

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ГАЛЛИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И ПРИРОДНЫЕ ДАННЫЕ

Некрасов С.Ю., Бычков А.Ю., Матвеева С.С., Николаева И.Ю. (геол. ф-т МГУ)

Ключевые слова: *галлий, газовый перенос, вольфрамитовые месторождения*

Проведено экспериментальное исследование растворимости оксида галлия в газовой фазе состава $\text{HCl-H}_2\text{O}$ при температуре 150-350°C и давлении ниже давления насыщенного пара. Опыты проводились в пеналах с тефлоновыми вкладышами, и автоклавах из титанового сплава. Концентрации галлия определялись колориметрическим методом с галлионном.

По концентрации галлия в смывных растворах было рассчитано парциальное давление галлия в газовой фазе по уравнению Клайперона-Менделеева в предположении идеального поведения и присутствия в виде молекулы с одним атомом галлия. Парциальное давление HCl рассчитывалось с учетом коэффициентов фугитивности полученным по уравнению Пенга – Робинсона (Уэйлес, 1989), общее давление, соответствующее давлению воды как преобладающей в газе – по программе "H2O" (Kestin et al., 1984)

Результаты экспериментального исследования системы $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ в автоклавных опытах при 150, 200, 250, 300 и 350°C показали, что галлий переносится в газопаровой фазе, причем обнаружилось зависимости его переноса от летучести хлористого водорода (f_{HCl}) и от общего давления в системе (P_Σ), как суммы давления воды и кислоты.

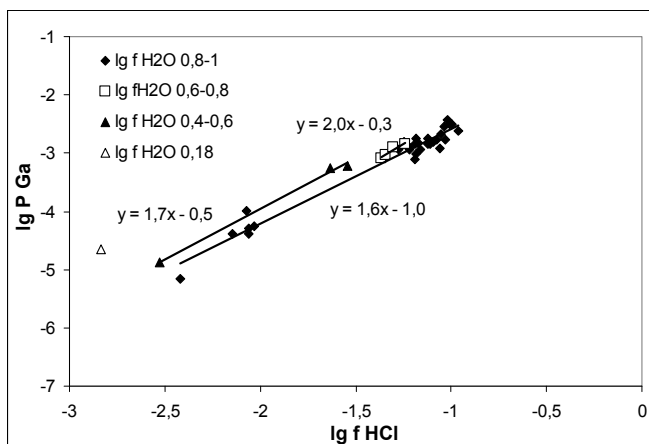


Рис.1. Зависимость переноса галлия от летучести хлористого водорода при 200°C

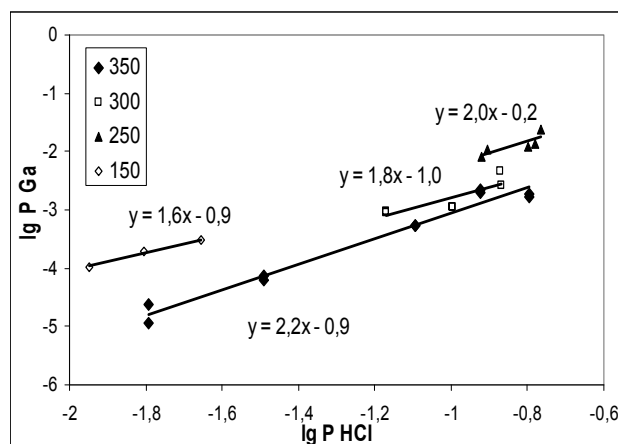
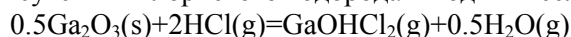


Рис.2. Зависимость переноса галлия от летучести хлористого водорода при различных температурах

Как видно из результатов исследования для 200°C перенос галлия увеличивается с увеличением давления хлористого водорода, в то время как увеличение давления воды снижает этот эффект (рис. 1). Для опытов при других температурах видна та же зависимость от давления хлористого водорода (рис. 2)

Тангенс угла наклона этой зависимости для всех опытов тяготеет к двум. Для определения формы переноса галлия в газе были предложены несколько реакций, которые могли проходить в опыте, для каждой из них были рассчитаны константы реакций и их стандартные отклонения, наименьшее стандартное отклонение служит критерием выбора реакции наиболее удобно описывающей происходящие в опыте процессы. Таким образом, было установлено, что галлий переносится в газовой фазе в присутствии хлористого водорода и воды в исследуемом интервале температур по реакции:



Константы этой реакции, рассчитанные для условий автоклавных экспериментов приведены на рис. 3 и в табл. 1. Значение констант слабо зависит от температуры, кроме того, не обнаружена линейная зависимость pK от обратной температуры. Это затрудняет расчет свободных энергий образо-

вания $\text{Ga}(\text{OH})_2\text{Cl}$, стандартных термодинамических характеристик и экстраполяцию за пределы исследованных параметров. Возможно, что это связано с тем, что при повышении температуры также происходит смена форм переноса, однако экспериментальных данных недостаточно для ее интерпретации. Представленные результаты являются предварительными и требуют дальнейшего исследования.

