

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЬБИТА В САНИДИН В ПРИСУТСТВИИ И В ОТСУТСТВИИ КВАРЦА

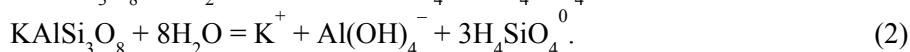
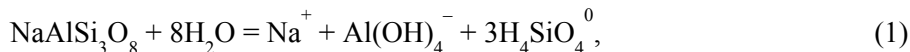
Алексеев В.А., Медведева Л.С. (ГЕОХИ РАН)

alekseyev-v@geokhi.ru

Ключевые слова: кинетика, реакция, превращение, альбит, санидин, кварц, алюминий

Исходные минералы дробились, просеиванием выделялись фракции с размером зерен 50 – 100 мкм, которые очищались от пылевидных частиц промывкой в воде с ультразвуком. Опыты проводились при 300°C и pH 9 в 0.1 м растворе KHCO_3 в герметичных платиновых капсулах методом закалки. На 1 мл раствора приходилось 2.5 мг альбита, 10 мг санидина и 250 мг кварца. Выполнено 4 серии опытов, в которых в качестве твердой фазы использовался: 1) только альбит, 2) альбит и кварц, 3) альбит и затравки санидина, 4) альбит, санидин и кварц.

Реакция превращения альбита в санидин ($Ab \rightarrow San$) фиксируется по увеличению концентрации в растворе натрия (m_{Na}) (рис.). Реакция $Ab \rightarrow San$ протекает через растворение первичного альбита и осаждение из раствора вторичного санидина, т.е. представляет собой разность реакций [1]:



Постоянство во времени концентраций Al и Si (см. рис.) означает близость скоростей реакций (1) и (2). Скорости обеих реакций (r_{Ab} и r_{San}) описываются одним уравнением [2]:

$$r = -kS[1 - (Q/K)^\sigma], \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции ($k = 7 \times 10^{-8}$ моль $\text{м}^{-2} \text{сек}^{-1}$), S – площадь поверхности минерала, Q и K – произведение активностей и константа равновесия реакции ($K_{Ab} = 6.6 \times 10^{-13}$, $K_{San} = 1.6 \times 10^{-13}$), σ – коэффициент ($\sigma = 0.83$). Величина Q для реакций (1) и (2) имеет выражения:

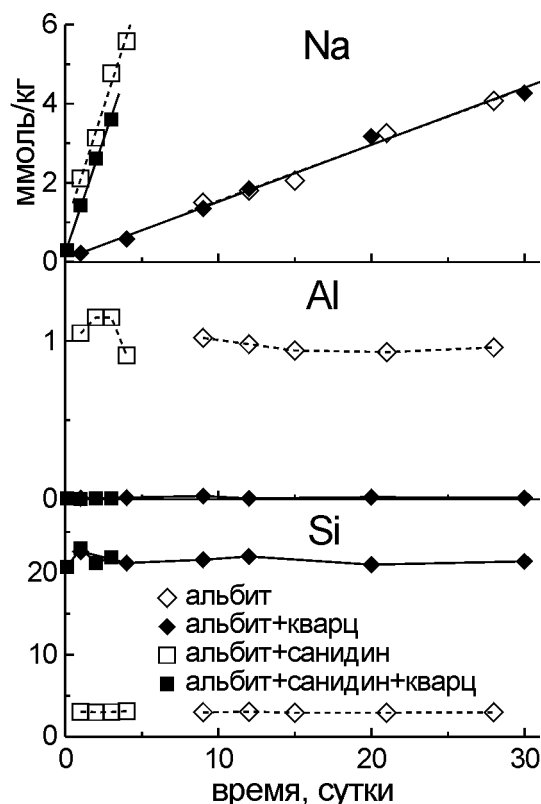
$$Q_{Ab} = a_{\text{Na}^+} a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}^3, \quad (4)$$

$$Q_{San} = a_{\text{K}^+} a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^0}^3. \quad (5)$$

Сначала протекает конгруэнтная стадия растворения альбита по реакции (1). По достижении в растворе насыщения относительно санидина ($Q_{San} \geq K_{San}$) наступает инконгруэнтная стадия, т.е. к реакции (1) добавляется реакция (2) (справа налево) осаждения санидина. В результате взаимного влияния r_{Ab} и r_{San} , которое осуществляется через активности общих водных частиц $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и H_4SiO_4^0 в выражениях (4) и (5), быстро устанавливается стационарное состояние с близкими значениями r_{Ab} и r_{San} [1].

