

文章编号 10258-7106(2010)04-0704-09

温度影响溴和铷分配的热力学分析 及在钾盐矿床中的应用*

程怀德^{1,2}, 马海州¹, 山发寿¹, 高东林¹, 李善平¹, 王明相¹, 唐启亮¹

(1 中国科学院青海盐湖研究所盐湖资源与化学重点实验室, 青海 西宁 810008;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要 在海相蒸发岩矿床的地质-地球化学研究中, 常应用盐类矿物中的微量元素来研究钾盐矿床的成因和成矿指示标志。Br、Rb 就是其中很重要的 2 种微量元素。缺硫酸镁型钾盐矿床在成盐过程中会蒸发沉积形成氯化物型的盐类物质, Br、Rb 按一定的规律分配到这些盐类物质中而不形成独立矿物。在盐类物质蒸发结晶过程中, Br、Rb 在固-液相之间的分配主要受温度控制。文章通过 Br 和 Rb 的地球化学特征及微量元素分配的热力学分析, 建立了 Br、Rb 在盐类矿物相中的分配系数与温度间的热力学函数模型: $\ln D_{Br} = \frac{(\mu_{Br}^{\phi(L)} - \mu_{Br}^{\phi(ss)})}{RT} + \ln \frac{K_{Br}^{(L)}}{K_{Br}^{(ss)}}$, 以及 $D_{Rb} = \frac{K_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}}{K_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}} \left(\frac{\gamma_{Rb}^+}{\gamma_{K}^+} \right) \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{RT}\right)$, 并探讨了利用这些公式来计算出钾盐矿床结晶作用形成盐类物质时的古温度, 这对研究钾盐矿床形成时的古环境、物质基础条件、物理化学条件等具有重要意义。

关键词 地球化学; Br、Rb 分配系数; 热力学函数模型; 古温度; 钾盐矿床

中图分类号: P619.21+1

文献标志码: A

Thermodynamic analysis of influence of temperature on bromide and rubidium partition coefficients and its application to potassium deposits

CHENG HuaiDe^{1,2}, MA HaiZhou¹, SHAN FaShou¹, GAO DongLin¹, LI ShanPing¹,
WANG MingXiang¹ and TANG QiLiang¹

(1 Qinghai Institute of Salt Lakes, Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, Qinghai, China; 2 Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

In the study of geochemistry and geology of evaporates, trace elements are often used as indicators for genesis and metamorphism in salt deposits, with bromide and rubidium being most important. In the salt-forming process of MgSO₄-free potassium deposits, chlorine-bearing minerals are formed as a function of the evaporation, and bromide and rubidium generally enter these chloride minerals without forming independent minerals. Moreover, the distribution of bromide and rubidium in the solid and the aqueous solution is mainly controlled by temperature. In this paper, the thermodynamic function model between bromide and rubidium partition coefficients and temperature is established by analysis of geochemical characteristics of bromide and rubidium and thermody-

* 本文得到云南省大中型企业委托项目“老挝沙空拉空盆地钾盐研究(编号:49WT2006003)”的资助

第一作者简介 程怀德,男,1976年生,在职博士生,研究方向为成盐元素地球化学和资源利用。Email: chenghuaide06@mails.gucas.ac.cn

收稿日期 2009-06-20; 改回日期 2010-04-20。许德焕编辑。

amic analysis of trace element distribution. The paleotemperature of salt-mineral crystallization in the period of potassium deposit formation is reconstructed as a function of calculation according to the thermodynamic function model $\ln D_{\text{Br}} = \frac{(\mu_{\text{Br}}^{\phi(\text{L})} - \mu_{\text{Br}}^{\phi(\text{ss})})}{RT} + \ln \frac{K_{\text{Br}}^{(\text{L})}}{K_{\text{Br}}^{(\text{ss})}}$, and $D_{\text{Rb}} = \frac{K_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{\gamma_{\text{Rb}^+}}{\gamma_{\text{K}^+}} \right) \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{RT}\right)$. This study is of great significance in understanding the MgSO_4 -free potash deposits and, especially, the paleoenvironment, provenance and physical-chemical conditions for the formation of these ore deposits.

Key words: geochemistry, partition coefficients of bromide and rubidium, thermodynamic function model, paleotemperature, potassium deposits

在海相蒸发岩矿床的地质-地球化学研究中,常应用盐类矿物中的微量元素来研究钾盐矿床的成因和成矿指示标志(Valyashko, 1956; 瓦里亚什科, 1965; 博歇特, 1976; Herrmann, 1980; 程怀德等, 2008)。这些微量元素有 Br、I、Rb、Cs、Sr、B、Li 等,其中 Li、I 主要赋存在水溶液中,蒸发岩矿物内其含量甚微,Br、Rb、Cs 以类质同象形式进入盐类矿物,而 Sr、B 除以类质同象形式存在外,还可形成独立矿物。由此可见,不同的微量元素具有不同的地质-地球化学特征和指示意义,深入研究这些微量元素的地球化学行为,对阐明盐类沉积环境、成盐发展阶段、成盐演化过程、成因及找矿标志等都具有重要意义。对于钾盐矿床尤其是缺硫酸镁型的钾盐矿床来说,在成盐阶段内,随着氯化物型盐类矿物的析出,Br、Rb 以类质同象形式置换盐类物质中的 Cl、K,并按一定的比例进入蒸发沉积的固相矿物中,因此,研究 Br、Rb 在沉积盐类物质中的分布规律,可深入认识蒸发岩矿床的形成机制。

