

УДК 541.122.123+548.4+550.89

ГЕОХИМИЯ

Л. Н. ХЕТЧИКОВ, Л. А. САМОЙЛОВИЧ, Б. А. ДОРОГОВИЧ
**ВЛИЯНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА СООТНОШЕНИЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 2 VI 1970)

Известно, что углекислота является широко распространенным компонентом в гидротермальных растворах и играет большую роль на всех стадиях процесса гидротермального минералообразования⁽¹⁾. Непосредственным доказательством этого являются не только нередко встречающиеся в газовой-жидких включениях гидротермальных минералов обособленные капельки жидкой углекислоты, но и почти постоянно определяемая в жидкой фазе включений растворенная углекислота⁽²⁾. Несомненно, что углекислота оказывает влияние на *PFTX*-соотношения водно-солевых систем, и это влияние необходимо учитывать при использовании газовой-жидких включений для оценки параметров минералообразования, а также при постановке работ по синтезу минералов. К сожалению, специальных исследований по *PFTX*-соотношениям для системы вода — соль — углекислота не проводилось.

В настоящее время наиболее изучена система вода — углекислота^(4, 5, 10, 11). Главное внимание уделено растворимости углекислоты в воде при различных давлениях и температурах. Значительно меньше опубликовано данных по растворимости углекислоты при повышенных параметрах в водно-солевых растворах. Достаточно хорошо изучены только системы вода — хлористый натрий — углекислота⁽¹¹⁻¹⁴⁾ и вода — хлористый кальций — углекислота^(11, 15). В большинстве работ мало данных по степени заполнения системы водой или раствором. Например, система вода — углекислота исследована для коэффициентов заполнения $F = 0,2-0,4$ при содержании углекислоты 10—50 вес. % и для $F = 0,6-0,7$ при содержании углекислоты 10 вес. % и давлении 500—600 кГ/см².

Однако этого недостаточно для оценки параметров минералообразования, например давления и температуры, на основе изучения газовой-жидких включений.

Нами изучены *PFTX*-соотношения для водных растворов хлористого натрия (концентрация 6 и 12 вес. %) и углекислого натрия (концентрация 7 вес. %) с добавлением к ним углекислого газа в количествах от 0,75 до 2,94 вес. % (табл. 1). Выбор солевых растворов для опытов обуславливается тем, что хлористый натрий является одним из распространенных компонентов гидротерм, а водный раствор углекислого натрия используется как геохимическая среда кристаллизации при выращивании различных кристаллов. Коэффициенты заполнения реакционного объема солевыми растворами изменялись от 0,7 до 0,85, что также соответствует соотношению фаз в наиболее распространенных газовой-жидких включениях в гидротермальных минералах, и такие коэффициенты заполнения часто используются при синтезе. Температуру в опытах изменяли в пределах 160—340°, а давление достигало 300 кГ/см².

Аппаратура и методика, применяемые при изучении *PFTX*-соотношений растворов, подробно описаны ранее^(7, 8). Здесь рассмотрим лишь некоторые специфические особенности, обусловленные необходимостью вве-

Таблица 1

РКТХ-соотношения водно-солевых и водно-углекисло-солевых систем

F	Соль + H ₂ O				Соль + H ₂ O + CO ₂ (I)				Соль + H ₂ O + CO ₂ (II)					
	T _{гом.} , °C	T, °C			конц. CO ₂ , вес. %	T _{гом.} , °C	T, °C			конц. CO ₂ , вес. %	T _{гом.} , °C	T, °C		
		P _{гом.} , кГ/см ²	P=200	P=300			P _{гом.} , кГ/см ²	P=200	P=300			P _{гом.} , кГ/см ²	P=200	P=300
			кГ/см ²	кГ/см ²				кГ/см ²	кГ/см ²				кГ/см ²	кГ/см ²
Соль — 7% Na ₂ CO ₃														
0,85	218	20	232	240	0,75	215	23	229	237	1,21	209	23	224	232
0,80	250	44	270	279	1,07	253	46	266	275	1,71	251	58	262	270
0,75	296	75	307	316	1,42	290	80	302	313	2,27	291	115	293	307
0,70	329	127	336	345	1,83	325	145	330	341	2,94	326	200	325	336
Соль — 6% NaCl														
0,8	263	47	273	280	1,09	253	94	264	271	1,97	245	146	250	259
0,75	299	80	308	316	1,45	290	130	296	305	2,63	283	198	282	289
Соль — 12% NaCl														
0,8	279	54	296	292	1,03	271	102	277	281	1,9	260	162	262	268
0,75	320	104	323	332	1,39	306	150	311	324	2,53	298	218	—	304

