

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ БОРАТА КАЛЬЦИЯ ПРИ 250-350°C

Некрасов С.Ю., Николаева И.Ю., Бычков А.Ю. (геол. ф-т МГУ)

bychkov@geol.msu.ru; Тел.(495) 9391239

Бор является одним из главных компонентов гидротермальных флюидов. В последнее время выяснилось, что его концентрации в рудообразующих флюидах по данным анализа газожидких включений могут достигать нескольких граммов на кг воды [1]. Однако термодинамические свойства борной кислоты, основного состояния бора при гидротермальных процессах, в температурном интервале от 250 до 350°C изучены недостаточно. Цель проведенной работы - экспериментальным путем определить растворимость минерала такедаита [2] и рассчитать свободные энергии образования борной кислоты при температурах 250, 300 и 350°C. Для этого был осуществлен синтез такедаита из системы $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ при перечисленных температурах, диагностированы фазы, исследовано содержание бора в растворах, определено содержание кальция в растворах.

В титановые автоклавы помещался раствор борной кислоты с концентрацией бора 100 мг/кг и контейнер с навеской оксида кальция. Контейнер размещался так, чтобы контакт с водной фазой происходил только при температуре опыта. Таким образом, равновесие по бору наступало сверху, а по кальцию - снизу. Продолжительность опытов установлена по кинетической серии экспериментов, которая показала, что при 250°C равновесие устанавливается за 7 суток. После завершения эксперимента контейнер вынимался из автоклава и промывался дистиллированной водой, свободной от углекислоты. Кристаллы бората кальция, нерастворимые в воде, промывались, высушивались и изучались под микроскопом. В опытах проводившихся при 350°C они были прозрачными шестигранные и имели бочонковидную форму (рис. 1а), при 300°C – коротко призматические, некоторые не совсем прозрачные, так же обнаружены сростки кристаллов (рис. 1б), при 250°C – длиннопризматические, сростки также имели место (Рис. 1в).

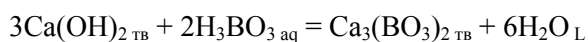


Рис.1 Вид кристаллов такедаита, синтезированных при 350 (а), 300 (б) и 250 (в) °C. Увеличение 20х.

Для идентификации кристаллов был произведен рентгенофазовый анализ на приборе ДРОН-2, при всех температурах рентгенограммы хорошо согласуются со стандартами фазы $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ базы данных PCPDFWIN v. 2.01, и приведенными в работе [3].

Измерение концентраций бора в растворах производилось калориметрической методике с Н-резорцином. Концентрация кальция измерялась атомно-абсорбционным методом.

Как видно из рис. 2 и 3, растворимость такедаита в ассоциации с портландитом уменьшается с повышением температуры. Синтез такедаита происходит по реакции:



Это позволяет рассчитать термодинамические свойства растворенной борной кислоты. Свободные энергии образования портландита, воды и $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$, необходимые для расчетов взяты

из [4]. Средние значения $\Delta G^\circ(T)$ составили $-1087,81 \pm 0,33$ кДж/моль, $-1071,72 \pm 0,84$ кДж/моль, $-1057,84 \pm 1,35$ кДж/моль при 350, 300, 250°C соответственно. Эти данные неплохо согласуются со значениями, рассчитанными по параметрам уравнения Хельгесона, предложенным Г.С.Покровским [1]. По этим данным проведен термодинамический расчет эксперимента по программе HCh с учетом возможного комплексообразования и диссоциации в растворе. Результаты приведены на рис.2. В целом наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных.

