

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $\text{ZnO}_{(к)}(\text{PbO}_{(к)}) - \text{NaCl}(\text{KCl}, \text{NaCl-HCl}) - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ ПАРАМЕТРАХ ГРАНИТОИДНОГО МАГМАТИЗМА

Куровская Н.А., Луканин О.А., Рыженко Б.Н. (ГЕОХИ РАН)

lukanin@geokhi.ru факс: (095) 938-20-54, тел.: 939-70-75

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, комплексообразование, магматические флюиды

Проведено термодинамическое моделирование комплексообразования в системах $\text{ZnO}_{(к)}(\text{PbO}_{(к)}) - \text{NaCl}(\text{KCl}, \text{NaCl-HCl}) - \text{H}_2\text{O}$ – водный раствор $\text{NaCl}(\text{KCl}, \text{NaCl-HCl})$ в широком интервале температур (600 – 900°C), давлений (0,7 – 5 кбар), концентраций хлоридов Na и K во флюиде (0,01 – 5 моль/кг H_2O), а также pH флюидов. Цель исследования – оценить возможные формы цинка и свинца в водно-хлоридных флюидах при параметрах формирования магматических флюидов гранитоидных магм. Для проведения моделирования использовали программный комплекс HCh Шварова [1]. При расчетах для растворенных частиц использовали термодинамическую информацию, полученную по модели Шока [2], которая, как было нами установлено, наиболее точно описывает имеющиеся в литературе экспериментальные данные по константам устойчивости (нестойкости) хлоридных и гидроксокомплексов Zn и Pb. Величины свободных энергий образования твердых фаз заимствованы из банка термодинамических величин Холланда и Пауэлла [3]. Результаты моделирования показывают, что в системах с цинком во всем исследованном интервале температур от 600 до 900° С при давлениях ≥ 2 кбар и концентрациях хлора во флюиде более 0,5 моль/кг H_2O наблюдается подавляющее преобладание комплекса ZnCl_4^{2-} . При более низких концентрациях хлора, наряду с ZnCl_4^{2-} , появляются хлоркомплексы ZnCl_2^0 , ZnCl^+ , а также гидроксокомплексы ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ (рис. 1).

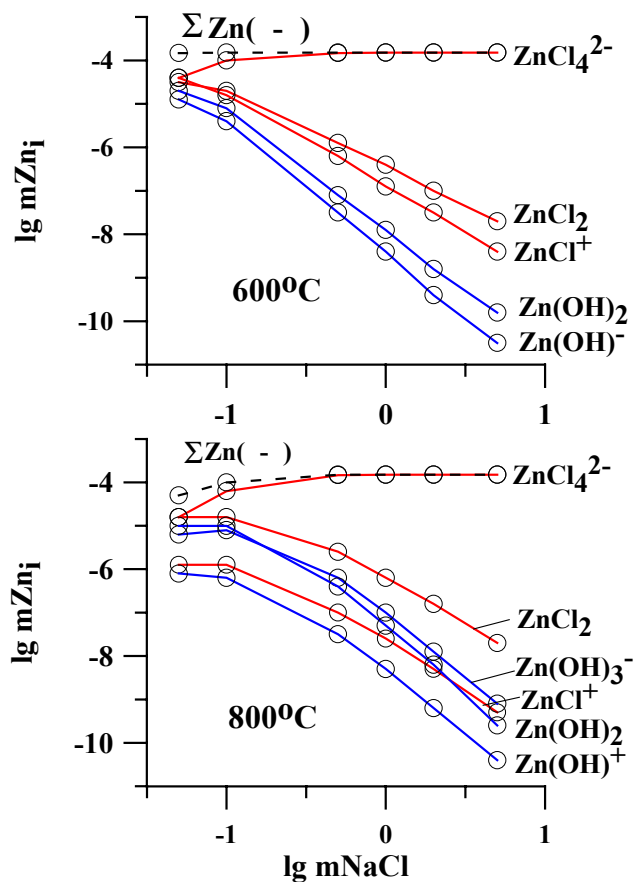


Рис. 1. Концентрационная зависимость распределения комплексов цинка в системе $\text{ZnO}_{(к)}\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при температурах 600 и 800 °С, давлении 2 кбар (исходная концентрация Zn в системе 10 ppm). Пунктирная линия – суммарная концентрация цинка в равновесном флюиде ($\Sigma\text{Zn(p-p)}$).

