

刘军锋,黄建军,李震,等. 温度、质量浓度对富氟流体中 Hf 高温高压水解行为的影响[J]. 地球科学与环境学报,2019,41(3):327-331.
LIU Jun-feng, HUANG Jian-jun, LI Zhen, et al. Effect of Temperature and Mass Concentration on the Hydrolysis of Fluorine-rich Hafnium Complex in High Temperature and High Pressure Fluids[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2019, 41(3): 327-331.

温度、质量浓度对富氟流体中 Hf 高温高压水解行为的影响

刘军锋¹, 黄建军², 李震¹, 刘晓文¹, 丁兴³

(1. 长安大学 地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西省地质调查院, 陕西 西安 710054;
3. 中国科学院广州地球化学研究所 同位素地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: Hf 是一种高场强元素, 在地壳中的丰度较低, 往往以类质同象的形式进入锆石中。以氟铪酸钾 (K_2HfF_6) 络合物为研究对象, 观察它们在富水热液中的水解程度, 进而研究 Hf 元素在地质过程中的迁移行为。结果表明: K_2HfF_6 络合物在热液条件下能发生一定程度的水解反应, 总体趋势为络合物的初始质量浓度越低且反应的温度越高, 其水解程度越剧烈, 络合物的稳定性也就越低; 获得了高温高压条件下 K_2HfF_6 络合物的累积水解平衡常数。同时运用实验模拟的方法, 根据提取液中 Hf 元素含量来推测矿物结晶时富氟流体中 Hf 元素含量, 若以 K_2HfF_6 络合物最高配位的离子团形迁移时, Hf 与 F 元素之间的质量浓度比值为 1.6, 据此可以计算成矿流体所需的最小 F 元素含量。

关键词: Hf; K_2HfF_6 络合物; 水解; 高温高压; 富氟流体; 质量浓度; 累积水解平衡常数; 热液

中图分类号: P595; O614.41⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2019)03-0327-05

Effect of Temperature and Mass Concentration on the Hydrolysis of Fluorine-rich Hafnium Complex in High Temperature and High Pressure Fluids

LIU Jun-feng¹, HUANG Jian-jun², LI Zhen¹, LIU Xiao-wen¹, DING Xing³

(1. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Institute of Geological Survey, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 3. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Hf is a high field strength element (HFSE) with low abundance in the earth's crust, and often enters zircon in the form of isomorphism. The migration behavior of Hf in natural geological processes was studied by observing the hydrolysis degree of K_2HfF_6 complex in hydrothermal solution. The results show that K_2HfF_6 complex could undergo hydrolysis reaction to a certain extent under hydrothermal conditions, and the general trend is that the lower the initial mass concentration of the complex and the higher the reaction temperature, the more severe the hydrolysis degree and the lower the stability of the complex; the cumulative hydrolysis equilibrium constant of K_2HfF_6 complex under high temperature and high pressure is obtained. At the same time, according to the content of Hf in the extraction solution, the content of Hf in the fluoride-rich fluid can be estimated based on the method of experimental

收稿日期: 2019-02-11; 修回日期: 2019-03-05 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600204)

作者简介: 刘军锋(1979-), 男, 陕西宝鸡人, 副教授, 理学博士, E-mail: junfengliu@chd.edu.cn.

simulation; if the ion group migrates with the highest coordination of K_2HfF_6 , the ratio of mass concentrations between Hf and F is 1.6, so the minimum content of F required for the mineralization fluid can be calculated.

Key words: Hf; K_2HfF_6 complex; hydrolysis; high temperature and high pressure; fluorine-rich fluid; mass concentration; cumulative hydrolysis equilibrium constant; hydrothermal solution

0 引言

Hf 是一种高场强元素,在地壳中的丰度低至 3.7×10^{-6} [1],地球化学性质一般比较稳定,不易受变质作用和风化作用的影响。因此,在地球化学中可以利用锆石进行 Hf 同位素示踪,为岩石成因、年代学研究等提供重要信息。

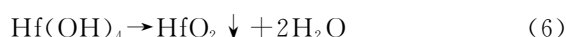
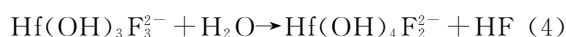
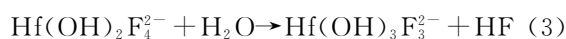
目前关于 Zr 元素在热液中迁移的研究已经取得了一些认识,富氟热液流体可以对 Zr 元素进行迁移富集,同时发现有锆石或其他氟锆矿物从热液中沉淀出来,以及热液蚀变形成的锆石 [2-6]。然而对于 Hf 元素在热液中的活动迁移,目前还没有进行系统研究,这可能是由于 Hf 元素在地壳中的元素丰度较低,同时很少形成自己的独立矿物,但是 Hf 和 Zr 元素具有高度相似的地球化学性质,往往共生且 Hf 元素常以类质同象的形式进入锆石中。因此,富氟流体对于 Hf 元素的迁移富集是否同样发挥着重要作用值得关注。

富氟流体被认为是影响高场强元素能否活化、迁移的重要因素 [7-13]。元素从溶解进入流体相,到稳定于流体中迁移,再到从流体中沉淀出来,这是一个动态的、复杂的、漫长的地质过程 [13]。因此,本文依托于高温高压地球科学实验技术方法,通过实验模拟热液体系和俯冲带的温压条件,在高温高压条件下研究 Hf 元素在富氟流体中的水解行为。本次运用氟铪酸钾 (K_2HfF_6) 络合物开展了高温高压条件下富氟流体中 Hf 元素的稳定性研究,获得了 K_2HfF_6 络合物在高温高压条件下的水解规律和累积水解平衡常数,并据此探究 Hf 元素在富氟流体中的迁移规律。

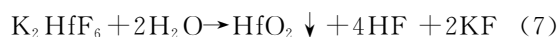
1 实验原理、步骤及分析方法

1.1 实验原理

在高温高压条件下,采用 K_2HfF_6 络合物作为本次实验的初始反应物,通过观察它们在富水热液中的水解程度,进而研究 Hf 元素在自然地质过程中的迁移行为。 K_2HfF_6 具有氟酸基络合阴离子—— HfF_6^{2-} ,它在水中会发生逐步水解。整个过程为



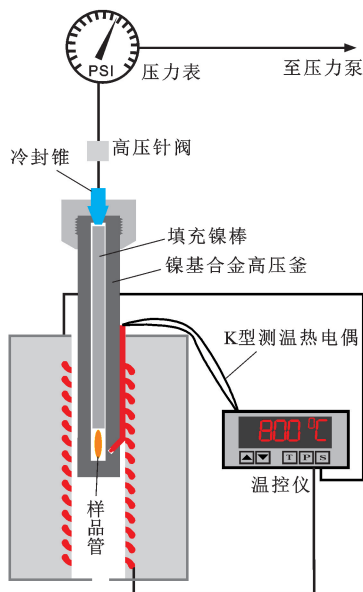
在水解反应过程中,以上络合物在一定条件下是共存的,但以上络合物对于 Hf 元素的迁移是等量的,其终极产物是 HfO_2 (铪石) 固体沉淀物质。本文主要研究的是 K_2HfF_6 络合物在特定温度、压力、质量浓度的条件下不同的水解程度,这一过程用反应产生沉淀的量来表示。至于其他中间产物,对于水解反应结束的一瞬间达到平衡时来说,其研究意义并不大。以上络合物反应可以综合成一个理想反应方程式。该方程式为



1.2 实验步骤

实验在中国科学院广州地球化学研究所高温高压实验平台水热实验室完成。首先对初始物质进行制备,将 K_2HfF_6 粉末固体物质溶解于去离子水中,配制 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两种初始溶液,震荡摇晃后固体完全溶解,静置后无沉淀析出,则说明配制成功。之后将溶液焊封于长 3 cm 左右,直径约 4 mm 的金管之中,并将焊封后的金管置于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱保温 2 h,对比前后焊封金管质量,若无质量损失,则说明金管焊封良好,可用于接下来的高温高压实验。

