

## РАЗЛИЧИЕ МЕХАНИЗМОВ И СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ КВАРЦ–ВОДА В ПРЯМУЮ И ОБРАТНУЮ СТОРОНЫ

В.А.Алексеев, Л.С.Медведева, Ю.Г.Таций

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 99-05-65654 и 98-05-64104)

Вестник ОИГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/5-2000/hydroter4](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/hydroter4)

Влияние степени насыщения раствора на скорость реакции кварц–вода  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$  выражается следующим уравнением [1-3]:

$$dm/dt = k_d(1 - m/m_{\text{eq}}) S/M, \quad (1)$$

где  $m$  и  $m_{\text{eq}}$  – фактическая и равновесная концентрации кремнезема в растворе (моль/кг);  $t$  – время (сек);  $k_d$  – константа скорости растворения (моль  $\text{м}^{-2}$   $\text{сек}^{-1}$ );  $S$  – площадь поверхности минерала ( $\text{м}^2$ );  $M$  – масса воды (кг). Общая скорость реакции, представленная уравнением (1), рассматривается как разность скоростей прямой и обратной реакций:

$$dm/dt = k_d S/M - m k_p S/M, \quad (2)$$

где  $k_p$  – константа скорости осаждения (кг  $\text{м}^{-2}$   $\text{сек}^{-1}$ ). Идентичность уравнений (1) и (2) обеспечивается использованием принципа микроскопической обратимости [2]:

$$m_{\text{eq}} = k_d/k_p. \quad (3)$$

Принятие этого принципа означает допущение, что процессы растворения и осаждения минерала протекают через серию одних и тех же элементарных стадий, одна из которых контролирует скорости обоих процессов. Благодаря принципу микроскопической обратимости, уравнение (1) используется для описания не только кинетики растворения кварца ( $m < m_{\text{eq}}$ ), которая хорошо изучена экспериментально, но также и кинетики его осаждения ( $m > m_{\text{eq}}$ ), для которой экспериментальных данных очень мало. Чтобы восполнить этот пробел и проверить пригодность вышеупомянутого принципа, мы провели эксперименты с кварцем и водой (отношение масс 0.5) в платиновых ампулах. Эти эксперименты показали, что время достижения равновесия сверху примерно на 2 порядка больше, чем снизу (рис. 1). Неожиданным оказалось то обстоятельство, что при подходе снизу измеренные концентрации кремнезема в растворе выходили на плато, расположенные выше равновесной концентрации, причем тем выше, чем больше размер пор фильтра (серии В и С). Это свидетельствует о присутствии ультратонких частиц кварца, которые дают дополнительный вклад в результаты анализов раствора (спектрометрия индуктивно связанной плазмы). Судя по расхождению кривых В и С со временем, эти частицы не первичные, а образуются в процессе растворения. По-видимому, они отщепляются от поверхности крупных кусочков в результате преимущественного растворения мик-

ротрещин, которые образовались при измельчении кварца. Для уменьшения влияния этих частиц мы использовали более грубую фракцию кварца, что привело к понижению концентраций кремнезема в растворе (серия D).

Однако оставалось подозрение, что пылевидные частицы искажают форму кинетической кривой и для этой фракции. Поэтому мы дополнительно обработали крупную фракцию кварца свежими порциями воды (5 раз по 3 сут) при 250°C. Действительно, после такой обработки начальная скорость растворения этой фракции уменьшилась в 30 раз (серия D' на рис. 2 по сравнению с серией D на рис. 1). Для серии D' вычислено 7 значений  $k_d$  с использованием интегральной формы уравнения (1):

$$k_d = -m_{\text{eq}}/t(S/M) \ln((1 - m/m_{\text{eq}})/(1 - m_0/m_{\text{eq}})), \quad (4)$$

где  $m_0$  – начальная концентрация кремнезема в растворе (моль/кг). Среднее значение  $k_d = (9.7 \pm 2.2) \times 10^{-11}$  моль  $\text{м}^{-2}$   $\text{сек}^{-1}$ . Оно практически совпадает с опубликованными данными [3]. Величина  $m$  может быть вычислена из уравнения (4) после его преобразования:

$$m = m_0 \exp U + m_{\text{eq}}(1 - \exp U), \quad (5)$$

где  $U = -(k_d/m_{\text{eq}})(S/M)$ . Кривая D' (рис. 2), соответствующая уравнению (5) при  $m_0 = 0$ ,  $S/M = 20$   $\text{м}^2$   $\text{кг}^{-1}$ ,  $m_{\text{eq}} = 0.00214$  моль/кг и приведенном выше значении  $k_d$ , хорошо описывает экспериментальные данные при подходе к равновесию снизу.