示踪元素在蒸发结晶盐类物质中的分配,主要受示踪元素进入到固相中的数量和极值的制约。应用热力学函数模型来研究示踪元素在固-液相之间的分配,两个关键的支持理论是,Pitzer 电解质理论,以及稀溶液定理,并运用活度和活度系数来计算分配系数(Ratner, 1933; Goldschmidt, 1937; Neumann et al., 1954; Kemula et al., 1955; McIntire, 1963; Pitzer et al., 1974; Siemann et al., 2000)。随着古卤水(或古海水)的蒸发,Br、Rb 在固-液相之间按一定的比例分配,其分配率的大小主要受温度控制,而温度则与热力学热函相关。本文基于 Br、Rb 分配的热力学函数模型,建立了分配系数与活度、活度系数、热函间的关系式,获得了温度与分配系数的计算公式: $D_{\text{Br}} = F(T)$, $D_{\text{Rb}} = Q(T)$, 为计算钾盐矿床结晶作用形成盐类物质时的古温度提供了理论依据。

1 Br、Rb 地球化学特征

类质同象是指性质类似的原子、离子、离子团、配离子等在晶体构造中相互置换而形成一种矿物(物相)的现象(戚长谋等, 1987)。显然,互为类质同象的元素是反映元素具有同晶共生的属性,是研究地球化学过程和应用科学的重要判据(隋延辉等, 2004)。Br 的离子半径为 $1.95\text{\AA}$,电负性为 2.8; Cl 的离子半径为 $1.81\text{\AA}$,电负性为 3.0,两者很相似,易于形成类质同象。Rb 的离子半径为 $1.48\text{\AA}$,电负性为 0.8; K 的离子半径为 $1.33\text{\AA}$,电负性为 0.9,两者亦很相似,易于形成类质同象。在成盐作用过程中,随着蒸发作用的进行,Br 主要富集在溶液中而不形成独立矿物,部分 Br 与含 Cl 盐类沉积物形成类质同象,以 NaBr 、 KBr 、 $\text{KMgBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式存在,分别与 NaCl 、 KCl 、 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成固溶体。Br 几乎仅以 Cl 的类质同象存在于氯化物型矿物中,不含 Cl 的碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐等矿物中不含 Br,盐类矿物的包裹体中含有一定量的 Br,盐类沉积物中的粘土可吸附痕量的 Br。

至今尚未发现 Rb 的独立矿物,Rb 主要分散于含钾矿物中,如白云母、锂云母、黑云母、水白云母、铁锂云母、天河石和微斜长石等,在这些矿物的晶格中,Rb 以类质同象置换 K,Rb 与 Cs、Li、Na 在上述含钾矿物中没有置换关系,仅是一种共生关系。Rb 的离子半径较大,离子的静电键力较弱,因而,往往富集于晚期析出的钾矿物中。古卤水(或古海水)中的 Rb 随着蒸发作用而渐趋富集在溶液内且与钾离子置换,以 RbCl 、 $\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在,分别与 KCl 、 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成固溶体。矿物中 Rb 含量的对比研究表明,Rb 含量的多少取决于溶液中 Rb 离子的浓度以及主要载体矿物的晶体结构(反映类质同象能力)和载体矿物的形成时间。Rb 在盐类

沉积过程中,除以类质同象形式赋存在钾盐矿物中外,还可被泥质物所吸附,它在含盐系粘土矿物中的含量可达 0.01%,而在石盐矿物中,其含量一般都很低,只有在光卤石、钾盐镁矾、无水钾镁矾、钾石盐等矿物中,其含量才比较高。

根据物理化学原理,Br 与 Cl 以及 Rb 与 K 的类质同象可以用微量元素在共存两相之间的分配规律来进行定量研究。Br(Rb)的分配系数定义为:

$$b = \text{固相/液相 } D_{\text{Br}} = \frac{\omega(\text{Br})_{\text{矿物}}}{\omega(\text{Br})_{\text{溶液}}} \quad \text{或}$$

$$b = \text{固相/液相 } D_{\text{Rb}} = \frac{\omega(\text{Rb})_{\text{矿物}}}{\omega(\text{Rb})_{\text{溶液}}} \quad (1)$$

$$D = \frac{[\omega(\text{Br})/\omega(\text{Cl})]_{\text{矿物}}}{[\omega(\text{Br})/\omega(\text{Cl})]_{\text{溶液}}} \quad \text{或}$$

$$D = \frac{[\omega(\text{Rb})/\omega(\text{K})]_{\text{矿物}}}{[\omega(\text{Rb})/\omega(\text{K})]_{\text{溶液}}} \quad (2)$$

Braitsch 等(1963,1964)用公式(1)中 b , Beattie 等(1993)用公式(1)中固相/液相 D_{Br} 或固相/液相 D_{Rb} , Kühn(1968b)用公式(2)中 D , 本文则基于 $D_{\text{Br}} = \text{固相/液相 } D_{\text{Br}}$ 和固相/液相 D_{Rb} 来表达 Br(Rb)的分配系数。

微量元素 Br、Rb 在盐类矿物相之间的分配主要受体系温度和浓度的影响,而 Br-Cl 不平衡、Rb-K 不平衡以及其他离子(Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 等)等因素对微量元素分配的影响则很小。图 1 是诸学者测定的溶液中不同 Br 浓度条件下,石盐结晶时 Br 在

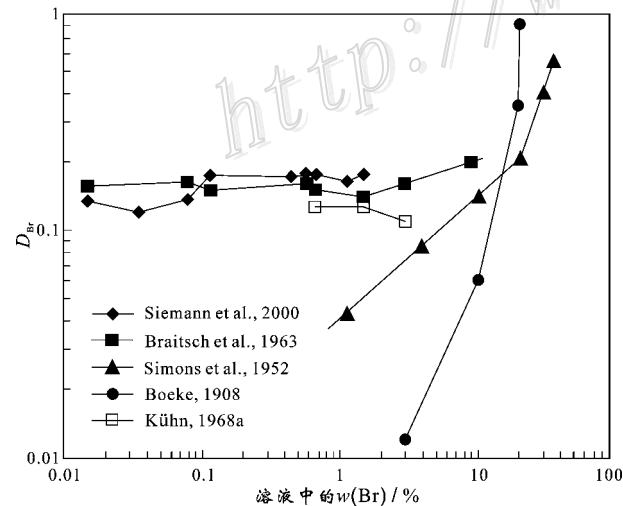


图 1 溶液中不同 Br 浓度条件下石盐中 Br 分配系数(D_{Br})的比较

$$D_{\text{Br}} = \omega(\text{Br})_{\text{固相}} / \omega(\text{Br})_{\text{液相}}$$

