты анализа должны быть пересчитаны в абсолютные концентрации. Методы такого расчета до сих пор остаются весьма приближенными и не соответствуют современному уровню развития аналитических методов.

Для определения реальных концентраций по известному соотношению химических элементов обычно привлекаются дополнительные сведения о флюидных включениях, такие как температуры плавления дочерних фаз (лед, галит, гидрогалит, газ-гидраты) [1,2]. Эти температуры с точностью менее 0.2° С, получают в результате микротермометрического изучения включений. Традиционно наблюдаемые понижения температур плавления выражают в терминах NaCl эквивалентных концентраций. Однако, хорошо известно, что присутствие других электролитов в растворе может значительно изменять температуры плавления кристаллических фаз, влияя таким образом на оценку общей минерализации. Известные способы корректировки этих влияний [1,2,3] основывались на простых бинарных или тройных химических системах. Таким образом, проблема расчета концентраций в реальных многокомпонентных включениях в общем остается нерешенной.

Авторами разработана процедура MELTDOWN для расчета абсолютных концентраций солей в многокомпонентном растворе электролитов, которая использует в качестве входных данных известные отношения содержаний химических элементов, а также температуры плавления твердых фаз (лед и различные соли), получаемые в результате микротермометрического изучения включений. Для расчета химических равновесий применена программа МIRONENKO и др. [3], реализующая метод минимизации свободной энергии Гиббса системы в сочетании с моделью Питцера для расчета активности воды и коэффициентов активности ионов. Для температурного интервала -60 - +25 °С используется база термодинамических данных Спенсера и др. [4] для системы Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O. Для температур от 25 до 250 °С – база данных Гринберга и Мюллер [5] для системы Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O. Эти базы данных содержат параметры для расчета констант химических реакций $\lg K$ и параметров Питцера $\beta_{ca}^{(0)}, \beta_{ca}^{(1)}, \beta_{ca}^{(2)}, C_{ca}^{\phi}, \theta_{cc}, \theta_{aa}, \psi_{cc'a}, \psi_{aa'c}$ при различных температурах. Таким образом, для системы Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O модель MELTDOWN позволяет рассчитывать химические равновесия в температурном интервале от -60 до 250 °С. Несмотря на то, что применение этих баз данных дает очень близкие результаты в перекрываемом интервале температур 0°С - 25 °С, в них используются различные полиномы для температурной аппроксимации взаимонастраиваемых величин параметров Питцера и произведений растворимости. Таким образом, эти базы не являются взаимосогласованными. Модель автоматически переключается с одной базы на другую в зависимости от текущей температуры

Предусмотрены два сценария расчетов: 1) Если наиболее высокотемпературным фазовым переходом является плавление льда, то сначала при известных соотношениях элементов в растворе подбирается такое количество H₂O, которое обеспечивает заданную температуру плавления льда. Затем для рассчитанного состава раствора понижается температура (вплоть до температуры эвтектики) и определяются температуры выпадения кристаллических солей. Эти темпе-

ратуры зависят не от истинных концентраций компонентов, а лишь от их соотношения и, таким образом, могут служить независимой проверкой согласованности результатов анализа включения. 2) Если самым высокотемпературным фазовым переходом является растворение соли (как правило, галита), то подбирается такое количество H_2O , которое обеспечивает начало выпадения из раствора этой соли при заданной температуре. Полученная концентрация раствора и является искомой. В дальнейшем, как и в первом случае, при снижении температуры фиксируются все фазовые переходы. Шаг по температуре составляет $0.01^\circ C$, по концентрации - 0.005 m.

Применимость модели MELTDOWN проверялась на экспериментально изученных системах Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O (морская вода) и NaCl-CaCl₂-H₂O. Сравнение экспериментальных и рассчитанных данных показано в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Температуры ($^\circ C$) появления твердых фаз при охлаждении морской воды

Фаза	Эксперимент	Модель [4]	Модель MELTDOWN
Лед	-1.921 [6]	-1.924	-1.921
Мирабилит	-8.2 [7]	-5.90	-5.87
Гидрогалит	-22.9 [7]	-22.84	-22.87
Сильвин	-36 [7]	-34.25	-34.3
MgCl ₂ ·12H ₂ O	-36 [7]	-36.82	-36.82
Антарктицит	-54 [7]	-53.64	-53.73

Таблица 2

Заданные [2] и рассчитанные с помощью модели MELTDOWN суммарные солёности (вес %) при различных весовых соотношениях NaCl/(NaCl+CaCl₂) для экспериментально измеренных температур плавления льда

NaCl/(NaCl+CaCl ₂) 0.796			NaCl/(NaCl+CaCl ₂) 0.593			NaCl/(NaCl+CaCl ₂) 0.169		
<i>T</i> ($^\circ C$)	вес% заданный	вес% рассчит.	<i>T</i> ($^\circ C$)	вес% заданный	вес% рассчит.	<i>T</i> ($^\circ C$)	вес% заданный	вес% рассчит.
-6.12	9.57	9.57	-9.10	13.10	13.15	-19.99	20.86	21.09
-14.19	17.79	17.77	-15.14	18.36	18.34	-28.02	24.54	24.77
-20.05	21.99	21.88	-23.28	23.43	23.27	-34.03	26.75	26.92

Для применения описанной модели для более широкого круга флюидных включений требуется существенное расширение базы термодинамических данных как в отношении увеличения числа компонентов (особенно с низкими эвтектическими температурами, как LiCl), так и расширения температурного интервала. Это предусматривает последовательную обработку экспериментальных данных по бинарным и тройным системам при различных температурах для оценки величин констант химических реакций и Питцеровских параметров.

Литература

1. Weisbrod A. and Poty B. Thermodynamics and geochemistry of the hydrothermal evolution of the Mayres pegmatite, southeastern Massif Central (France). *Petrologie*, 1975 v.1, 1-16.
2. Heinrich C. A. et al. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by Laser-Ablation Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, In press.
3. Oakes C. S., Bodnar R.J. and Simonson. J.M. The system NaCl-CaCl₂-H₂O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v.54, 603-610.
4. Mironenko M.V., Marion G.M., Grant S.A. and Farren R.E. FREZCHEM2: A Chemical-thermodynamic model for aqueous solutions at subzero temperatures, USA CRREL Special Report 97-5, 1997, 40 p.
5. Spencer R.J., Möller N. and Weare J.H. The prediction of mineral solubility in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25 $^\circ C$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v.54, 575-590.

6. *Greenberg J.P. and Møller N.* The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O systems to high concentration from 0 to 250°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v.55, 2503-2518.
7. *Fujio K., Lewis E.L. and Perkin R.G.* The freezing points of seawater at pressures up to 100 bar. *J. Geophys. Research*, 1974, 79, 1792-1797.
8. *Nelson K.H. and Thompson T.G.* Deposition of salts from sea water by frigid concentration. *J. Marine Research*, 1954, 13(2), 166-182.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-4.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна