

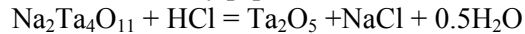
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЯВЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ЭКСТРЕМУМА РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА NaCl ПРИ ПОВЫШЕННЫХ Т-Р ПАРАМЕТРАХ

Коржинский М.А. (ИЭМ РАН)

korj@iem.ac.ru; тел/факс 8-252-46-205; 8-252-49-687

Ключевые слова: гидротермальный эксперимент, гидролиз NaCl, константы диссоциации

Экспериментально в диапазонах температур 100-700°C, давлений 1, 500-2000-бар и концентраций NaCl от 0,1 до 50m (моль/кг.H₂O) изучен гидролиз NaCl при фиксированной активности Na₂O, задаваемой модельной буферной ассоциацией Na₂Ta₄O₁₁ -Ta₂O₅.



Выбранная ассоциация аналогична альбит-андалузит-кварцевой (AAQ), однако имеет ряд преимуществ: а) в равновесии с данной ассоциацией концентрация HCl примерно на порядок выше, чем в равновесии с AAQ, что позволяет надежно производить ее измерения с помощью pH-метрии; б) растворимость Ta₂O₅ во флюиде намного ниже по сравнению с SiO₂ и Al₂O₃ и поэтому, влияние различных закалочных эффектов является минимальным; в) в отличие от альбита, характеризующегося различной степенью упорядочения, и Al₂SiO₅, имеющего три полиморфных модификации, используемые фазы Na₂Ta₄O₁₁ и Ta₂O₅ являются стабильными в широком диапазоне Т и Р.

Эксперименты выполнены автоклавно-ампульным методом с последующей закалкой продуктов опыта. Концентрацию HCl измеряли pH-метрическим методом. В растворах с C_{NaCl} ≥ 1m концентрацию HCl измеряли в конденсате, после перегонки закалочных растворов.

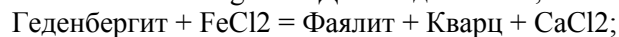
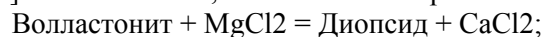
Высокотемпературная область

При понижении температуры от 700 до 400°C отношение NaCl/HCl во флюиде в равновесии с выбранной ассоциацией повышается. Как следствие расслаивания системы H₂O-NaCl, при высоких температурах и низкой плотности флюида, на изотермах 700 и 600°C при Р 1 кбар с ростом концентрации NaCl наблюдается S-образное изменение концентрации HCl. Значения HCl, расположенные между максимальными и минимальными ее значениями, являются результатом смешения жидкой и газовой фаз. С ростом давления от 500 до 1000 бар, при Т 700°C соотношение NaCl/HCl слегка повышается. Число гидратации NaCl°, при этих условиях составляет величину порядка 1.2. Дальнейшее увеличение давления до 2 кбар при Т 700°C приводит к резкому снижению равновесной концентрации HCl, что является следствием увеличения степени диссоциации NaCl° (рис.1).

Низкотемпературная область

Экспериментально установлено, что температурная зависимость данной реакции претерпевает инверсию и при Т 300°C равновесные концентрации HCl выше чем при 400°C (рис.1). При 200°C, в силу кинетических ограничений данной реакции, положение равновесия удалось определить с большим доверительным интервалом и поэтому, был проведен дополнительный эксперимент при Т 100°C и давлении насыщенного пара, который подтвердил наличие экстремума в температурной зависимости константы данной реакции гидролиза.

Ранее [1, 2] было показано, что в обменных равновесиях типа:



с понижением температуры происходит повышение отношений Ca/Mg Ca/Fe во флюиде примерно так же, как это наблюдается для реакции гидролиза. При Т 200°C были выполнены дополнительные эксперименты по изучению данных равновесий, которые также выявили наличие экстремума в температурной зависимости констант данных реакций (рис.2 и 3). Попытки воспроизвести такое инверсионное поведение компонентов посредством термодинамического моделирования с использованием программы Ю.В. Шварова (HCh version 3.2), выбрав в качестве примера реакции гидролиза в равновесии с ассоциацией альбит-андалузит-кварц, не принесли положительных результатов (рис. 4).