从图 1 可以看出,高温高压实验阶段所使用设备是一种成岩成矿模拟系统的装置,是一套压力可达 500 MPa,温度能达到 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 的仪器。装置包括有 6 个立式 Tuttle 型冷封式水热高压釜,以水为传压介质。将样品管放入镍基合金高压釜中,并用镍棒填充剩余空间,先使用增压泵给高压釜加至实验所制定压力,之后利用加热炉对高压釜进行升温到指定温度,不同反应时间后快速淬火取出样品管。本次实验的温度为 $0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$,压力为 100 MPa,反应时间为 12 h。根据何俊杰的实验结果,水解反应在 10 h 内已经达到平衡 [13],且温压条件均在该



图件引自文献[14]

图 1 成岩成矿模拟系统仪器示意图

Fig. 1 Schematic View of Diagenesis and Mineralization Simulation System Instrument

实验装置的有效范围内,模拟效果较好,因此,用该实验装置进行本次实验研究是可行的。

实验结束后,提取金管中上层清液,并以 4 000 转·min⁻¹ 转速离心 15 min,防止取液时吸入沉淀物导致测量数值偏大,之后把溶液稀释 250 倍待测。将稀释后的溶液送至中山大学测试中心,使用 Thermo Fisher iCAP Q 型电感耦合等离子质谱仪进行 Hf 质量浓度测试。

1.3 分析方法

本次实验是研究 K₂HfF₆ 络合物在高温高压条件下的水解程度和水解行为。物质的水解程度(即某水解反应可以进行达到的某种程度)通常习惯以水解率(R_h)来表示,水解率越大,水解程度也就相对越高。其计算公式为

$$R_h = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (8)$$

式中:m₀为初始质量浓度;m₁为反应后质量浓度。

累积水解平衡常数(K)即以上反应中的反应平衡常数,是可用来表征络合物稳定性的更加理想参数。累积水解平衡常数对固定的反应方程式而言只受络合物本身以及温度和压力控制。其表达式为

$$K = m_{HF}^4 m_{F^-}^2 / m_{HfF_6^{2-}} \quad (9)$$

式中:m_{HF}代表反应后溶液中 HF 质量浓度;m_{F⁻}代表反应后溶液中 F⁻ 质量浓度;m_{HfF₆²⁻}代表反应后溶液中 HfF₆²⁻ 质量浓度。

根据前人的水解实验研究已经发现,温度(T)

对累积水解平衡常数起到了决定性的作用,而压力对这些络合物累积水解平衡常数的影响极小^[12-13],因此,-ln K 与 1/T 之间具有一定的线性关系^[12]。其表达式为

$$-\ln K = \Delta_r H^\circ / (RT) - \Delta_r S^\circ / R \quad (10)$$

式中:Δ_rH[°]代表反应的标准焓变;Δ_rS[°]代表反应的标准熵变;R为理想气体常数,约为 8.314 kJ·mol⁻¹·K⁻¹。

由上述量化过程可以计算各物质在各温度梯度下的水解率及累积水解平衡常数。具体实验结果如表 1 所示。由于焊封金管时可能导致部分液体挥发,且质量浓度较高的 K₂HfF₆ 溶液水解程度太低,以致出现负的水解率,在水解率计算中不予考虑。已有的多次研究实践表明,该水解实验在反应条件下,通常在 10 h 以上就可以完全达到平衡^[13]。为了保证实验都达到平衡,本次实验时间均保持在 12 h 以上。

2 结果分析

2.1 水解率

在压力条件相同的情况下,K₂HfF₆ 络合物水解行为均与物质的质量浓度和反应时的环境温度有关(表 1)。相同质量浓度的络合物水解程度随温度的增加而增加。对于 Hf 元素而言,Hf 初始质量浓度为 1 020 μg·mL⁻¹ 的溶液,在温度为 200 °C、250 °C、300 °C、400 °C 和 500 °C 条件下,水解率分别为 0.98%、21.47%、55.39%、87.06% 和 94.17%;Hf 初始质量浓度为 1 980 μg·mL⁻¹ 的溶液,在温度为 200 °C、250 °C、300 °C、400 °C 和 500 °C 条件下,其水解率分别为 -7.58%、-10.10%、20.20%、56.62% 和 80.81%。另外,从表 1 也不难

