

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ (НА ОСНОВЕ СОСТАВА ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КВАРЦЕ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ)

Г.Р.Колонин, О.Л.Гаськова, Г.П.Широносова (ИМП СО РАН)

kolon@uiggm.nsc.ru факс: (3832) 332 792 тел.: (3832) 333 026

Несмотря на широкий интерес к геохимии редкоземельных элементов, в литературе известно всего несколько результатов химического определения концентраций РЗЭ во флюидных включениях в минералах, как правило, в концентрированных растворах [1, 2]. Поскольку по оценкам авторов использованных анализов суммарная концентрация флюидов во включениях может достигать 9 –10 моль/кг H₂O, термодинамические оценки и интерпретация подобных анализов требуют учета коэффициентов активности ионов в растворах с высокой ионной силой. Эта задача решалась в нескольких вариантах на примере иона Cl⁻ в интервале температур 100–350°C и при давлении насыщенного пара (рис.1). Коэффициенты γ_{Cl^-} получены для пробы W3-3 [2] с помощью вычислительного пакета HCh [3] по уравнениям Хелгесона [4] и Элкерса-Хелгесона [5] для концентрированных растворов (уравнения 1 и 2, соответственно):

$$\log \gamma = -(A z^2 \sqrt{I}) / (1 + B a \sqrt{I}) - \log(1 + 0.0180153m) + C I \quad (1)$$

$$\log \gamma = -(A z^2 \sqrt{I}) / (1 + B a \sqrt{I}) - \log(1 + 0.0180153m) + b_\gamma I \quad (2)$$

В них A, B, C, – коэффициенты уравнения Дебая-Хюккеля; b_γ – коэффициент, учитывающий специфику сильного электролита; m – сумма моляльностей всех компонентов; $a = r_{e(m+)} + r_{e(x-)}$ – сумма эффективных электростатических радиусов ионов [6].

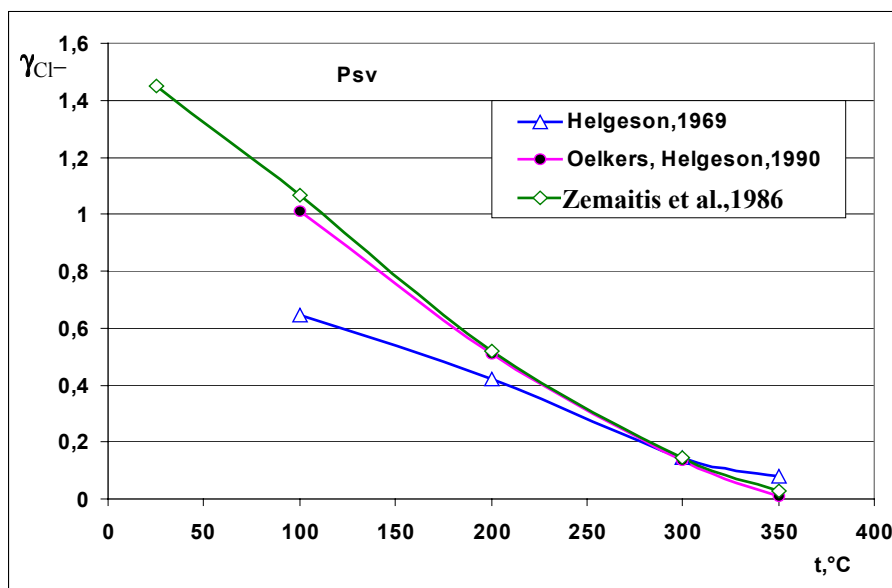


Рис. 1.

Влияние температуры на коэффициенты активности иона Cl⁻, рассчитанные по уравнениям 1 и 2, а также по методу Питцера [7] до температуры 350°C при давлении насыщенного пара (P_{sv}) для раствора NaCl концентрацией 8,7 m (для пробы W3-3).

Ромбами на рис.1 показаны точки, вычисленные методом Питцера в варианте, изложенном авторами работы [7], с помощью эмпирических коэффициентов, основанных на большом количестве экспериментальных данных. Весьма хорошее совпадение коэффициентов активности иона Cl⁻, рассчитанных по методу Питцера и Элкерса-Хелгесона позволяет надеяться на перспективность применения уравнения 2 и при более высоких Т-Р параметрах, для которых пока нет эмпирических коэффициентов Питцера.

На рис.2 представлен пример использования обсуждаемой методики расчета коэффициентов активности ионов для доминирующего электролита при оценке возможных форм нахождения лантана и лютеция во флюидной фазе включений в кварце кварц-флюоритовых жил с РЗЭ минерализацией массива Капитан Плутон (США). Концентрации La и Lu во включениях взяты из химических анализов двух растворов в работе [2]. Суммарные концентрации хлоридов Na и K достигают во флюидах 10,5 молей на кг H₂O для пробы W3-3 (для жил из аплита), несколько

уменьшаясь (до 9,5) для пробы CPU-2 (для жил из гранит-порфира). Для них отмечены высокие содержания фтора (0,28– 0,09 *m*). Рассчитанные нами значения рН при 350°C и давлении насыщенного пара составляют 4,5 и 4,0 (соответственно).

