

**Влияние концентрации Cl и pH на растворимость и формы нахождения Zn и Pb в водно-хлоридных флюидах при T-P параметрах дегазации гранитоидных магм**

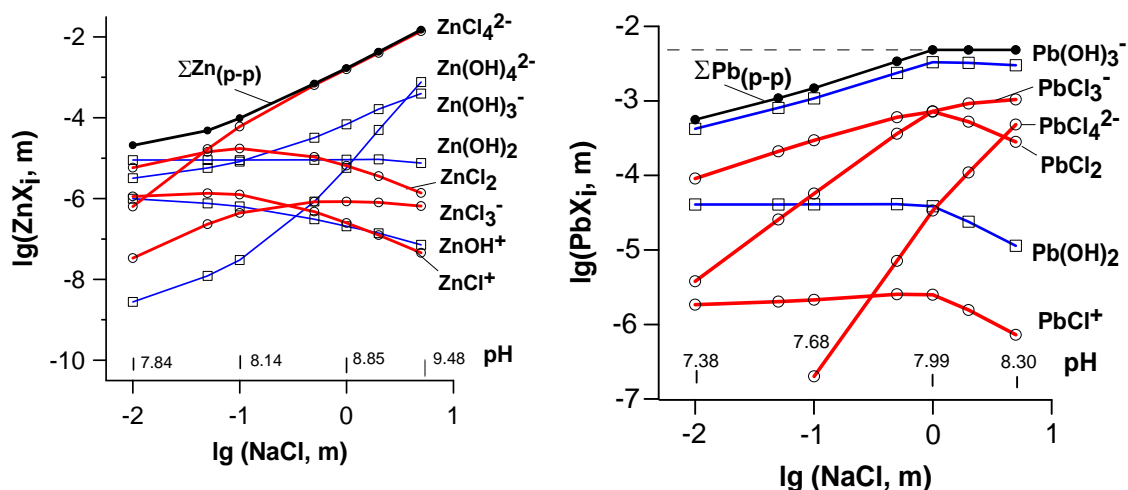
О. А. Луканин, Н. А. Куровская, Б. Н. Рыженко  
 Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН  
[lukanin@geokhi.ru](mailto:lukanin@geokhi.ru)

*Ключевые слова:* цинк, свинец, водно-хлоридный флюид, дегазация гранитных магм

**Ссылка:** Луканин О.А., Н. А. Куровская, Б. Н. Рыженко (2011), Влияние концентрации Cl и pH на растворимость и формы нахождения Zn и Pb в водно-хлоридных флюидах при T-P параметрах дегазации гранитоидных магм, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6067, doi:10.2205/2011NZ000197.

Изучение содержаний и форм нахождения рудных элементов в водных флюидных фазах, выделяющихся из магматических расплавов при их подъеме к поверхности и кристаллизации, имеет важное значение для понимания роли магматических флюидов в формировании рудообразующих систем. Цель данного исследования - определение растворимости и возможных форм нахождения цинка и свинца в водно-хлоридных флюидах при T-P параметрах дегазации гранитоидных магм. В данном сообщении представлены результаты термодинамического моделирования равновесных отношений комплексов Zn и Pb в водно-хлоридных растворах в зависимости от температуры (600–900°C), давления (0.7–5 кбар), состава и кислотности флюида (NaCl, KCl, NaCl+HCl), а также исходной концентрации рудных элементов в системе в виде ZnO<sub>(к)</sub>, PbO<sub>(к)</sub> или ZnCl<sub>2(p-p)</sub>, PbCl<sub>2(p-p)</sub>. Моделирование проводилось при помощи программного комплекса HCh [Шваров, 1999] с использованием термодинамической информации, полученной по модели Шока [Shock, 1997]. Величины свободных энергий образования твердых фаз заимствованы из банка термодинамических величин Холланда и Пауэлла [Holland, Powell, 1998].