Fig. 1 Comparison of bromide partition coefficients in halite as a function of the Br-concentration in the mother liquor

$$D_{\text{Br}} = \omega(\text{Br})_{\text{solid}} / \omega(\text{Br})_{\text{solution}}$$

石盐中的分配系数。由图 1 可见,当溶液中 Br 的含量在 0.01%~10% 之间时,Br 分配系数值基本上呈直线。其中,Simons 等(1952)的测定值与其他学者的测定值相比,偏离很大,可能的原因是他们在体系中加入 6.6 mol NaOH 而使体系组分活度发生变化所致;Boeke(1908)所测得的 b 值变化范围大,可能的原因是以前的分析检测精度误差所致。

图 2 为 Siemann 等(2002)研究的溶液中不同 Br 含量与 Br 在石盐、钾石盐、光卤石、水氯镁石中分配系数关系图。由该图可见,当溶液中 $\omega(\text{Br})$ 在 100~100 000 $\mu\text{g/g}$ (溶液),换算成体积浓度为 0.01%~10% 之间时,Br 在石盐、钾石盐、光卤石、水氯镁石中的分配系数值基本上呈直线,说明溶液中 Br 浓度对分配系数的影响很小;当溶液中 $\omega(\text{Br})$ 小于 100 $\mu\text{g/g}$ (溶液),换算成体积浓度为小于 0.01% 时,溶液中 Br 浓度对分配系数影响很大。综合图 1 和图 2 可以看出,溶液中的低浓度 Br($\rho(\text{Br})$ 小于 10%)对于 Br 在石盐、钾石盐、光卤石中分配系数的影响很小,可认为 Br 的分配系数不随溶液中 Br 浓度的改变而变化。

图 3 是 Braitsch 等(1963)测定的不同温度(25℃、55℃、83℃)条件下,Br 在石盐、钾石盐、光卤石中的分配系数(D_{Br})与温度关系图。

由图 3 可见,温度的变化导致 Br 在石盐、钾石盐、光卤石中的分配系数发生变化,尤其是 Br 在钾

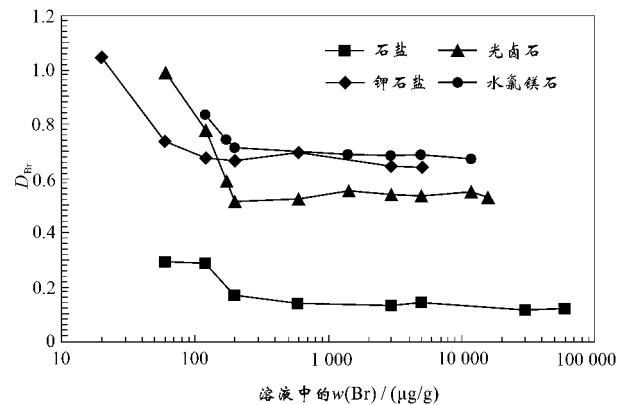


图 2 Br 在不同含 Cl 矿物中的分配系数(D_{Br})与 Br 浓度的关系(据 Siemann 等 2002)

Fig. 2 Partition coefficient of Br in different chlorine-bearing minerals as a function of the Br concentration in the aqueous solution, obtained from crystallization experiments in simple binary solutions at 25℃ (after Siemann et al., 2002)

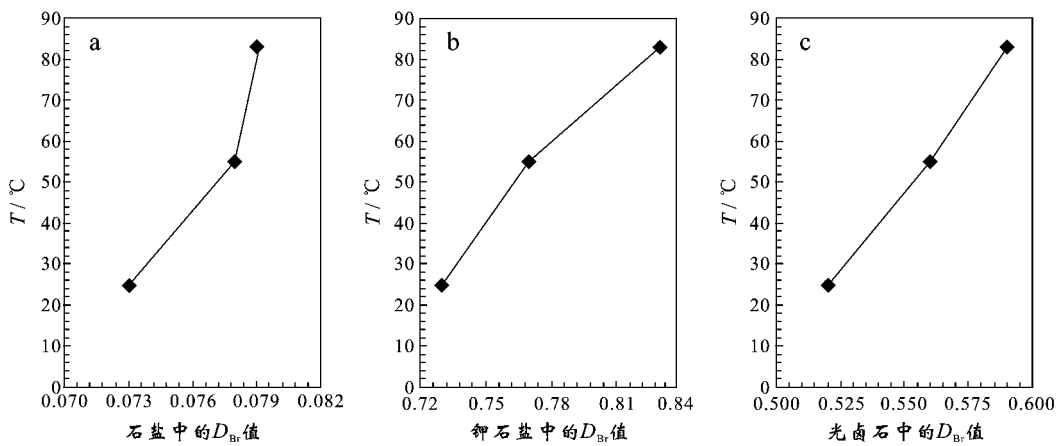


图 3 Br 在石盐 (a) 钾石盐 (b) 光卤石 (c) 中的分配系数 (D_{Br}) 与温度 (25℃、55℃、83℃) 的关系

Fig. 3 Partition coefficient of Br in halite (a) sylvite (b) and carnallite (c) relative to temperature (25℃、55℃、83℃)

