

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

对“302矿床成矿热液中铀的迁移和沉淀”一文的商榷

沈 吉

(南京大学地球科学系)



根据包裹体溶液成分计算成矿溶液的主要迁移形式时,人们通常采用德拜-许克尔简化极限公式计算包裹体溶液中各离子的活度系数。然而许多人却常忽略了这一公式的运用条件。本文以金景福、胡瑞忠同志一文为例,对这一公式的运用条件进行论述,并具体阐明在包裹体溶液不满足这一条件时,如何应用平均盐法解决这一问题。

一、问题的提出

金景福、胡瑞忠同志在“302矿床成矿热液中铀的迁移和沉淀”一文(《地球化学》1987年第4期)^[1],根据302矿床成矿前阶段和成矿阶段的气液包体成分分析,应用一系列物理化学计算,估算矿前和成矿阶段铀的主要迁移形式,并探讨了含矿热液中铀的迁移沉淀机制。文中(1)在计算离子活度系数时,采用了德拜-许克尔简化极限公式 $\lg \gamma_i = -AZ^2\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$; (2)在计算热液中铀的总浓度时采用了 $m_{\text{UO}_2^{2+}} + m_{\text{UO}_2\text{OH}} + m_{\text{UO}_2(\text{OH})_3^-} + m_{\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}} + m_{\text{UO}_2\text{CO}_3} + m_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} + m_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} + m_{\text{UO}_2\text{F}} + m_{\text{UO}_2\text{F}_3^-} + m_{\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}} = 0.0311(\text{gU})$ 。本文就以上二方面的问题提出一些异议,与金景福、胡瑞忠同志商榷。

二、德拜-许克尔简化极限公式的运用条件

德拜-许克尔考虑到电解质溶液中离子间的相互作用,提出了离子云模型,得出很稀电解质溶液(浓度低于0.001mol)中活度系数与离子强度的关系为

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|Z_+Z_-|\sqrt{I}^{(2)} \quad (1)$$

式中 A 是与溶剂性质有关的常数,25℃溶剂为水时, $A=0.509$; Z_+ , Z_- 是正负离子的价数, I 是离子强度。此式只适用于极稀的溶液,称德拜-许克尔极限公式。对于较浓的溶液(浓度低于0.1mol),上述公式应改为

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|Z_+Z_-|\sqrt{I}/(1+B\alpha^0\sqrt{I}) \quad (2)$$

α^0 是离子间相互接近的平均距离,称为离子的平均有效直径,多数电解质的 α^0 值为 $3-4 \times 10^{-8}\text{cm}$,而常数 B 的数量级约为 10^8 ,故乘积 $\alpha^0 B$ 近似等于1,上式又可简化为

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|Z_+Z_-|\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) \quad (3)$$

(3)式即原文中所采用的公式。但据原文表1中各阶段热液中离子的平均活度,换算成的离子

表 1 各价段热液中离子的平均浓度 (mol/kg水)

Table 1 The average concentration (mol/kg H₂O) of ion in various stages liquor

阶 段	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₂	ΣU (活度)
矿 前	0.1846	0.8401	0.3121	0.0544	0.0377	0.1726	7.1528*	0	2.5148	7.3850	0.0311
成 矿	0.6239	0.6839	0.4357	0.1462	0.3000	0.0114	1.0213	1.4532	0.1051	3.1367	0.1845

注: 1) 表中的浓度据 $m_i = a_i/\gamma_i$ 确定 (The concentration in table is defined by formula $m_i = a_i/\gamma_i$);

2) * 为存疑数据 (is doubtful data)

浓度见表 1, 其中绝大部分离子的浓度大于 0.1 mol, 所以原文中应用德拜-许克尔简化极限公式是有问题的。鉴于目前尚无有效的计算多离子浓混合溶液中单独离子的活度系数的方法, 本人推荐应用平均盐法^[3], 即

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/(\nu_+ + \nu_-)}$$

$\gamma_{\pm}$ 可用实验确定或从有关文献中查到, 因此若能选定 -1-1 型电解质作为标准, 确保其 $\gamma_+ = \gamma_-$, 则可根据以计算单独离子的活度系数。有关工作表明, 在纯 KCl 溶液中, 近似有 $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$, 故选 KCl 作为标准电解质, 即利用近似关系

$$\gamma_{\pm KCl} = (\gamma_{K^+} \gamma_{Cl^-})^{\frac{1}{2}} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$$

可从有关平均离子活度系数, 计算对应的单独离子活度系数。例如对单价金属的氯化物有

$$\gamma_{\pm MCl} = (\gamma_M \gamma_{Cl^-})^{\frac{1}{2}} = (\gamma_M \gamma_{\pm KCl})^{\frac{1}{2}}$$

故

$$\gamma_{M^+} = \frac{\gamma_{\pm MCl}^2}{\gamma_{\pm KCl}} \quad (4)$$

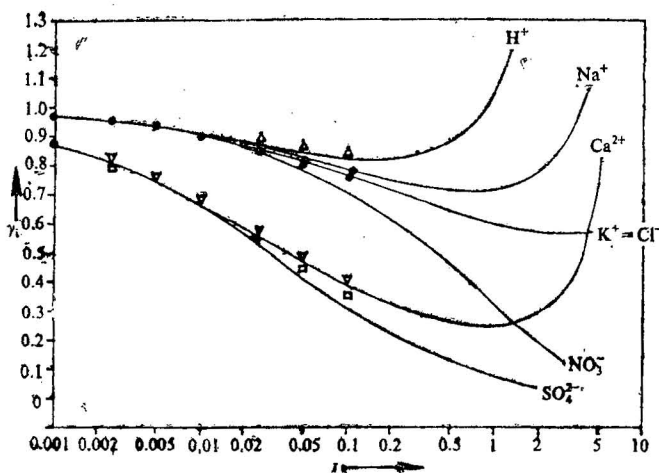


图 1 某些常见离子的单独离子活度系数与离子强度的关系^[4]