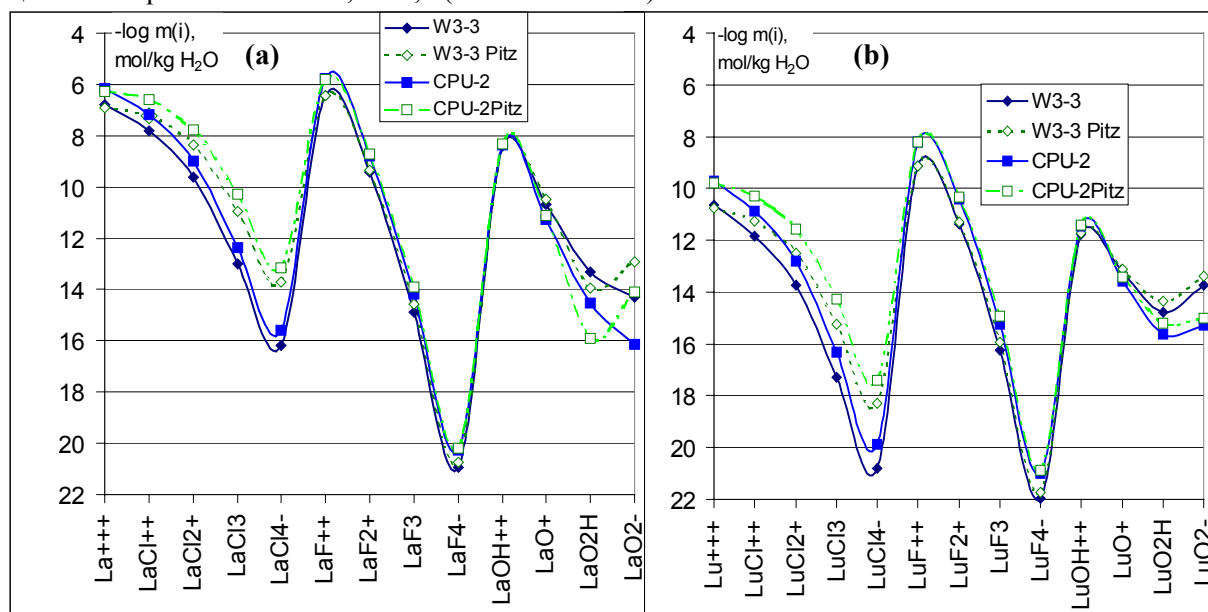


Рис. 2. Влияние способа расчета γ иона Cl^- на распределение La (a) и Lu (b) по комплексным формам во флюидах при 350°C и давлении насыщенного пара (сплошные линии – по уравнению 2, пунктир – по методу Питцера).

На рис.3 показаны полученные соотношения концентраций различных фторо-, гидроксо- и хлорокомплексов La и Lu, ожидаемые по расчетам для температуры 500°C и давления 2000 бар в трёх флюидах, законсервированных в кварце. Флюид из аплитов (проба W3-3) наиболее беден фтором, в связи с чем в нём гидроксокомплексы La, но в особенности Lu уже могут конкурировать со фторо- и хлорокомплексами. В этом случае, также как и при предыдущих расчетах (рис.1 и 2) константы устойчивости комплексов РЗЭ, а также ионов и частиц раствора других элементов, взяты из термодинамической базы данных SUPCRT98 [8,9].

В рамках сделанных допущений «численная» точность проведенных расчётов оценивается авторами в целом достаточно скромно, хотя об относительном распределении РЗЭ по основным типам комплексов во флюиде можно говорить более уверенно.

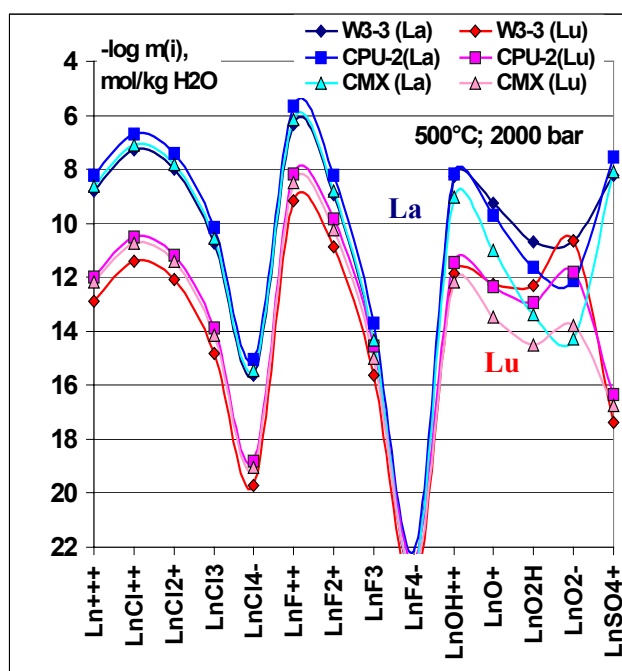


Рис. 3. Распределение La и Lu по формам во флюидах включений из включений в кварце из аплитов (образец W3-3) и гранит-порфира (CPU-2, CMX) Capiton Pluton [2].

Литература

1. Norman, D.I., Kyle, P.R., Baron, C. (1989) *Econ. Geol.* **84**, 162-166.
2. Banks, D.A., Yardley, B.W.D., Campbel, A.R. & Jarvis, K.E. (1994) *Chemical Geology* **113**, 259-272.
3. Shvarov, Yu.V. (1999) *Geochemistry International* **37**, 571-576.
4. Helgeson, H.C. (1969) *American Journal of Science* **267**, 729-804.
5. Oelkers, E.H., Helgeson, H.C. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 727-738.
6. Shock, E. L. et al. (1992) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 803-826.
7. Zemaitis, J.F., Jr. Clark, D.M., Marshall Rafal, Scrivner, N.C. (1986) *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics. Theory & Application*. New York: Am. Inst. Chem. Eng.
8. Haas, J.R. et al. (1995) *Geoch. Cosmochim. Acta.* 59: 4329-4350.
9. Shock, E.L. et al. (1997) *Geoch. Cosmochim. Acta.* 61: 907-950.

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-7.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