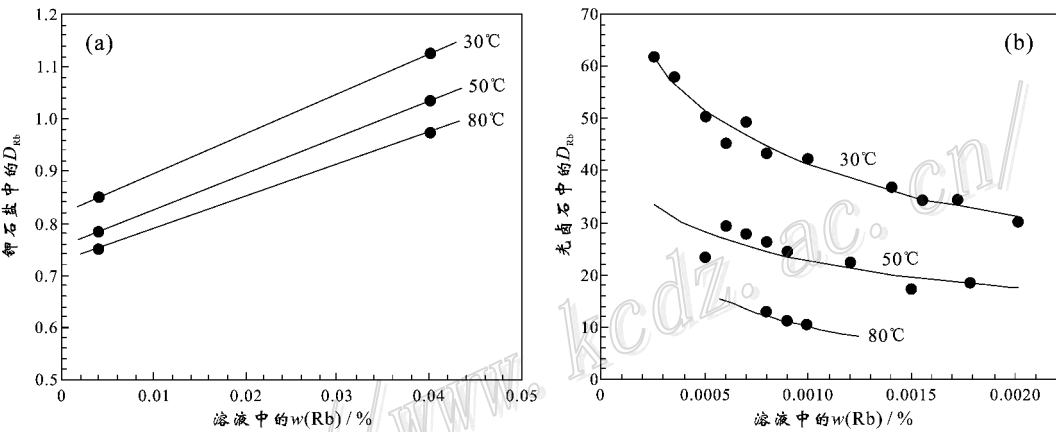


图 4 作为 Rb 浓度变化的函数 , 在不同的等温条件下 ,Rb 在钾石盐 (a) 和光卤石 (b) 中的分配系数

Fig. 4 Different isotherms of the partition coefficient of Rb in sylvite (a) and carnallite (b) between solid and liquor as a function of the Rb concentration in the mother liquor

石盐和光卤石中的变化很明显 , 温度从 25℃ 提高到 83℃ ,Br 在钾石盐和光卤石中的分配系数增大了近 1.14 倍 , 这个变化是比较明显的。

图 4 是根据 Kühn(1968b)测定的数据得到的 , 显示出在 Rb 含量不同的溶液中 ,Rb 在钾石盐和光卤石中的分配系数与温度的关系。由该图可以看出 , 温度对 Rb 在钾石盐和光卤石中分配的影响很大 , 尤其是在光卤石中 , 温度每增加 10℃ , 其分配系数值就降低近 6.5。

由图 1 至图 4 可知 , 影响 Br、Rb 分配的主要因素是温度 , 溶液中 Br、Rb 浓度的变化基本上不影响 Br、Rb 的分配系数 , 因此可认为 ,Br、Rb 的分配系数是温度的函数 :

$$D_{Br} = F(T) \tag{3}$$

$$D_{Rb} = Q(T) \tag{4}$$

2 Br、Rb 分配的热力学函数模型

在以上论述中 , 通过文献资料分析认为 ,Br、Rb 在盐类矿物中的分配主要受温度制约 , 并认为分配系数是温度的函数。下面运用活度和活度系数 , 通过热力学分析 , 建立分配系数与温度函数关系的热力学函数模型。

2.1 理论基础(傅献彩等 ,1989)

设体系有 α 和 β 两相 , 两相均为多组分 , β 相中有极微量的 B 物质 dn_B^β 转移到 α 相中 , 此时体系的吉布斯自由能的总变化 :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_B \mu_B dn_B \tag{5}$$

在等温等压条件下,由公式(5)可以得到下式:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_B^\alpha dn_B^\alpha + \mu_B^\beta dn_B^\beta \quad (6)$$

α 相所得等于 β 相所失,因此 $dn_B^\alpha = dn_B^\beta$

如果在平衡条件下进行,则 $dG = 0$ 。在这些条件下,由公式(6)可以得到:

$$(\mu_B^\alpha - \mu_B^\beta) dn_B^\alpha = 0$$

由于 dn_B^α 不等于 0,故可以得到组分 B 在 α 、 β 两相中分配达到平衡的条件:

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta \quad (7)$$

这是微量组分在固-液相之间分配达到平衡时最基本的热力学条件。

2.2 Br 分配的热力学函数模型

当 Br 离子以类质同象替代含氯矿物中 Cl 离子时,主要以 NaBr、KBr、KMgBr₃·6H₂O 的形式存在,分别与 NaCl、KCl、KMgCl₃·6H₂O 形成固溶体,这样在母液与固相之间达到平衡状态时,根据式(7)可以得到

$$\mu_{Br}^{(ss)} = \mu_{Br}^{(L)} \quad (8)$$

式中: ss 代表固相, L 代表液相;

引入标准化学势和活度后,公式(8)变为

$$\mu_{Br}^{(ss)} + RT \ln a_{Br}^{(ss)} = \mu_{Br}^{(L)} + RT \ln a_{Br}^{(L)} \quad (9)$$

式中: μ^ϕ 、 a 为标准状态下 Br 的化学势值,以及在相应相态中 Br 的活度。

因为低浓度 Br 的分配满足稀溶液定理,故根据亨利定律可将公式(9)变为:

$$\mu_{Br}^{(ss)} + RT \ln (K_{Br}^{(ss)} X_{Br}^{(ss)}) = \mu_{Br}^{(L)} + RT \ln (K_{Br}^{(L)} X_{Br}^{(L)}) \quad (10)$$

式中: X 、 K 分别为相态中 Br 的质量分数和亨利常数,

$$\text{因为 } D_{Br} = \frac{w(Br)_{\text{矿物}}}{w(Br)_{\text{溶液}}} = \frac{X_{Br}^{(ss)}}{X_{Br}^{(L)}}$$

$$\text{故 } \ln(X_{Br}^{(ss)}/X_{Br}^{(L)}) = \ln D_{Br}$$

将(10)式变换后得到 D_{Br} 对温度的依从关系:

$$\ln D_{Br} = \frac{A}{T} + B \quad (11)$$

$$\text{式中: } A = \frac{\mu_{Br}^{(L)} - \mu_{Br}^{(ss)}}{R}; \quad B = \ln \frac{K_{Br}^{(L)}}{K_{Br}^{(ss)}}$$

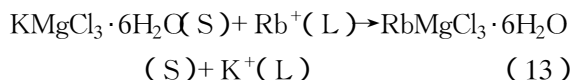
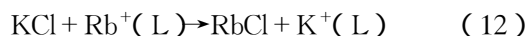
公式(11)是 Br 分配的热力学函数模型,由该式可见, D_{Br} 的分配系数与温度呈函数关系,也就验证了公式(3) $D_{Br} = F(T)$ 是可靠的。