Использование этого же значения  $k_d$  для описания кинетики осаждения кварца ( $m_0 = 0.0065$  моль/кг) дает кривую E'', которая резко противоречит экспериментальным данным (серия E' на рис. 2). Таким образом, с помощью уравнения (1) нельзя описать кинетику обоих процессов. Это означает, что осаждение кварца протекает по другому механизму, нежели его растворение. Очевидно, что ультратонкие частицы кварца и неровности на более крупных его зернах являются активными участками осаждения. Предварительная гидротермальная обработка дробленых зерен кварца приводит к растворению (исчезновению) этих активных участков, в результате чего осаждение кремнезема резко замедляется. Тот факт, что при подходе сверху концентрация кремнезема задерживается на уровне растворимости  $\alpha$ -квистобалита (серия E' на рис. 2), наводит на мысль, что эта метастабильная модификация кремнезема может осаждаться вместо кварца.

1. Rimstidt J.D., Barnes H.L. Geochim. et cosmochim. acta. 1980. v. 44. N 11. pp. 1683–1699.

2. Lasaga A.C. Rev. Mineral. 1981. v. 8. pp. 135–169.

3. Bird G., Boon J., and Stone T. Chem. Geol. 1986. v. 54. N 1/2. pp. 69–80.

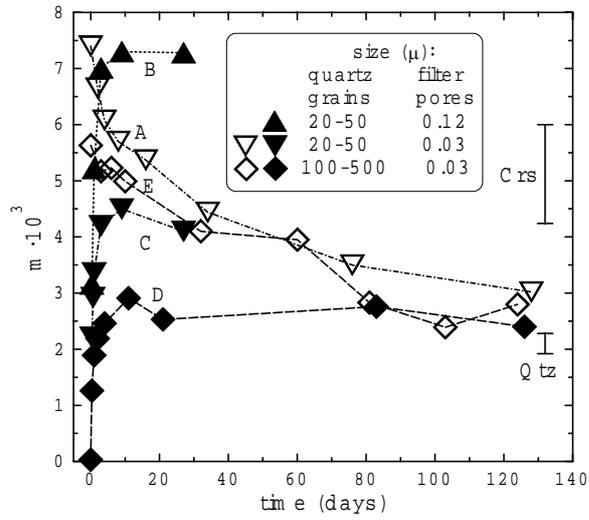


Рис. 1. Зависимости водных концентраций кремнезема от времени в системе кварц–вода при 150°C. Исходные зерна кварца очищались от ультратонких частиц промывкой в воде с ультразвуком. Пустые и залитые значки означают подход к равновесию сверху и снизу. Вертикальные линии с засечками обозначают пределы разброса опубликованных значений растворимостей  $\alpha$ -кварца (Qtz) и  $\alpha$ -кristобалита (Crs)

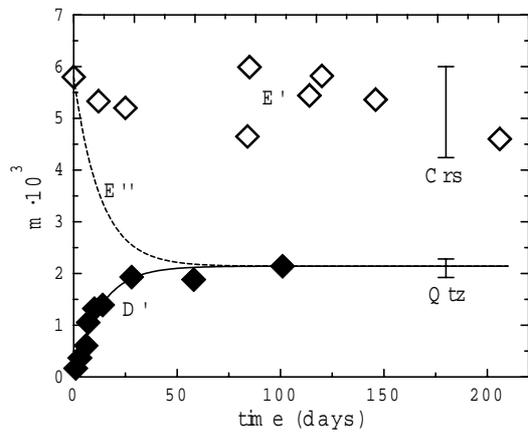


Рис. 2. То же, что рис. 1 для серий D и E, но исходные зерна кварца дополнительно обработаны свежими порциями воды (5 раз по 3 сут) при 250°C. Кривые D' и E'' соответствуют уравнению (5) при  $m_0 = 0$  и 0.0065 моль/кг