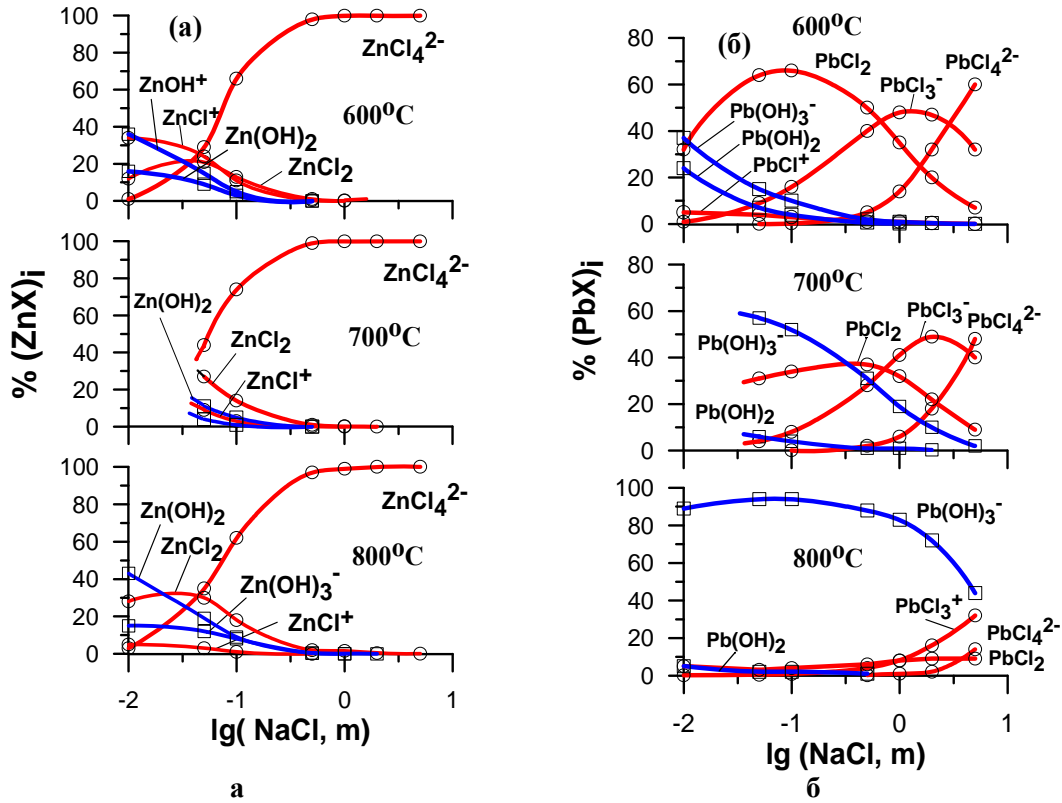
В системе ZnO–NaCl–H<sub>2</sub>O в изученном диапазоне температур и давлений при низких концентрациях хлора (C<sub>Cl</sub> < 0.05–0.1 m) в растворе, равновесном с твердой фазой ZnO<sub>(к)</sub>, преобладают гидроксокомплексы цинка Zn(OH)<sub>2</sub><sup>0</sup>, ZnOH<sup>+</sup> (600–700°C) и Zn(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> (≥800°C). В системе PbO–NaCl–H<sub>2</sub>O область стабильности гидроксокомплексов свинца значительно шире по сравнению с цинком, особенно при повышенных температурах. При T > 700°C во всем исследованном интервале давлений и C<sub>Cl</sub> основным гидроксокомплексом является Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>.



**Рис. 1.** Влияние концентрации NaCl на формы и общую растворимость Zn и Pb во флюиде соответственно в системах ZnO–NaCl–H<sub>2</sub>O(слева) и PbO–NaCl–H<sub>2</sub>O(справа) при 800°C и 2 кбар. Содержание каждого из металлов в системе 1000 ppm

С добавлением хлорид иона (в виде NaCl, KCl, HCl) и понижении pH существенно возрастает доля хлоркомплексов и общая растворимость металлов в растворах, находящихся в равновесии с их твердыми оксидами. В системе ZnO–NaCl–H<sub>2</sub>O комплексы ZnCl<sub>2</sub><sup>0</sup> и ZnCl<sup>+</sup>, преобладающие при

низких концентрациях хлора, с увеличением  $C_{Cl}$  ( $> 0.1-0.5 m$ ) сменяются комплексом  $ZnCl_4^{2-}$ , который становится основной формой цинка в растворе (рис. 1а и 2а). В системе  $PbO-NaCl-H_2O$  увеличение  $C_{Cl}$  также сопровождается повышением устойчивости хлоркомплексов свинца и увеличением его общей растворимости в растворах, равновесных с твердой фазой  $PbO_{(к)}$  (рис. 1б). Также как и для цинка концентрация хлора оказывает влияние на вид доминирующего комплекса свинца в растворе. Например, при  $T \leq 700^\circ C$  и  $P = 2$  кбар с ростом  $C_{Cl}$  вид основного хлоркомплекса Pb меняется в следующей последовательности:  $PbCl_2^0 - PbCl_3^- - PbCl_4^{2-}$  (рис.2б).