2.3 Rb 分配的热力学函数模型

关于微量元素在固液共存相之间的热力学分配系数, McIntire(1963)曾详细讨论过。下面就 Rb 类

质同象置换含钾矿物中的钾,来研究 Rb 分配系数的热力学性质。

Rb 以类质同象形式进入钾石盐或光卤石内形成固溶体的过程由下式表示:



现以 Rb 呈类质同象形式进入光卤石为例,推导 Rb 分配系数的热力学函数模型。

一种离子在其类质同象固溶体及饱和溶液中的分配,可以用质量守恒的离子交换形式来描述(Vaslow et al., 1952)。当体系中的 Rb 与光卤石中钾的交换达到平衡时,反应(13)的平衡常数可描述为:

$$K_a = \frac{(RbMgCl_3 \cdot 6H_2O)(K^+)}{(KMgCl_3 \cdot 6H_2O)(Rb^+)} \quad (14)$$

(14)式中,括弧内的数值代表各物质或离子的热力学活度。

由于 Rb 在液相与固相中的分配满足稀溶液定理,因而根据亨利定律, Rb 在液相中的化学势:

$$\mu_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L = \mu_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^{(L)} + RT \ln a_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L \quad (15)$$

Rb 在固相中的化学势:

$$\mu_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S = \mu_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^{(S)} + RT \ln a_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S \quad (16)$$

式中: μ^ϕ 、 a 为标准状态下各物质的化学势值,以及在相应相态中的活度。

当达到平衡状态时,根据公式(7)得到 $\mu_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L = \mu_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S$, 结合公式(15)和公式(16)可以得到:

$$\frac{a_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L}{a_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S} = \exp\left(\frac{\mu_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^{(S)} - \mu_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^{(L)}}{RT}\right) \quad (17)$$

方程的右边为给定的温度和压力下纯晶质 RbMgCl₃·6H₂O 的热力学溶度积常数,即:

$$K_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O} = \frac{a_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L}{a_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S} \quad (18)$$

同样的道理,对于 KMgCl₃·6H₂O 来说也存在:

$$K_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O} = \frac{a_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L}{a_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S} \quad (19)$$

(18)和(19)两式相除得到:

$$\frac{K_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}}{K_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}} = \frac{a_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S / a_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S}{a_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L / a_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L} \quad (20)$$

引入活度系数: $\alpha = X f$, 则:

$$\frac{K_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} = \frac{X_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} f_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} f_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Rb}}^{\text{L}} \gamma_{\text{Rb}}^{\text{L}} + m_{\text{K}}^{\text{L}} \gamma_{\text{K}}^{\text{L}}} \quad (21)$$

X 、 f 分别为相态中各组分的摩尔分数和活度系数; m 、 γ 分别为相态中各组分的浓度和活度系数。

因为固溶体浓度很稀,可认为 $f_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 1$; 而 $f_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 根据

$$\mu_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} = \mu_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} + RT \ln \alpha_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} = \mu_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} + RT \ln X_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} f_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \quad (22)$$

计算得到:

$$f_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \exp \frac{1}{RT} [\mu_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} - \mu_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}}] = \exp \left(\frac{\Delta \mu_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{RT} \right) \quad (23)$$

根据 Berthelot-Nernst 分配定律 (Nernst, 1891), 在平衡条件下, 痕量组分在固相与液相之间其浓度之比等于常数, 这个常数称为分配常数或分配系数。Henderson 等 (1927) 提出用公式 (24) 更能便捷地描述微量元素或示踪元素的分配定律形式:

$$D = \frac{(Tr/Cr)_{\text{S}}}{(Tr/Cr)_{\text{L}}} \quad (24)$$

式中 $(Tr/Cr)_{\text{S}}$ 代表固相中微量元素或示踪元素 Tr 置换 Cr 的比率 $(Tr/Cr)_{\text{L}}$ 代表液相中微量元素或示踪元素 Tr 置换 Cr 的比率。根据公式 (24), Rb 在光卤石中的分配系数可由下列方程式表示:

$$D_{\text{Rb}} = \frac{(Rb/K)_{\text{S}}}{(Rb/K)_{\text{L}}} \quad \text{引入活度系数, 得到:} \\ D_{\text{Rb}} = \frac{(Rb/K)_{\text{S}}}{(Rb/K)_{\text{L}}} = \frac{X_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} / X_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}}}{m_{\text{Rb}}^{\text{L}} / m_{\text{K}}^{\text{L}}} \quad (25)$$

根据先前推导的公式 (21) 和 (23), 整理公式 (25) 则得到:

$$D_{\text{Rb}} = \frac{(Rb/K)_{\text{S}}}{(Rb/K)_{\text{L}}} = \frac{K_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{\gamma_{\text{Rb}}^{\text{L}}}{\gamma_{\text{K}}^{\text{L}}} \right) \exp \left(\frac{-\Delta \mu}{RT} \right) \quad (26)$$

式中: $K_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 是 $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热力学溶度积常数;

$K_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$ 是 $\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热力学溶度积常数;

$\gamma_{\text{Rb}}^{\text{L}}$ 、 $\gamma_{\text{K}}^{\text{L}}$ 是 Rb^+ 、 K^+ 各自在水溶液中的活度系数;

R 是气体常数; T 是绝对温度;

$-\Delta \mu$ 是固溶体的过剩自由能, 它等于相同克分子数的情况下从大量理想固溶体里 1 mol 的 Rb^+ 离子转移到真实固溶体中所包含的偏克分子自由能, 它的大小是真实固溶体偏离理想状态的度量。

从公式 (26) 可以看出, D_{Rb} 的大小取决于下述 3 个因素的乘积: ①“内禀因素”, 它是 2 种纯固体端员成分溶度积常数之比; ②“溶液相互作用因素”, 它表示液体组分对分配系数的影响; ③“固体相互作用因素”, 它说明固溶体的性质及对分配系数的影响。