В присутствии кварца это состояние устанавливается при значительно меньшей концентрации Al в растворе (m_{Al}), чем в его отсутствие (см. рис.). Объясняется это тем, что насыщение рас-

Рис. Изменение во времени концентраций Na, Al и Si в 0.1 м растворе KHCO_3 в результате реакции превращения альбита в санидин (300°C, pH 9) при разных составах твердых фаз.



твор кремнезема происходит раньше, чем растворяется заметное количество альбита. В присутствии высокой концентрации кремнезема величина Q_{San} достигает значения K_{San} уже при $m_{Al} = 2 - 5$ мкмоль/кг. В результате начальная конгруэнтная стадия растворения альбита практически исчезает.

В присутствии затравок санидина наклон $m_{Na}/\text{время}$ возрастает (см. рис.), что означает увеличение r_{Ab} . При этом значения m_{Al} несколько снижаются (см. рис.). Это означает, что реакция (1) протекает дальше от равновесия, где ее скорость выше. В присутствии кварца разброс значений m_{Al} значительно больше в опытах без затравок, чем в опытах с затравками санидина. Объясняется это образованием мелких зародышей санидина в объеме раствора [1]. Зародыши проходят через фильтр и дают дополнительный вклад в анализы раствора. В присутствии затравок количество зародышей уменьшается, что приводит к уменьшению разброса значений m_{Al} .

Уменьшение m_{Al} в опытах с кварцем в 200 раз по сравнению с опытами без кварца не приводит к изменению r_{Ab} (наклонов $m_{Na}/\text{время}$ на рис.). Это наблюдается как в опытах с затравками санидина, так и без них. Таким образом, приведенные данные однозначно свидетельствуют об отсутствии влияния растворенного Al на скорость растворения альбита. Вместе с тем, некоторые исследователи отмечают такое влияние на растворение ряда алюмосиликатов: альбита [3], калиевого полевого шпата [4], каолинита [5, 6]. По-видимому, эффект замедления r , приписываемый алюминию, на самом деле связан с осаждением вторичных минералов на активных участках растворения первичных. В результате блокировки этих участков скорость растворения первичных минералов уменьшается. Об этом свидетельствует, в частности, приуроченность эффекта к началу осаждения вторичного санидина [1] и наличие единого уравнения (3) для описания r_{Ab} и r_{San} . Последнее можно интерпретировать как выполнение принципа микроскопической обратимости двух реакций [7]. Отличие от обычного подхода заключается в том, что принцип выполняется для реакций растворения и осаждения не одного и того же, а разных минералов [2]. Такое возможно, если обе реакции протекают на одних и тех же участках поверхности через образование и разложение общего поверхностного комплекса [7]. В реакции $Ab \rightarrow San$ таким комплексом может быть, например, $(H_2O)AlSi_3O_8$ [8].

Другой вопрос, связанный с оценкой этого эффекта, заключается в правильном измерении m_{Al} особенно при низких значениях m_{Al} . Если поры фильтра превышают размер минералов, последние проходят через фильтр и дают дополнительный вклад в анализы раствора. Это наблюдается при растворении кварца (150°C), когда мелкие частицы его отщепляются от поверхности непосредственно в процессе растворения [1], при растворении альбита (25°C), когда в качестве вторичного минерала образуются мелкие кристаллики гидроокиси алюминия [9]. В данной работе (серия альбит+кварц) образование мелких зародышей санидина приводит к резкому увеличению разброса измеряемых значений m_{Al} (см. рис.). Изложенное показывает сложность однозначной интерпретации в работах, где исследователи оценивают влияние растворенного Al на r , но не учитывают одновременного влияния малых количеств вторичных минералов и используют фильтры с крупными порами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 03-05-64336)

Литература

1. Алексеев В.А. Кинетика и механизмы реакций полевых шпатов с водными растворами. М.: ГЕОС. 2002. 256 с.
2. Алексеев В.А., Медведева Л.С., Банных Л.Н. // Геохимия. 2004 (в печати).
3. Chou L., Wollast R. // Amer. J. Sci. 1985. **285**. 963–993.
4. Gautier J.-M., Oelkers E.H., Schott J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. **58**. 4549–4560.
5. Devidal J.L., Schott J., Dandurand J.L. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. **61**. 5165–5186.
6. Oelkers E.H., Schott J., Devidal J.-L. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. **58**. 2011–2024.
7. Lasaga A.C. Reviews in Mineralogy. 1981. **8**. // Washington: Miner. Soc. Amer. 1–68.
8. Aagaard P., Helgeson H.C. // Amer. J. Sci. 1982. **282**. 237–285.
9. Busenberg E., Clemency C.V. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. **40**. 41–49.

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

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

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-29.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