表 1 不同初始质量浓度、温度下水解反应实验结果
Tab. 1 Results of Hydrolysis Reaction Experiment at Different Initial Mass Concentrations and Temperatures

Hf 初始质量浓度 / (μg·mL ⁻¹)	温度 / °C	压力 / MPa	反应后 Hf 质量浓度 / (μg·mL ⁻¹)	水解率 / %	-ln K
1 020	200	100	1 010	0.98	14.60
	250		801	21.47	27.88
	300		455	55.39	21.63
	400		132	87.06	17.68
	500		60	94.17	16.41
1 980	200	100	2 130	-7.58	31.13
	250		2 180	-10.10	29.42
	300		1 580	20.20	24.95
	400		859	56.62	18.15
	500		380	80.81	15.20

看出, K_2HfF_6 络合物的 Hf 初始质量浓度对于其水解程度也具有明显影响。比如, 同样在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Hf 初始质量浓度为 $1\ 020\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液水解率为 87.06% , Hf 初始质量浓度为 $1\ 980\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液水解率则只有 56.62% 。初始质量浓度越低, 其水解率越大, 而初始质量浓度越高, 则水解率相对就越小; 在相同的温度条件下, 这种变化趋势十分显著(图 2)。

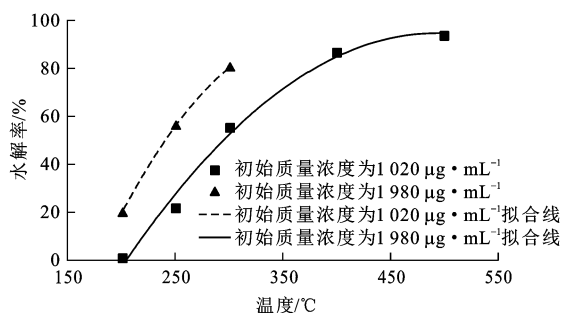


图 2 不同初始质量浓度、温度下水解反应曲线

Fig. 2 Curves of Hydrolysis Reaction at Different Initial Mass Concentrations and Temperatures

2.2 累积水解平衡常数

对于上述任何一个反应而言, 当其达到反应平衡时, 与水解率相比较而言, 其累积水解平衡常数通常只受温度和压力这两大因素的影响。因此, 累积水解平衡常数在本实验中是可以用来表征络合物稳定性的更加理想参数。计算结果如表 1 所示。同时根据式(10)可以拟合 $-\ln K$ 与 $1/T$ 之间的线性关系(图 3)。本文实验结果可以得到的拟合关系式为

$$-\ln K = 18\ 909/T - 9.330\ 6 \quad (11)$$

式(11)判定系数为 $0.924\ 2$, 则 $\Delta_r H^\ominus/R = 18\ 909$, $\Delta_r S^\ominus/R = 9.330\ 6$, 因此, $\Delta_r H^\ominus = 157.209\ 4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\ominus = 77.574\ 6\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由此可以看出 K_2HfF_6 络合物的水解规律, 即 $-\ln K$ 与 $1/T$ 始终呈线性变化。 K_2HfF_6 络合物的水解符合

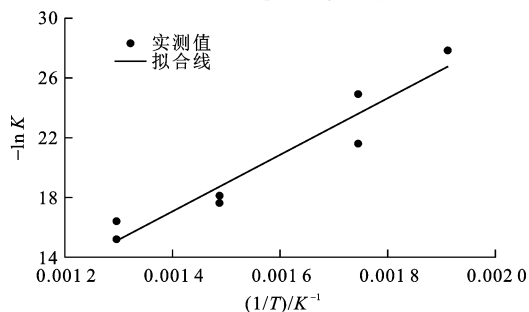


图 3 不同初始质量浓度下累积水解平衡常数与温度拟合关系

Fig. 3 Fitting Relation Between Cumulative Hydrolysis Equilibrium Constant and Temperature at Different Initial Mass Concentrations

