

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Алексеев В.А., Медведева Л.С., Банных Л.Н. (ГЕОХИ РАН)

alekseyev@geokhi.ru

Ключевые слова: кинетика, замещение, минералы

Выполнены эксперименты при 300°C и pH 9 в системах альбит + анальцит + 0.1 *m* NaHCO₃ и альбит + санидин + 0.1 *m* KHCO₃ в изолированных платиновых ампулах методом закалки. Дробленые минералы предварительно обрабатывались свежими порциями растворов в тех же условиях для растворения пылевидных частиц и дефектных участков поверхности.

В системе альбит + анальцит + 0.1 *m* NaHCO₃ (рис. 1) альбит все время растворялся. Анальцит сначала растворялся, а после 3-х часов осаждался. Эти реакции моделировались путем решения системы уравнений:

$$dm_{Na}/dt = -(r_{Ab} - r_{Anl})/M, \quad (1)$$

$$dm_{Al}/dt = -(r_{Ab} - r_{Anl})/M, \quad (2)$$

$$dm_{Si}/dt = -(3r_{Ab} - 2r_{Anl})/M. \quad (3)$$

Здесь m_{Na} , m_{Al} , m_{Si} – молярные концентрации элементов в растворе, t – время, M – масса раствора, r_{Ab} и r_{Anl} – скорости растворения альбита и осаждения анальцита, которые имеют общее выражение:

$$r = -kS[1 - (Q/K)^\sigma], \quad (4)$$

где k – константа скорости, S – площадь поверхности минерала, Q и K – произведение активностей и константа равновесия реакции, σ – коэффициент. Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными лишь в случае, если при растворении анальцита и его осаждении в уравнении скорости (4) используются разные значения kS (рис. 1). Это означает нарушение принципа микроскопической обратимости реакций.

В системе альбит + санидин + 0.1 *m* KHCO₃ (рис. 2) происходило растворение альбита и осаждение санидина. Однако $m_{Al} < m_{Si}/3$, что не соответствует стехиометрии реакций. Из состава раствора вычислены значения x в формуле растворяющегося альбита $Na_{1+x}Al_{1-x}Si_{3-x}O_8$ при условии, что санидин осаждается стехиометрически. Эти данные аппроксимированы уравнением:

$$x = 0.1 - 0.11[1 - (Q/K)^{6.7}]. \quad (5)$$

Расчеты показали, что небольшие отклонения от стехиометрии в растворяющемся альбите (~1%) увеличиваются в растворе во столько раз, во сколько общее количество элементов, прошедших через раствор, превышает их содержание в растворе (~на 2 порядка).

Скорости растворения альбита и осаждения санидина вычислялись из наклонов кинетических кривых в координатах концентрация – время. Эти данные аппроксимируются одним уравнением скорости (рис. 3), что свидетельствует о микроскопической обратимости реакций и, в частности, об эквивалентности активных участков растворения первичного минерала и осаждения вторичного. Моделирование реакции превращения альбита в санидин заключалось в решении системы уравнений:

$$dm_K/dt = -r_{San}, \quad (6)$$

$$dm_{Na}/dt = -r_{Ab}(1+x), \quad (7)$$

$$dm_{Al}/dt = -(r_{Ab}(1+x) + r_{San}), \quad (8)$$

$$dm_{Si}/dt = -(r_{Ab}(3-x) + 3r_{San}), \quad (9)$$

где x определяется выражением (5), а скорости растворения альбита (r_{Ab}) и осаждения санидина (r_{San}) определяются уравнением (4) с коэффициентами, приведенными на рис. 3. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными (рис. 2).

Формы кинетических кривых растворения альбита различаются в зависимости от того, какой вторичный минерал осаждается (рис. 4). Объясняется это тем, что в случае А участки растворения первичного минерала и осаждения вторичного разные, а в случае В – одинаковые. Поэтому в случае А эти два процесса не мешают друг другу, а в случае В осаждение вторичного минерала препятствует растворению первичного. Эта гипотеза подтверждается рядом кинетических особенностей реакции превращения альбита в санидин. Одна из них изложена при описании рис. 3. Другие приведены в работе [1] и касаются соседства мест растворения первичного минерала и осаждения вторичного, а также наличия индукционного периода между конгруэнтной и инконгруэнтной стадиями растворения альбита.

Методический подход, использованный в настоящей работе, может быть полезным для описания кинетики других реакций замещения минералов.

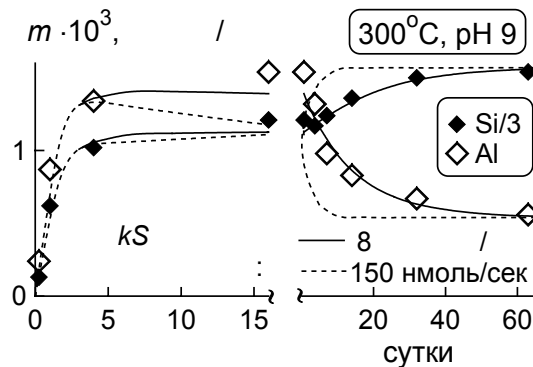


Рис. 1. Изменение во времени концентраций растворенных элементов в системе альбит + анальцит + 0.1 m NaHCO_3 .