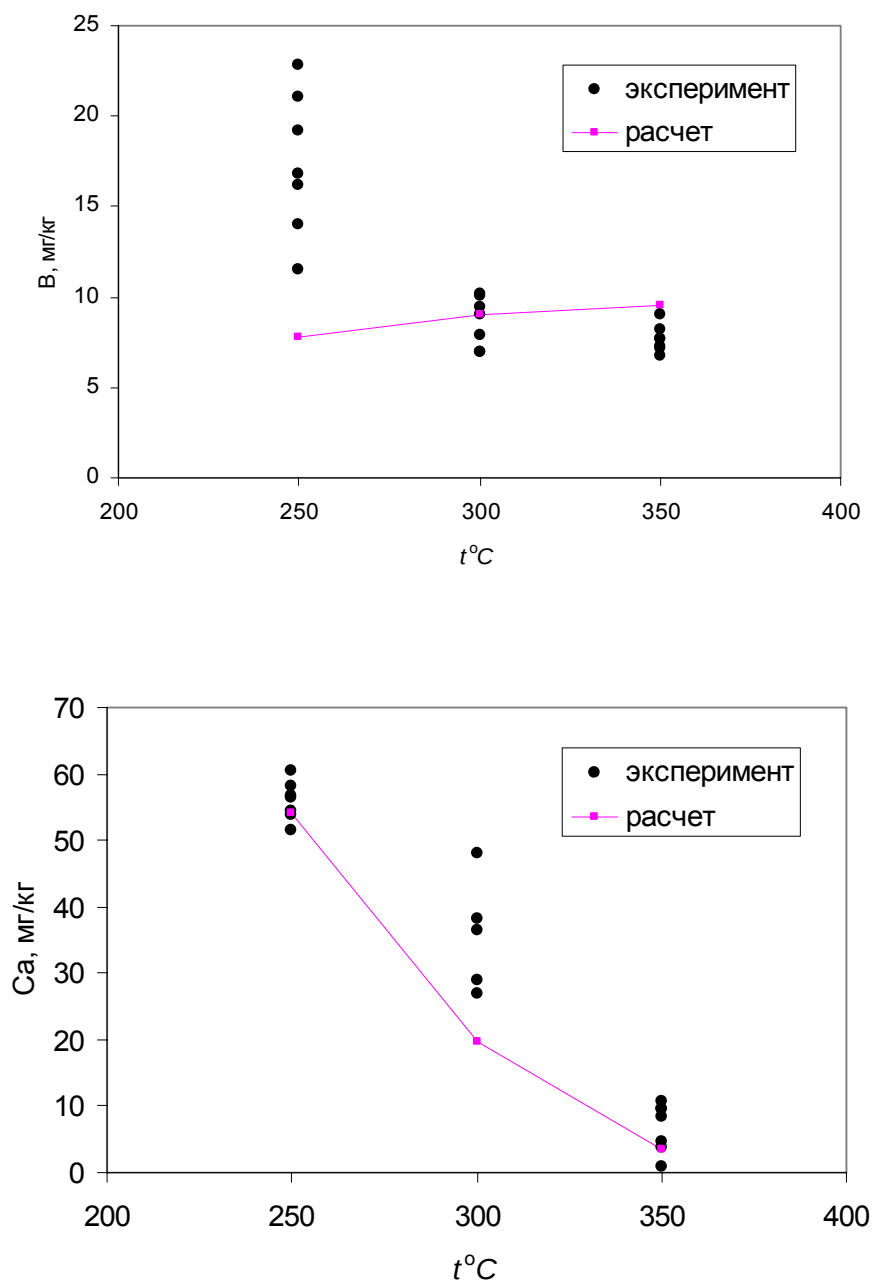


Рис.2 Концентрация бора (а) и кальция (б) в водном растворе в равновесии с такедаитом и портландитом при разных температурах

Финансовая поддержка: грант РФФИ 06-05-65156-а

Литература

1. Прокофьев В.Ю., Акинфиев Н.Н., Грознова Е.О. О концентрациях бора и его формах нахождения в гидротермальных рудообразующих флюидах // Геология рудных месторождений. 2002. №5. СС. 386-397.
2. Александров С.М. Генезис и состав рудообразующих магниезиальных боратов, их аналогов и модификаций // Геохимия. 2003. №5. СС. 492-502.
3. Некрасов И.Я. Изучение высокотемпературных боратов // М: Наука. 1970. СС. 122-144.
4. Наумов Г.К., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов) // М.: Атомиздат. 240 с.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-12.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

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