一般络合物的水解规律。

3 讨论

氯化物、碳酸盐和硫酸盐等对于高场强元素的活化、迁移与富集行为等起到的作用微乎其微^[11-15-16]。根据目前的地质证据显示, 自然界的绝大多数流体(如俯冲带流体和成矿流体等)都是以含 C、Cl、S 等元素为主, 而现有的实验结果表明, 富氟流体可以与高场强元素进行络合作用, 形成相关络合物后进行元素迁移^[7-11]。对于本文研究的富氟流体在高温高压条件下 Hf 元素的地球化学行为来说, 实验模拟的温压条件在自然界中主要存在于俯冲带体系或者岩浆-热液体系, 至于深处的地幔甚至核幔边界处则需要更高的温压条件来限制。在板块构造学说中, 俯冲带一直被认为是壳幔相互作用最为强烈的地区, 由于大洋岩石圈的俯冲导致了强烈的、独特的以及各种类型的地质作用^[17]。

事实上, 由于目前自然界很少发现 Hf 元素的独立矿物, 而且 Hf 元素在地壳中的丰度低至 3.7×10^{-6} ^[1], 故相对于同样作为高场强元素的 Zr 而言, 前人对 Hf 元素在高温高压下的实验研究和其在热液中的溶解度很少开展过系统研究。就本文模拟的实验条件来看, 当 Hf 元素以 K_2HfF_6 络合物(即最高配位形式)存在时, Hf 与 F 元素之间的质量浓度关系为: $m(\text{Hf})/m(\text{F}) = 1.6$, 此时富氟流体对 Hf 元素的迁移可达到最大值。当流体中 $m(\text{Hf})/m(\text{F}) < 1.6$ 时, 氟络合物不会主要以最高配位形式存在, Hf 元素的迁移并不能达到最大化; 而当 $m(\text{Hf})/m(\text{F}) > 1.6$ 时, 氟络合物主要以最高配位形式存在, 且此时流体中存在过量的 F, 可以抑制水解反应向正方向进行, 使水解反应最小化的同时, 使 Hf 元素的迁移最大化。

另外, 当流体中存在除 H^+ 之外的其他阳离子(如 NH_4^+ 等), Hf 元素络合物的水解行为会受到一定的抑制^[13], 有利于 Zr、Hf 元素的继续迁移。根据以上迁移规律, 当已知含有锆石或者 Hf 元素的其他矿物载体(实验测试为溶液)的 Hf 元素含量, 即可知道矿物形成时流体中至少含有的可迁移 Hf 元素含量。根据 $m(\text{Hf})/m(\text{F})$ 为 1.6 , 也可得出所需的最小 F 元素含量。

4 结语

(1) K_2HfF_6 络合物在热液条件下($200\text{ }^\circ\text{C} \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$)能发生一定程度的水解反应, 总体趋势为络合物的初始质量浓度越低且反应的温度越高, 其水解程度

越剧烈,络合物的稳定性也就越低。

(2) 本次研究获得了高温高压条件下 K_2HfF_6 络合物的累积水解平衡常数,并将其与温度进行了拟合,得出了方程和相关系数。

(3) 富氟流体可以与 Hf 元素形成络合物而在流体中进行迁移,本次研究运用实验模拟的方法计算出了可以根据矿物中 Hf 元素含量来推测矿物结晶时流体环境中的 Hf 元素含量以及所需的最小 F 元素含量。

参考文献:

References:

- [1] RUDNICK R L, GAO S. Composition of the Continental Crust [J]. *Treatise on Geochemistry: Second Edition*, 2014, 4: 1-15.
- [2] CLAOUELONG J C, KING R W, KERRICH R. Archean Hydrothermal Zircon in the Abitibi Greenstone Belt: Constraints on the Timing of Gold Mineralisation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 98(1): 109-128.
- [3] GIÈRE R. Zirconolite, Allanite and Hoegbomite in a Marble Skarn from the Bergell Contact Aureole: Implications for Mobility of Ti, Zr and REE [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1986, 93(4): 459-470.
- [4] GIÈRE R. Transport and Deposition of REE in H_2S -rich Fluids: Evidence from Accessory Mineral Assemblages [J]. *Chemical Geology*, 1993, 110(1/2/3): 251-268.
- [5] MCNAUGHTON N J, MUELLER A G, GROVES D I. The Age of the Giant Golden Mile Deposit, Kalgoorlie, Western Australia: Ion-microprobe Zircon and Monazite U-Pb Geochronology of a Syn-mineralization Lamprophyre Dike [J]. *Economic Geology*, 2005, 100(7): 1427-1440.
- [6] KEBEDE T, HORIE K, HIDAKA H, et al. Zircon 'Microvein' in Peralkaline Granitic Gneiss, Western Ethiopia: Origin, SHRIMP U-Pb Geochronology and Trace Element Investigations [J]. *Chemical Geology*, 2007, 242(1/2): 76-102.
- [7] COLLINS W J, BEAMS S D, WHITE A J R, et al. Nature and Origin of A-type Granites with Particular Reference to Southeastern Australia [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1982, 80(2): 189-200.
- [8] GAO J, JOHN T, KLEMD R, et al. Mobilization of Ti-Nb-Ta During Subduction: Evidence from Rutile-bearing Dehydration Segregations and Veins Hosted in Eclogite, Tianshan, NW China [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(20): 4974-4996.
- [9] DING X, HU Y H, ZHANG H, et al. Major Nb/Ta Fractionation Recorded in Garnet Amphibolite Facies Metagabbro [J]. *The Journal of Geology*, 2013, 121(3): 255-274.
- [10] LEE B G, CHOI J W, LEE S E, et al. Formation Behavior of Anodic TiO_2 Nanotubes in Fluoride Containing Electrolytes [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(4): 842-845.
- [11] RAPP J F, KLEMM S, BUTLER I B, et al. Extremely High Solubility of Rutile in Chloride and Fluoride-bearing Metamorphic Fluids: An Experimental Investigation [J]. *Geology*, 2010, 38(4): 323-326.
- [12] 何俊杰, 丁兴, 王玉荣, 等. 温度、浓度对流体中氟钛络合物水解的影响: 对深部地质过程中钛元素活动的制约 [J]. *岩石学报*, 2015, 31(3): 802-810.
HE Jun-jie, DING Xing, WANG Yu-rong, et al. The Effect of Temperature and Concentration on Hydrolysis of Fluorine-rich Titanium Complexes in Hydrothermal Fluids: Constraints on Titanium Mobility in Deep Geological Processes [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2015, 31(3): 802-810.
- [13] 何俊杰. 热液体系中高场强元素富氟络合物的水解行为及活动性规律 [D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2018.
HE Jun-jie. The Hydrolysis and Mobility of HFSE-F Complexes in Hydrothermal Conditions [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [14] 丁兴, 何俊杰, 刘灼瑜. 热液条件下锐钛矿晶体生长的实验 [J]. *地球科学*, 2018, 43(5): 1763-1772.
DING Xing, HE Jun-jie, LIU Zhuo-yu. Experimental Studies on Crystal Growth of Anatase Under Hydrothermal Conditions [J]. *Earth Science*, 2018, 43(5): 1763-1772.
- [15] PHILIPPOT P. 高压流体(1~3 GPa)的化学组成: 自然观察与实验对比 [J]. *地学前缘*, 1996, 3(3/4): 39-52.
PHILIPPOT P. The Chemistry of High-pressure Fluids (1 to 3 GPa) Natural Observations vs. Experimental Constraints [J]. *Earth Science Frontiers*, 1996, 3(3/4): 39-52.
- [16] YARDLEY B W D, BODNAR R J. Fluids in the Continental Crust [J]. *Geochemical Perspectives*, 2014, 3(1): 1-123.
- [17] 郑永飞. 深俯冲大陆板块折返过程中的流体活动 [J]. *科学通报*, 2004, 49(10): 917-929.
ZHENG Yong-fei. Fluid Activity During Exhumation of Deep-subducted Continental Plates [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(10): 917-929.