公式 (26) 是 Rb 分配的热力学函数模型, 据其可见, Rb 的分配系数与温度呈函数关系, 也就验证了公式 (4) $D_{\text{Rb}} = Q(T)$ 是可靠的。

因此, 公式 (11) 和 (26) 描述了微量元素 Br 、 Rb 分配的热力学函数模型, 其主要为温度的函数, 可简单地用 $D_{\text{Br}} = F(T)$ 和 $D_{\text{Rb}} = Q(T)$ 来表达。

3 钾盐矿床形成的古温度与 Br 、 Rb 分配率的关系

对于公式 (11), 溶液中 Br 的标准化学势和亨利常数可视作定值, 因此, Br 的分配系数与温度呈简单的函数关系式: $\ln D_{\text{Rb}} = \frac{A}{T} + B$ 。图 5 是石盐、钾石盐、光卤石中 $\ln D_{\text{Br}}$ 与不同温度 ($1/T \times 1000$) 关系图, 从中可以发现, 各线性变化趋势基本满足 $\ln D_{\text{Br}} = \frac{A}{T} + B$ 呈线性函数变化。

根据图 5 中不同盐类矿物的 $\ln D_{\text{Br}}$ 与 $1/T$ 的线性关系, 可以得到石盐、钾石盐、光卤石中 Br 分配系数与温度热力学函数模型中的常数项 A 、 B , 为这些盐类物质结晶作用温度的计算提供计算参数模型。

公式 (26) 很复杂, 里面包含了热力学溶度积常数、活度系数、固溶体的过剩自由能等, 这些物理化学条件很难测定。为了获得 D_{Br} 与 T 之间的热力学函数关系, 对公式 (26) 的温度微分, 在压力和组分不变的情况下, 得到如下结果:

$$\left(\frac{\partial \ln D_{\text{Rb}}}{\partial T} \right)_{P, X} = \frac{1}{RT^2} [(h_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} - h_{\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}) - (h_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} - h_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}) - (h_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} - h_{\text{RbMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}^{\text{ID}})] \quad (27)$$

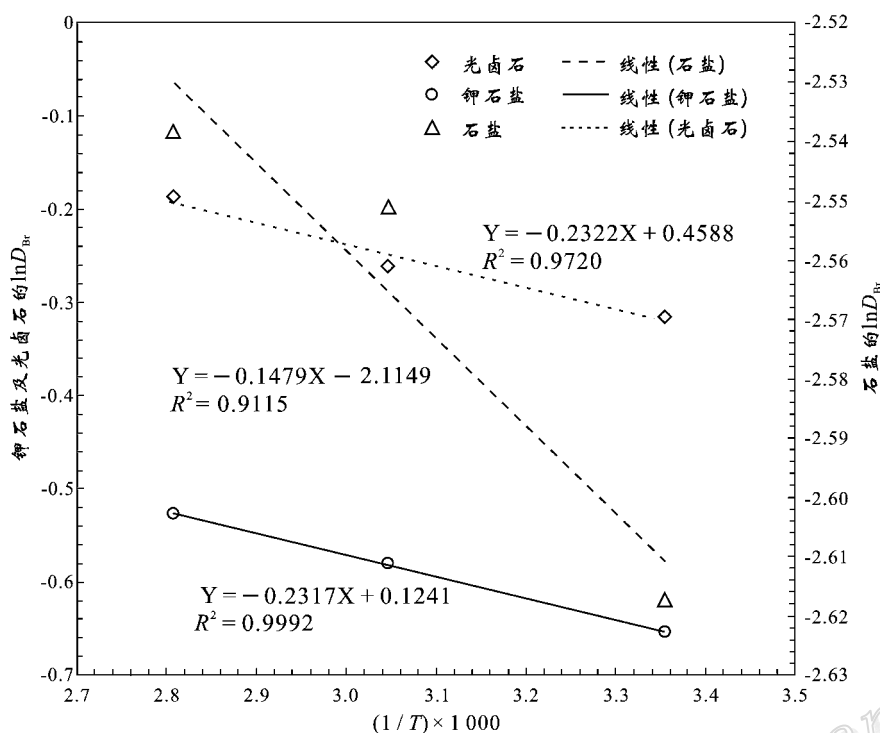


图 5 石盐、钾石盐、光卤石中 Br 分配系数与温度关系图(据 Braitsch et al., 1963)

Fig. 5 Variation of the partition coefficient of Br with temperature for halite, sylvite, carnallite (after Braitsch et al., 1963)

式中, h 是偏克分子热函, $\ln D_{Rb}$ 的温度系数包含 3 项:

($h_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}^O - h_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L$)项, 是纯晶质 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 的偏克分子热函与液体溶液(不是纯溶剂)中 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 的偏克分子热函之差, 这就是 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 在水相中的微分溶解热;

($h_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^O - h_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L$)项, 是 $RbMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 在水相中的微分溶解热;

($h_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S - h_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^{ID}$)项, 是固溶体中 $RbMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 的偏克分子热函($h_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S$)与相同克分子数的理想固溶体中 $RbMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 的偏克分子热函($h_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^{ID}$)之差, 这就是在相同摩尔数的情况下, 从 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 内的 $RbMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 理想固溶体中, 将 1 mol 的 $RbMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 转移到真实固溶体中所包含的热。

溶解热随温度而变化, 然而, 对许多体系来说, 是在有限的范围内。在此种情况下, 由于 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $RbMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 是相似的化合物, 它们的溶解热倾向于随温度作平行变化, 因而, 即便各个溶解