(引自 R. M. Garrels, and C. L. Christ, 1965)

1) 曲线表示平均盐法的计算值; 2) 各孤立点表示按 (3) 式计算的数值

Fig. 1 The relation between single ion activity coefficients and ionic strength for some common ions

(after R. M. Garrels and C. L. Christ, 1965)

1) The curves indicate the calculated value according to the method of average salt; 2) The points indicate the calculated value according to formula (3)

△—H⁺; ○—Na⁺; ●—K⁺, Cl⁻, NO₃⁻; □—SO₄²⁻; ▽—Ca²⁺

对二氯化物 MCl_2 有

$$\gamma_{\pm \text{MCl}_2} = (\gamma_{\text{M}^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2)^{\frac{1}{3}} = (\gamma_{\text{M}^{2+}} \gamma_{\pm \text{KCl}}^2)^{\frac{1}{3}}$$

故

$$\gamma_{\text{M}^{2+}} = \frac{\gamma_{\pm \text{MCl}_2}^3}{\gamma_{\pm \text{KCl}}^2} \quad (5)$$

对于不是氯化物的钾盐 (如 K_2SO_4)

$$\gamma_{\pm \text{K}_2\text{SO}_4} = (\gamma_{\text{K}^+}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{3}} = (\gamma_{\pm \text{KCl}}^2 \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{3}}$$

故

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\gamma_{\pm \text{K}_2\text{SO}_4}^3}{\gamma_{\pm \text{KCl}}^2} \quad (6)$$

对于既不含氯也不含钾的盐类 (如 CuSO_4)

$$\gamma_{\pm \text{CuSO}_4} = (\gamma_{\text{Cu}^{2+}} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2}}$$

将 (6) 式代入整理得

$$\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{\gamma_{\pm \text{CuSO}_4}^2 \gamma_{\pm \text{KCl}}^2}{\gamma_{\pm \text{K}_2\text{SO}_4}^2}$$

当然, 采用平均盐法逼近单独离子的活度系数, 需经数目不等的中间过程, 因此较难准确地估算误差。

图 1 对若干常见离子, 比较了平均盐法与德拜-许克尔方程的计算结果, 该图表明, 在离子强度 $I < 0.1$ 时, 德拜-许克尔方程的计算结果与平均盐法相近, 但 $I > 0.1$ 时, γ_i 的变化不再适用德拜-许克尔方程, 而只能用平均盐法进行计算。

原文中矿前成矿溶液的离子强度 $I = 2.759$ (除去存疑数据), 矿期 $I = 6.643$, 所以采用德拜-许克尔简化极限公式计算溶液中单独离子的活度系数是不适宜的。

三、浓度不等于活度

原文中在计算铀的总浓度时

$$\begin{aligned} & \text{m}_{\text{UO}_2^{2+}} + \text{m}_{\text{UO}_2\text{OH}^+} + \text{m}_{\text{UO}_2(\text{OH})_3^-} + \text{m}_{\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}} + \text{m}_{\text{UO}_2\text{CO}_3} + \text{m}_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}} + \text{m}_{\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}} + \\ & \text{m}_{\text{UO}_2\text{F}^+} + \text{m}_{\text{UO}_2\text{F}_2^+} + \text{m}_{\text{UO}_2\text{F}_3^-} + \text{m}_{\text{UO}_2\text{F}_4^{2-}} = 0.0311(\Sigma \text{U}) \end{aligned}$$

等式左边为各种铀酰离子的浓度, 而右边 $0.0311(\Sigma \text{U})$ 是原文表 1 中所列的活度数据, 所以此等式是不成立的, 等式右边应为 Σm_U 。

提出以上二点与原文作者商榷, 由于本人学识浅陋, 望不吝赐教。

参 考 文 献

- [1] 金景福、胡瑞忠, 1987, 302矿床成矿热液中铀的迁移和沉淀。地球化学, 第4期, 第320—329页。
- [2] 孙作为等, 1983, 物理化学。第129—130页, 地质出版社。
- [3] 饶纪龙, 1979, 地球化学中的热力学。第173—174页, 科学出版社。
- [4] Garrels, R. M., and Christ, C. L., 1965, Solutions, Minerals, and Equilibria, New York, Harper & Row, p. 158.

THE TRANSPORTATION AND DEPOSITION OF URANIUM IN HYDROTHERMAL ORE FORMING FLUIDS AS EXEMPLIFIED BY URANIUM DEPOSIT NO.302—A DISCUSSION

Shen Ji

(Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing)

Abstract

When the main transport form of ore fluids is determined according to the composition of the inclusion fluids, people usually use Debye-Huckel's formula to calculate the activity coefficients of various ions in the inclusion fluids. But many people often neglect the condition of applying this formula. By citing the paper of Jin Jingfu and Hu Ruizhong, this paper deals with the condition of applying this formula and elucidates how to solve this problem using the method of average salt when the inclusion fluids fail to meet the condition.

作 者 简 介

沈吉, 生于1963年6月, 1985年毕业于南大学地质系铀矿地质专业, 1988年获南京大学地球科学系硕士学位, 现为南京大学博士研究生, 主要从事铀矿地质及地球化学方面的工作。通讯地址: 南京市汉口路南京大学地球科学系。邮政编码: 210008。