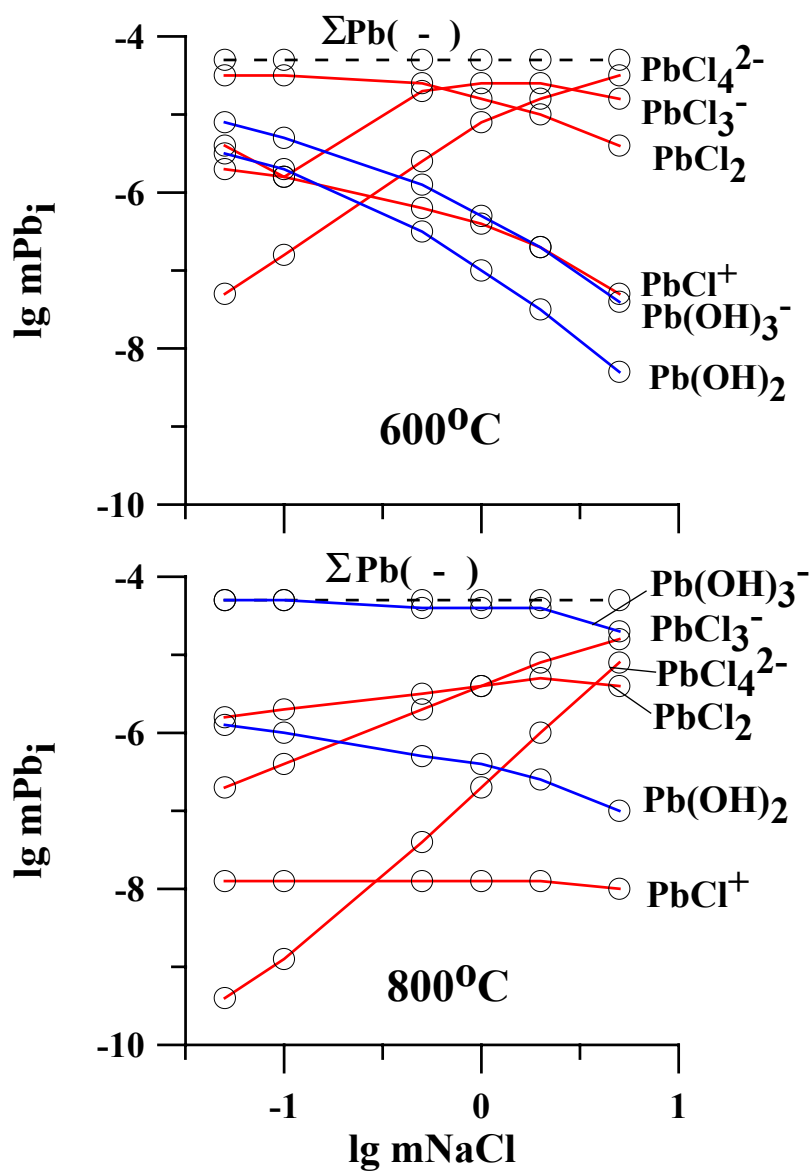


Рис. 2. Концентрационная зависимость распределения комплексов свинца в системе PbO(k)-NaCl-H₂O при температурах 600 и 800 °С, давлении 2 кбар (исходная концентрация Pb в системе 10 ppm). Пунктирная линия – суммарная концентрация свинца в равновесном флюиде (ΣPb(p-p)).

В системах со свинцом при аналогичных условиях существенно возрастает роль гидроксокомплексов. При температурах $\geq 800^\circ\text{C}$ практически во всем интервале концентраций NaCl преобладает гидроксокомплекс $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. Доля хлоридных комплексов при этих температурах становится заметной только при высоких концентрациях хлора (рис. 2). При температурах $< 800^\circ\text{C}$ происходит смена преобладающих форм свинца с увеличением концентрации NaCl: $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ - PbCl_2^0 - PbCl_3^- - PbCl_4^{2-} . Замена NaCl на KCl, повышение кислотности флюида при добавлении HCl способствуют увеличению доли хлоридных комплексов Zn и Pb. Как для цинка, так и для свинца наблюдается тенденция к уменьшению доли хлоридных комплексов с повышением температуры и уменьшением давления, а также с понижением исходной концентрации хлора во флюиде (табл.). Для свинца эта тенденция выражена наиболее отчетливо.

Таблица 1

Суммарная доля хлоридных комплексов цинка и свинца (мол.%) в равновесном флюиде в системах $\text{ZnO}_{(к)}(\text{PbO}_{(к)})\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при различных РТХ условиях

mNaCl	T °C	600	700	800	900	600	700	800	900
	P, кбар	10 ppm Zn				1000 ppm Zn			
0.05	5	91	100	100	100	60	81	92	96
	2	74	80	68	28	74	81	69	29
	1	48	30	7	1	48	30	7	2
	0.7	44				44			
5	5	100	100	100	100	100	100	100	100
	2	100	100	100	100	98	97	92	90
	1	100	100	50	40	87	89	49	49
	0.7	97				95			
		10 ppm Pb				1000ppm Pb			
0.05	5	99	96	81	33	40	41	40	33
	2	77	36	3	0	33	31	21	5
	1	31	16	3	0	21	18	8	2
	0.7	24				11			
5	5	100	100	100	96	79	81	82	78
	2	100	97	55	4	63	51	37	20
	1	99	90	48	2	42	45	38	15
	0.7	98				66			

В табл.1 показаны результаты расчетов для систем, содержащих 10 и 1000 ppm металла. Затемненная часть таблицы относится к области расслаивания флюида, где в равновесии находятся существенно водная паровая фаза и водносолевая хлоридная жидкость.

Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации экспериментально наблюдаемых закономерностей в распределении Zn и Pb между водно-хлоридным флюидом и расплавом.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОНЗ РАН по приоритетной теме 10-5, 2003 г.

Литература

1. Шваров Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия. 1999. N 6. С. 646-652.
2. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gaseous, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000° C. Berkeley. CA. 1992 (использовались также версии 1995 и 1998 годов, любезно предоставленные авторами).
3. Holland T., Powell R. An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest // Journal of Metamorphic Petrology. 1998. V. 16. N 3. P. 309-343.

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/magm-32.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