Экстремальное поведение реакции гидролиза, может быть следствием резкого увеличения степени диссоциации HCl° при снижении температуры. Отсутствие данных о константах диссоциации HCl° в чистой воде, полученных методом электропроводности при низких температурах, свидетельствует о том, что в этой области HCl является более сильным электролитом, чем NaCl . Согласно различным данным значения K_{HCl} при низких температурах, в частности при 25°C , варьируют от 0,6 до 6 лог. ед. [3]. Изменение температурной зависимости отношений Ca/Mg Ca/Fe во флюиде в указанных выше обменных равновесиях может быть также следствием резкого увеличения констант диссоциации MgCl_2 и FeCl_2 относительно CaCl_2 или результатом присутствия дополнительных частиц для рассматриваемых солевых компонентов во флюиде.

Наличие установленного экстремума реакции гидролиза может служить объяснением проявления поздней низкотемпературной щелочной стадии при гидротермальном минералообразовании, выделенной Д.С.Коржинским [4].

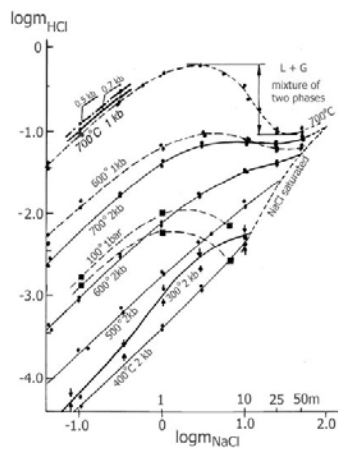


Рис.1. Концентрации HCl во флюиде при фиксированной активности Na_2O буферной ассоциацией $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$

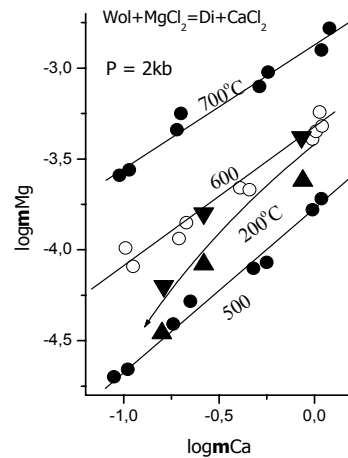


Рис. 3. Соотношение Ca/Mg во флюиде в равновесии с диопсид-волластонитовой ассоциацией

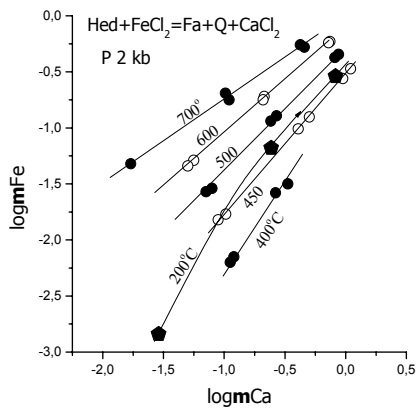


Рис. 2. Соотношение Ca/Fe во флюиде в равновесии с геденбергит-кварц-фаялитовой ассоциацией

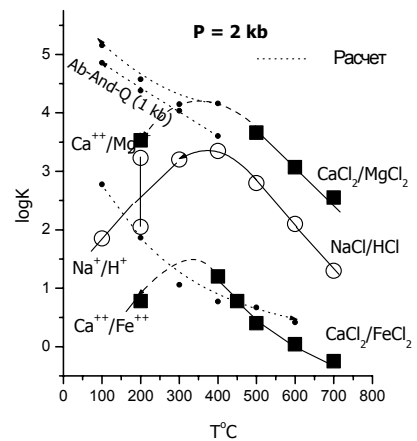


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных констант рассматриваемых равновесий

Литература

1. Коржинский М.А. Диопсид-волластонитовое равновесие в хлоридном надкритическом флюиде // Геохимия. 1985, № 10. СС. 1429-1140.
2. Коржинский М.А. Соотношение кальция и железа в надкритическом хлоридном флюиде в равновесии со скарновыми минеральными ассоциациями. Геохимия, 1987, № 2. СС. 203-219.

3. *Tagirov B.R., Zotov A.V., Akinfiyev N.N.* Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 5000 to 250 bars: Thermodynamic properties of HCl° (aq) // *Geochim. At Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. N 20. PP. 4267-4280.
 2. *Коржинский Д.С.* Гидротермальная кислотно-щелочная дифференциация // *ДАН СССР*. 1958. Т. 222. №2. СС. 267-270.
-

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/hydroterm-7.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004*

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