

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТАКЕДАИТА ПРИ 400°C В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПЛОТНОСТИ ВОДНОГО ФЛЮИДА

Воронин М.В., Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. (ИГЕМ РАН)

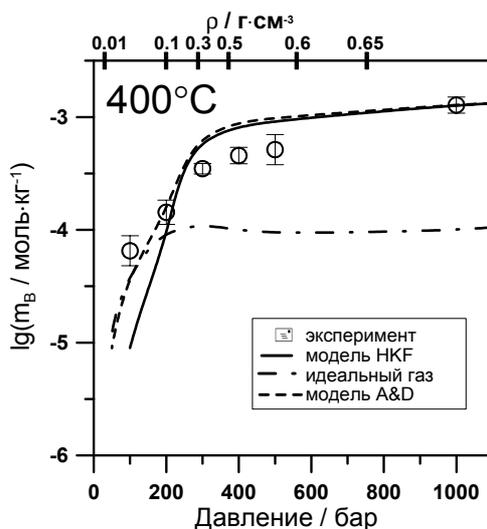
voronin@igem.ru; Факс: (495) 230-21-79; Тел: (495) 230-82-31

**Ключевые слова:** эксперимент, такедаит, термодинамическое описание,  $\text{B}(\text{OH})_{3,\text{aq}}$ , уравнение состояния, малоплотный флюид

Результаты изучения флюидных включений [1] позволяют утверждать, что многие гидротермальные процессы рудообразования протекали при активном участии растворов, содержащих бор. При этом физико-химическая роль бора в этих процессах не совсем ясна. В значительной степени это связано с отсутствием надежного термодинамического описания гидроксокомплекса бора  $[\text{B}(\text{OH})_{3,\text{aq}}]$  в сверх- и окологкритических водных флюидах. Подобная же проблема типична и для других электронейтральных комплексов рудных элементов.

Цель исследования - экспериментальное изучение и термодинамическое описание гидроксокомплекса бора в широком диапазоне плотностей водного растворителя. В настоящей работе исследовалась растворимость такедаита  $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$  в сверхкритическом водном флюиде при плотности  $\text{H}_2\text{O}$   $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01 - 0.7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

**Экспериментальная часть.** Эксперименты проводились в автоклавах из сплава ВТ8 при температуре  $400 \pm 1^\circ\text{C}$ . Давление в пределах 100 – 1000 ( $\pm 1.5$ ) бар задавалось степенью заполнения автоклава дистиллированной водой. В качестве растворяемой фазы использовался трикобورات кальция (искусственный аналог такедаита –  $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ ), полученный методом сухого синтеза из гидроксида кальция и борной кислоты при  $400^\circ\text{C}$ . Достижение равновесия в экспериментах происходило менее чем за 24 часа. Концентрация бора в пробах определялась спектрофотометрически в опытах при давлениях 300 – 1000 бар и методом ISP-MS при давлениях ниже 300 бар. Результаты эксперимента представлены на рис. Следует отметить относительно пологое снижение растворимости  $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_{2,\text{cr}}$  при давлениях 1000 – 300 бар и более резкое ее падение в малоплотной области.

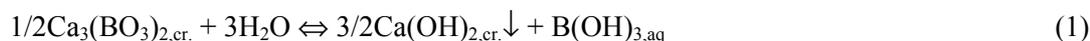


**Рис.1** Барическая зависимость экспериментальных значений растворимости такедаита (символы) и предсказаний на основе различных уравнений состояния (линии) при  $400^\circ\text{C}$ .

**Термодинамическое описание.** Для температур 0 –  $350^\circ\text{C}$  стандартные термодинамические свойства  $\text{B}(\text{OH})_{3,\text{aq}}$  определены достаточно надежно (табл.1). Широко используемое в настоящее время уравнение состояния НКФ [2] удовлетворительно описывает термодинамические

свойства  $V(OH)_{3,aq}$  в докритической области. Однако для сверхкритических условий наблюдается заметное расхождение описания на основе модели НКФ с экспериментальными данными [3], возрастающее с уменьшением плотности растворителя.