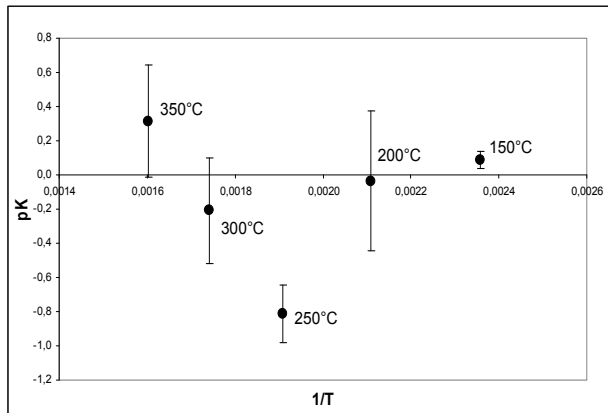


Рис.3. Зависимость константы равновесия реакции от температуры в опыте

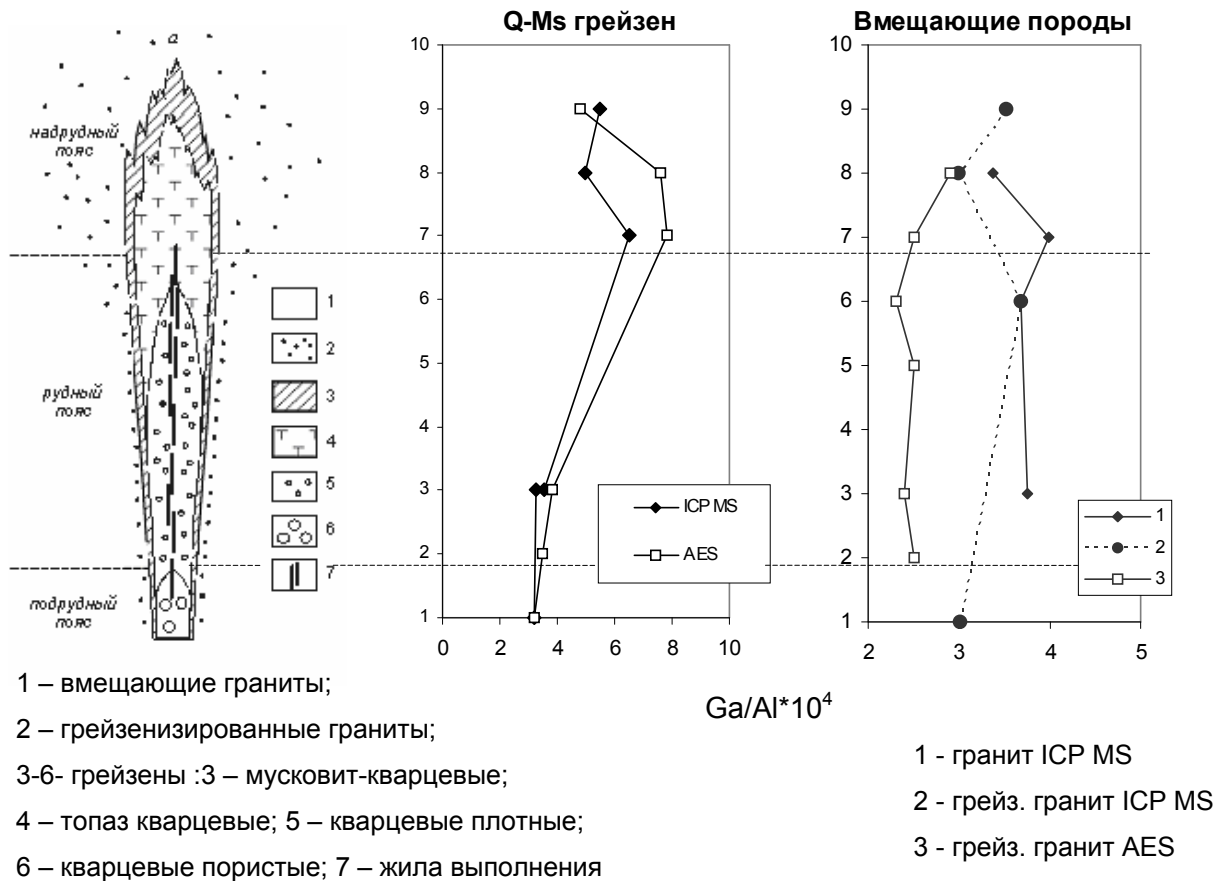


Рис.4. Схематический разрез жилы 14 месторождения Акчатау и изменение отношения галлия к алюминию на разных ее горизонтах

В аналогичных условиях были проведены опыты с оксидом алюминия, результаты измерений показали значения ниже предела обнаружения (0,05 мкг/мл), что позволяет сделать вывод о несущественном переносе алюминия в газовой фазе. Следовательно, гидролиз хлоридов галлия и алюминия в парогазовой фазе происходит различно и может приводить к разделению этих элементов в гидротермальном процессе, что может иметь важное значение как индикатор процессов кипения и разделения фаз.

Примером различного поведения галлия и алюминия в газовой фазе служит изменение отношения Ga/Al в мусковитах жилы 14 месторождения Акчатау (Борисенко, 1971). При формировании этой жилы происходило интенсивное кипение и разделение фаз (Бычков, Матвеева, 2008).

По содержаниям галлия и алюминия в пробах были рассчитаны их отношения и сопоставлены со схематическим разрезом жилы. Как видно на рис. 4 отношение галлия к алюминию меняется в породах жилы. Для зоны кварц-мусковитового грейзена, отношение возрастает по восстанию жилы, изменяясь от 3 – 4 для рудного и подрудного поясов до 6-8 в надрудном поясе, в то время как во вмещающих породах такого сильного изменения не наблюдается.

Различная летучесть галлия и алюминия позволяет объяснить увеличение Ga/Al отношения в верхних частях жилы, где накапливался конденсат газовой фазы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 07-05-00432 и 09-05-00370

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-25.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

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