**Рис. 2.** Содержание (в %) различных комплексов цинка и свинца соответственно в системах  $ZnO-NaCl-H_2O$  (а) и  $PbO-NaCl-H_2O$  (б) в зависимости от концентрации  $NaCl$  и температуры ( $P = 2$  кбар). Содержание каждого из металлов в системе 10 ppm

Повышение температуры (при  $P$  и  $C_{Cl} = const$ ) снижает устойчивость хлоркомплексов металлов в растворе, особенно существенно для свинца (рис.2). Давление (при  $T$  и  $C_{Cl} = const$ ) оказывает обратный эффект: оно способствует устойчивости хлоркомплексов  $Zn$  и  $Pb$  и тем самым повышает растворимость металлов во флюиде. При  $T=const$  чем выше давление, тем ниже концентрация хлора, при которой хлоркомплексы становятся основной формой нахождения  $Zn$  и  $Pb$  в водно-хлоридном флюиде. Добавление  $HCl$  к растворам  $Na(K)Cl-H_2O$ , равновесным с оксидами  $Zn$  и  $Pb$ , при постоянстве  $T-P$  параметров и общего содержания хлора сопровождается уменьшением pH и ведет к увеличению концентрации хлоркомплексов металлов, что в свою очередь приводит к существенному повышению суммарного содержания металлов во флюидной фазе (рис.3а). В широкой области  $P-T-X$  параметров соотношение  $Zn/Pb$  (атом.) в водно-хлоридных растворах, равновесных оксидами  $Zn$  и  $Pb$ , больше 1. Это соотношение существенно возрастает с увеличением  $C_{Cl}$  и кислотности раствора (рис.3б).

Результаты термодинамического моделирования подтверждают предположение о ведущей роли хлоркомплексов при распределении  $Zn$  и  $Pb$  между водно-хлоридными флюидами и расплавами гранитоидного состава. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными [Urabe, 1987; и др.] по коэффициентам распределения  $Zn$  и  $Pb$  между водно-хлоридными флюидами и гранитными расплавами, полученными при  $800^\circ C$  и давлениях 1–5 кбар, которые демонстрируют: (1) увеличение коэффициентов распределения  $Zn$  и  $Pb$  флюид/расплав ( $D(Zn)^{f/m}$ ,  $D(Pb)^{f/m}$ ) с повышением в водном флюиде концентрации хлоридов  $Na$  и  $K$ ; (2) особенно резкое увеличение  $D(Zn)^{f/m}$ ,  $D(Pb)^{f/m}$  при добавлении к флюидной фазе  $HCl$ ; (3) более высокие значения  $D(Zn)^{f/m}$  по сравнению  $D(Pb)^{f/m}$  при данных  $T-P-X$  условиях.

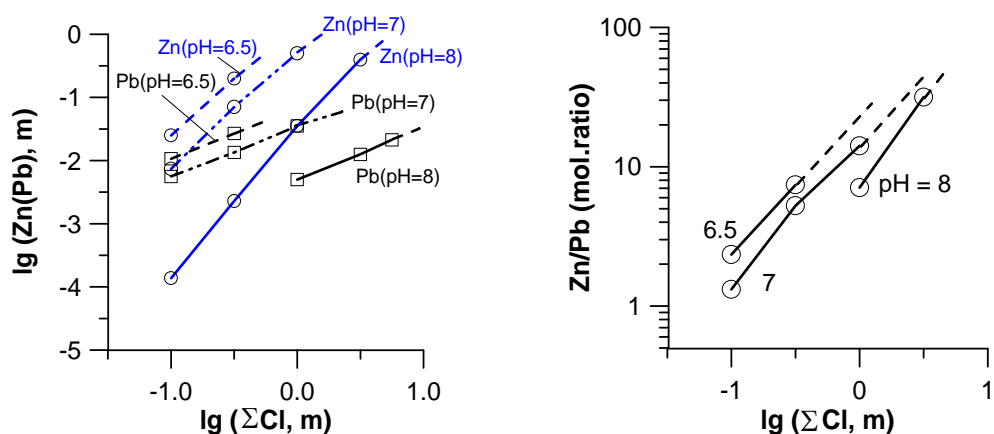


Рис. 3. Суммарная растворимость Zn и Pb (слева) и соотношение Zn/Pb (атом.) (справа) при различных pH (800°C, 2 кбар)

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-05-00022) и ОНЗ РАН (программа 2, 2011 г.).

### Литература

Шваров Ю. В. (1999), Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов, *Геохимия*, № 6, сс. 646–652.

Shock E. L., D. C. Sassani, M. Willis, D. A. Sverjensky (1997), Inorganic species in geological fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxyde complexes, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 61, No 5, pp. 907–950.

Holland T., R. Powell (1998), An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, *Journal of Metamorphic Petrology*, Vol. 16, No 3, pp. 309–343.

Urabe T. (1987), The effect of pressure on the partitioning ratios of lead and zinc between vapor and rhyolite melts, *Econ. Geology*, Vol. 82, pp. 1049–1052.