В наших экспериментах растворимость такедаита определяется равновесием реакции:



в присутствии минеральной ассоциации  $Ca_3(BO_3)_{2,cr.} - Ca(OH)_{2,cr.}$ . Поскольку термодинамика твердых фаз известна, из экспериментальных данных по растворимости такедаита могут быть надежно рассчитаны термодинамические свойства нейтрального гидроксокомплекса бора  $V(OH)_{3,aq}$ . Предварительный расчет растворимости по модели НКФ [2] показал, что при 400°C и 1000 бар ( $\rho_{H_2O} = 0.693 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) вклад  $V(OH)_{3,aq}$  в растворимость составляет 96%, и с уменьшением давления этот вклад приближается к 100%.

Таблица 1  
Стандартные термодинамические свойства (298.15 К, 1 бар) и НКФ-параметры  $V(OH)_{3,aq}$  по данным работы [4]

$\Delta_f G^\circ_{298}$ кал·моль <sup>-1</sup>	$\Delta_f H^\circ_{298}$ кал·моль <sup>-1</sup>	$S^\circ_{298}$ кал·(моль·К) <sup>-1</sup>	$C_p^\circ_{298}$ кал·(моль·К) <sup>-1</sup>	$V^\circ_{298}$ см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>		
-231540	-256292	38.790	25.50	39.43		
$a_1 \cdot 10$ кал·(моль·бар) <sup>-1</sup>	$a_2 \cdot 10^{-2}$ кал·моль <sup>-1</sup>	$a_3$ кал·К·(моль·бар) <sup>-1</sup>	$a_4 \cdot 10^{-4}$ кал·К·моль <sup>-1</sup>	$c_1$ кал·(моль·К) <sup>-1</sup>	$c_2 \cdot 10^{-4}$ кал·К·моль <sup>-1</sup>	$\omega \cdot 10^{-5}$ кал·моль <sup>-1</sup>
10.5116	3.4435	-8.7384	-2.0767	38.7980	-6.3554	0.0470

Строго говоря, уравнение состояния НКФ неприменимо при плотности флюида  $< 0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  [2]. Однако, если принципы модели все же распространить на малоплотную область, ее использование в этой области приводит к существенным разногласиям с экспериментом (см. рис.1,  $P < 250$  бар). Видно также, что при низких давлениях пара  $H_2O$  ( $P \sim 100$  бар) результаты эксперимента неплохо согласуются с моделью идеального газа, но при более высоких давлениях эта модель становится непригодна.

Полученные экспериментальные результаты удовлетворительно описываются во всем диапазоне плотностей растворителя ( $0.01 - 1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) на основе предложенного нами уравнения состояния [5], эмпирические параметры которого были определены по термодинамическим свойствам  $H_3BO_3$  при стандартных условиях (25°C, 1 бар) (см. рис.1).

*Выполнение исследования поддержано грантами РФФИ (04-05-65119 и 05-05-66811), NSERC-CRO "Gaseous transport of metals" и программой поддержки ведущих научных школ (НШ №6722.2006.5).*

## Литература

1. Прокофьев В.Ю., Перетяжко И.С. и др. Бор и борные кислоты в эндогенных рудообразующих флюидах // М.: ПАСЬВА. 2003. 192 с.
2. Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. // Comp. Geosci. 1992. V. 18. PP. 899-947.
3. Hnědkovský L., Majer V., Wood R.H. // J. Chem. Thermodyn. 1995. V. 27. PP. 801-814.
4. Акинфиев Н.Н., Воронин М.В., Зотов А.В., Прокофьев В.Ю. // Геохимия. 2006. в печати.
5. Akinfiyev N.N., Diamond L.W. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. N4. PP. 613-627.

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

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

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2006/informbul-1\\_2006/hydroterm-3.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/hydroterm-3.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