热随温度略有变化, 其($h_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}^O - h_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}^L$)的差将趋向于保持不变。如果($h_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^S - h_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}^{ID}$)项也几乎对温度变化不灵敏, 那么, 该方程右端括号内的项在相当大的温度间隔内基本上保持不变, 如果能把这一项当作不变项, 那么, 从积分方程(27)可导出这样的关系式:

$$\ln D_{Rb} = \frac{C}{T} + D \quad (28)$$

式中, C 、 D 均为常数。

图 6 是钾石盐中 $\ln D_{Rb}$ 与温度(0℃、27℃、40℃、60℃、80℃、100℃)的关系图, 其线性关系非常好, 说明钾石盐中 $\ln D_{Rb} = \frac{C}{T} + D$ 呈线性函数变化。

图 7 是光卤石中 D_{Rb} 与温度(30℃、50℃、80℃)的关系图, 其线性关系非常好, 说明光卤石中 $\ln D_{Rb} = \frac{C}{T} + D$ 呈线性函数变化。

通过图 5、图 6 和图 7, 用文献中的实测数据验证了 Br、Rb 在盐类矿物中分配系数与温度的关系: $D_{Br} = F(T)$ 和 $D_{Rb} = Q(T)$ 的线性函数变化趋势, 得到了 Br、Rb 分配的热力学函数模型参数。

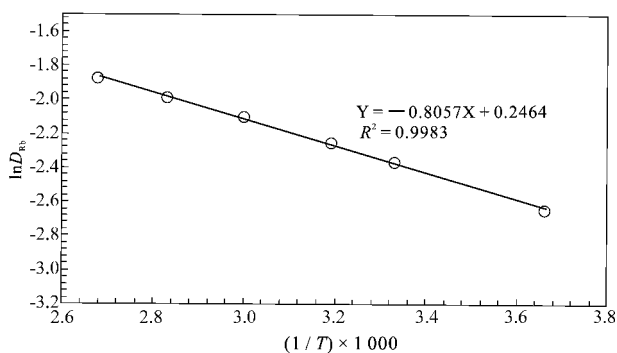


图 6 钾石盐中 Rb 分配系数与温度关系图
(据 McIntire, 1962)

Fig. 6 Variation of the partition coefficient of Rb with temperature for sylvite (after McIntire, 1962)

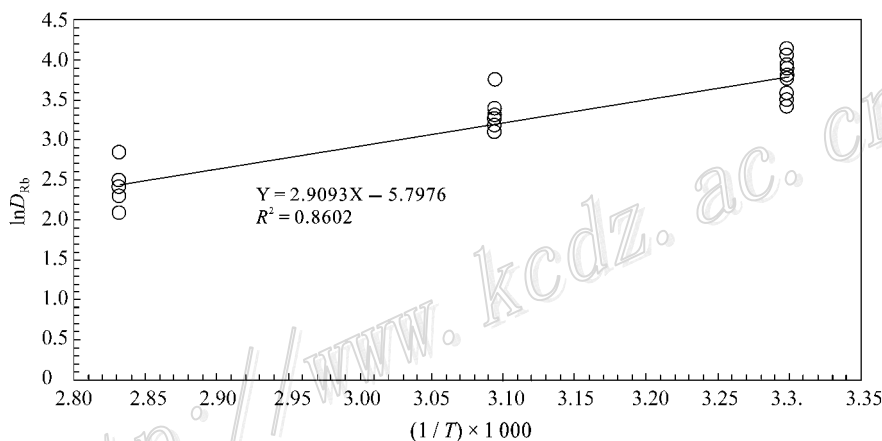


图 7 光卤石中 Rb 分配系数与温度关系图(据 Kühn, 1968b)

Fig. 7 Variation of the partition coefficient of Rb with temperature for carnallite (after Kühn, 1968b)

进行对比,利用图 5、图 6 和图 7 中的热力学函数模型参数,可以计算出结晶析出该盐类物质时的古温度,这对认识盐类矿床形成时的古环境和物理化学条件具有重要意义。结合盐类沉积时的古地理,与盐类沉积地层进行对比,可阐明蒸发沉积盐类物质的成因、变质和来源等问题,为探讨钾盐矿床的形成和演化提供佐证。

4 结 论

(1) 据 Br、Rb 地球化学特征分析认为,影响 Br、Rb 分配系数的主要因素是温度,因此,其分配系数与温度呈函数关系: $D_{Br} = F(T)$ 以及 $D_{Rb} = Q(T)$ 。

钾盐矿床形成的物理化学条件包括 2 方面的内容:沉积环境,以及古卤水的化学特征(张彭熹等, 1987)。通过大地构造形成了成盐盆地,在适宜的干燥气候条件下就会造成盐类物质的沉积,当然,对于大地构造已研究甚多,而对古卤水的特性和变质则研究甚少。因此,从物理化学的角度来研究钾盐矿床的形成机理也显得尤为重要。

综上所述,Br、Rb 分配的热力学函数模型分别为: $\ln D_{Br} = \frac{(\mu_{Br}^{\phi(L)} - \mu_{Br}^{\phi(ss)})}{RT} + \ln \frac{K_{Br}^{(L)}}{K_{Br}^{(ss)}}$, 以及 $D_{Rb} = \frac{K_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}}{K_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}} \left(\frac{\gamma_{Rb^+}}{\gamma_{K^+}} \right) \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{RT}\right)$ 。通过研究盐类沉积物质中微量元素的分布规律,与正常海水蒸发模型

(2) 通过 Br、Rb 分配系数的热力学推导,得出分配系数与温度的热力学函数模型分别为:

$$\ln D_{Br} = \frac{(\mu_{Br}^{\phi(L)} - \mu_{Br}^{\phi(ss)})}{RT} + \ln \frac{K_{Br}^{(L)}}{K_{Br}^{(ss)}},$$

$$\text{以及 } D_{Rb} = \frac{K_{KMgCl_3 \cdot 6H_2O}}{K_{RbMgCl_3 \cdot 6H_2O}} \left(\frac{\gamma_{Rb^+}}{\gamma_{K^+}} \right) \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{RT}\right),$$