Значки – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (1) – (4) при $\sigma = 1$, $K_{Ab} = 8.0 \times 10^{-13}$, $K_{Anl} = 1.8 \times 10^{-10}$.

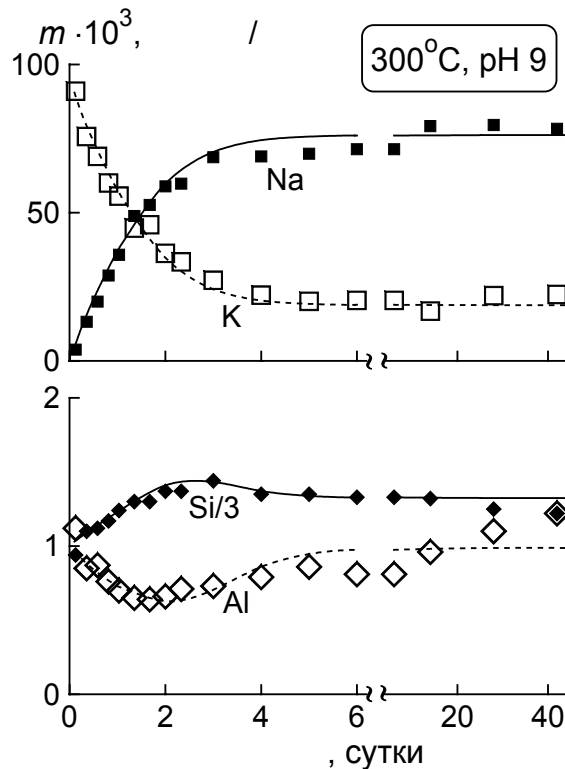


Рис. 2. Изменение во времени концентраций растворенных элементов в системе альбит + санидин + 0.1 m KHCO_3 .

Значки – эксперимент, линии – расчет по уравнениям (4) – (9). Параметры уравнения (4) приведены на рис. 3.

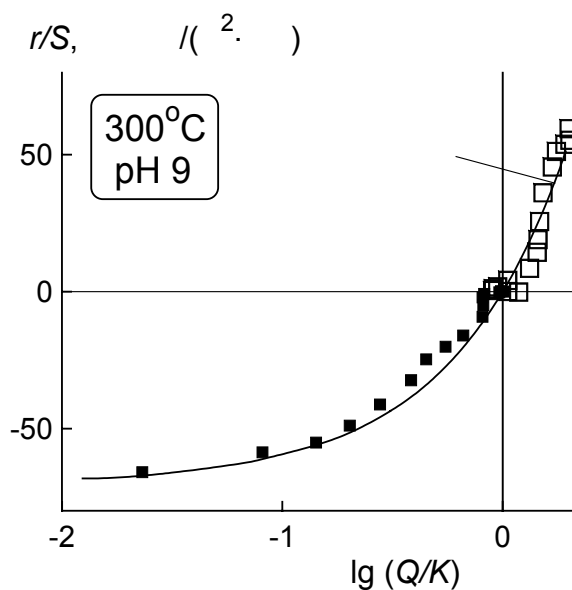


Рис. 3. Удельные скорости растворения альбита и осаждения санидина (r/S) в зависимости от степени насыщения раствора (Q/K).

Значки – эксперимент, линия – расчет по уравнению (4) при $k = 70 \text{ нмоль м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $S = 7.7 \text{ м}^2$, $\sigma = 0.8$, $K_{Ab} = 6.6 \times 10^{-13}$, $K_{San} = 1.6 \times 10^{-13}$.

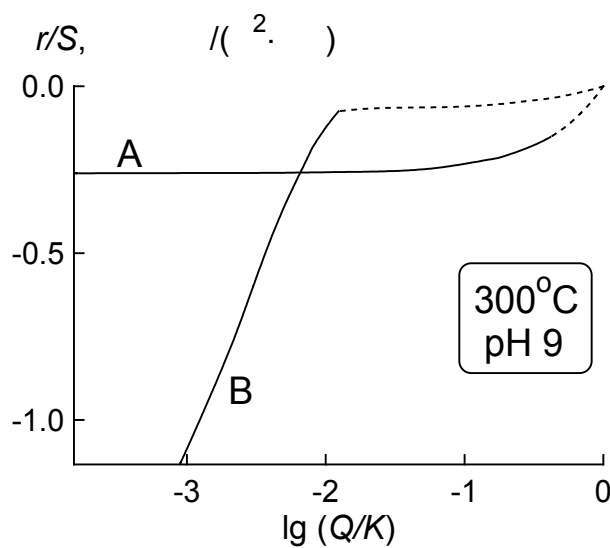


Рис. 4. Удельная скорость растворения альбита в зависимости от степени насыщения раствора.

Сплошные участки кривых соответствуют конгруэнтному растворению, пунктирные – инконгруэнтному, с образованием анальцита (А) или санидина (В) в качестве вторичного минерала. Растворы (0.1 м): NaHCO_3 (А) и KHCO_3 (В). Суммированы данные рис. 1 и 3, а также работы [1].

Литература

1. *Alekseyev V.A., Medvedeva L.S., Prisyagina N.I. et al.* Geochim. et cosmochim. acta. 1997. V. 61. № 6. P. 1125 – 1142.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-1.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

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