(3) 利用已获得的不同温度下的分配系数值,可获得热力学函数模型参数,即分配系数与温度函数关系式中的常数项值,根据结晶矿物中 Br、Rb 的测定值,与标准海水模型中矿物结晶时 Br、Rb 的变化值进行对比,利用分配系数的变化,可以计算出矿物结晶时的古温度,为研究缺硫酸镁型钾盐矿床形成时的物理化学条件提供指示和依据。

References

- Beattie P, Drake M, Jones J, Leeman W, Longhi J, McKay G, Nielsen R, Palme H, Shaw D, Takahashi E and Weston B. 1993. Terminology for trace-element-partitioning [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 1605-1606.
- Boeke H E. 1908. Über das krystallisationsschema der chloride, bromide, jodide von Natrium, Kalium und Magnesium, sowie über das Vorkommen des Broms und das Fehlen von Jod in den Kalisalzlagertstätten [J]. *Z. Krystallogr. Mineral.*, 45: 346-391.
- Borchert H and Muir R O. 1976. Translated by Yuan J Q, et al. Salt deposits: The origin, metamorphism and deformation of evaporites [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 25-185 (in Chinese).
- Braitsch O and Herrmann A G. 1963. Zur geochemie des broms in salinaren Teil I: Experimentelle bestimmung der Br-Verteilung in verschiedenen natürlichen salzsystemen [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 361-391.
- Braitsch O and Herrmann A. G. 1964. Zur geochemie des broms in salinaren Teil II: Die bildungstemperaturen primärer sylvit- und carnallit-gesteine [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1081-1109.
- Cheng H D, Ma H Z, Tan H B, Xu J X and Zhang X Y. 2008. Geochemical characteristics of bromide in potassium deposits: Review and research perspective [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(4): 399-408 (in Chinese).
- Fu X C, Shen W X and Yao T Y. 1989. Physical chemistry (4th Edition) [M]. Beijing: Higher Education Press. 159p (in Chinese).
- Goldschmidt V M. 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks [J]. *J. Chem. Soc.*, 655.
- Henderson L M and Kracek F C. 1927. The fractional precipitation of barium and radium chromates [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 739-749.
- Herrmann A G. 1980. Methodical investigations on the origin of brines in salt and potash mines [A]. 5th Symposium on Salt [C]. 91-95.
- Kemula W and Buchowski H. 1955. Partition equilibrium in dilute solutions I: Relation between phases composition and partition coefficient [J]. *Roczn. Chem.*, 29: 718-729.
- Kühn R. 1968a. Geochemistry of the German potash deposits [J]. *Geol. Soc. Amer.*, 88: 427-504.
- Kühn R. 1968b. Combined evaluation of Br- and Rb-contents for the genetic characterization of carnallites and sylvite rocks [A]. *Geology of saline deposits* [C]. Proc. Hanover Symp. 77-89.
- McIntire W L. 1962. Partition of rubidium between sylvite crystals and aqueous solutions [J]. *Tex. J. Sci.*, 14: 417.
- McIntire W L. 1963. Trace element partition coefficients: A review of theory and applications to geology [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 1209-1264.
- Nernst W. 1891. Distribution of a substance between two solvents and between solvent and vapor [J]. *Z. Phys. Chem.*, 8: 110-139.
- Neumann H, Mead J and Vitaliano C J. 1954. Trace element variation during fractional crystallization as calculated from the distribution law [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6: 90-99.
- Pitzer K S and Kim J J. 1974. Thermodynamics of electrolytes. IV: Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 96: 5701.
- Qi C M, Zou Z R and Li H N. 1987. The general of geochemistry [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 43-46 (in Chinese).
- Ratner A P. 1933. Theory of the distribution of electrolytes between a solid crystalline and a liquid phases [J]. *J. Chem. Phys.*, 1: 789-794.
- Siemann M G and Schramm M. 2000. Thermodynamic modelling of the Br partition between aqueous solutions and halite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(10): 1681-1693.
- Siemann M G and Schramm M. 2002. Henry's and non-Henry's law behavior of Br in simple marine systems [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(8): 1387-1399.
- Simons E L, Orlick C A and Vaughan P A. 1952. A study of the solubility limits at 35°C in the system NaBr-NaCl [J]. *J. Am. Geol. Soc.*, 74: 5264-5266.
- Sui Y H, Liang Y H and Qi C M. 2004. Method and significance for study of isomorphism [J]. *Global Geology*, 23(4): 326-331 (in Chinese).
- Valyashko M G. 1965. Translated by Fan Li et al. Geochemical laws of the formation of potash deposits [M]. Beijing: China Industry Press. 30-87 (in Chinese).
- Valyashko M G. 1956. Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use of the bromine content as a genetic and prospecting criterion [J]. *Geochemistry*, 1(6): 570-589.
- Vaslow F and Boyd G E. 1952. Thermodynamics of coprecipitation: Dilute solid solutions of AgBr in AgCl [J]. *J. Amer. Chem. Soc.*, 74: 4691-4695.
- Zhang P X et al. 1978. Salt lake of Qaidam Basin [M]. Beijing: Science Press. 112-131 (in Chinese).

附中文参考文献

- 博歇特 H, 缪尔 R O. 1976. 袁见齐, 等译. 盐类矿床-蒸发岩成因、变质和变形 [M]. 北京: 地质出版社. 25-185.
- 程怀德, 马海州, 谭红兵, 许建新, 张西营. 2008. 钾盐矿床中 Br 的地球化学特征及研究进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 27(4): 399-408.
- 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 1989. 物理化学(第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社. 159 页.
- 戚长谋, 邹祖荣, 李鹤年. 1987. 地球化学通论 [M]. 北京: 地质出版社. 43-46.
- 隋延辉, 梁一鸿, 戚长谋. 2004. 类质同象的研究方法及意义 [J]. *世界地质*, 23(4): 326-331.
- 瓦里亚什科 M G. 1965. 范立, 等译. 钾盐矿床形成的地球化学规律 [M]. 北京: 中国工业出版社. 30-87.
- 张彭熹, 等. 1987. 柴达木盆地盐湖 [M]. 北京: 科学出版社. 112-131.