дения в систему углекислого газа. Стальной автоклав объемом 136 см³, предварительно залитый раствором с определенным коэффициентом заполнения и уплотненный в затворе, соединялся через вентиль с баллоном с углекислотой. Давление в баллоне изменялось от 25 до 45 кГ/см², что давало возможность получить различные концентрации углекислого газа в системе при одинаковых коэффициентах заполнения ее раствором. Воздух из балластных объемов предварительно вытеснялся путем неоднократного нагнетания и выпуска углекислоты через вентиль, представляющий собой тройник с запорной иглой. Давление углекислого газа во время зарядки автоклава замерялось манометром, подсоединенным к тройнику. После заполнения реакционного объема углекислотой вентиль перекрывался (манометр снимали), а система автоклав + вентиль подсоединялась к установке, которая ранее была использована нами для изучения PFTX-зависимостей водно-солевых растворов. Поскольку использованные нами концентрации CO₂ были ниже концентраций насыщения при обычных условиях⁽¹⁵⁾, то со временем углекислота растворялась и давление CO₂ падало до нуля. В дальнейшем схема проведения опыта была аналогичной ранее описанной⁽⁸⁾. Критерием равновесности служило совпадение результатов при подходе «сверху» и «снизу». Объем системы в целом калибровался по воде в условиях опыта⁽³⁾. Поправки за счет теплового расширения стального автоклава учитывались расчетным путем⁽⁷⁾.

Результаты экспериментального определения PFTX-соотношений отражены в табл. 1 (для наглядности приведены PFTX-диаграммы изученных систем в координатной плоскости PT). При изученных параметрах растворы не были насыщены солью^(6, 15), поэтому кривые упругости насыщенных паров отвечают линиям двухфазного равновесия жидкость — пар (пологие кривые на рис. 1). Они характеризуются плавным изменением величины $\partial P / \partial T$ с ростом температуры. От линий двухфазового равновесия вверх под различными углами отходят изохоры, представляющие собой прямые линии, т. е. для них $(\partial P / \partial T)F = \text{const}$ при нормальных условиях. Параметры точек пересечения изохор с линией двухфазового равновесия (точки перегиба PT-линий) соответствуют параметрам гомогенизации системы в жидкую фазу. Это подтверждают литературные данные по фазовым соотношениям при исследованных температурах и давлениях в водных системах, содержащих нелетучие компоненты — NaCl⁽²⁾ и Na₂CO₃⁽⁶⁾. Небольшие добавки углекислого газа не могли существенно изменить критические параметры систем. Следовательно, поля диа-

грамм, лежащие выше кривой упругости пара, относятся к области существования жидкой фазы.

Из табл. 1 и рис. 1 следует, что добавление в систему углекислого газа приводит к изменению температуры гомогенизации и давления по сравнению с такими же по составу водно-солевыми системами без углекислоты. При этом с ростом количества углекислоты давление значительно увеличивается, температура гомогенизации уменьшается. Особенно заметно при добавлении в систему углекислоты изменение давления. Так, при $T = 265^\circ \text{C}$, $F = 0,8$ для водного раствора хлористого натрия в concentra-

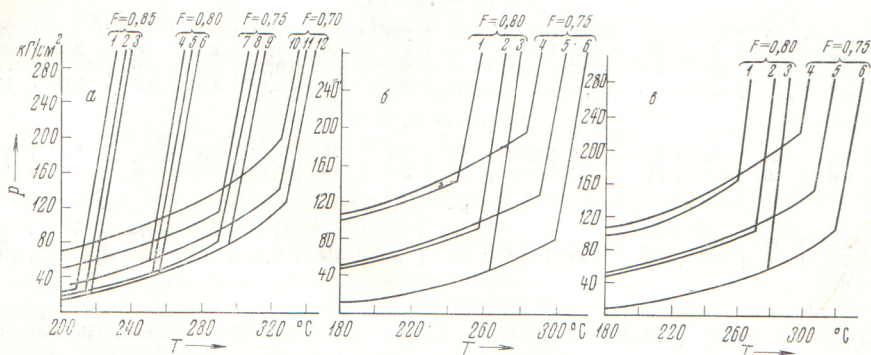


Рис. 1. Диаграммы зависимости между давлением, температурой, плотностью и составом в различных системах. F — коэффициенты заполнения при нормальных условиях. *a* — 7% водный раствор Na_2CO_3 с добавками углекислоты (вес. %): 1 — 1,24; 2 — 0,75; 3 — без CO_2 ; 4 — 1,74; 5 — 1,07; 6 — без CO_2 ; 7 — 2,27; 8 — 1,42; 9 — без CO_2 ; 10 — 2,94; 11 — 1,83; 12 — без CO_2 . *б* — 6% водный раствор NaCl с добавками углекислоты (вес. %): 1 — 1,97; 2 — 1,07; 3 — без CO_2 ; 4 — 2,63; 5 — 1,45; 6 — без CO_2 . *в* — 12% водный раствор NaCl с добавками углекислоты (вес. %): 1 — 1,9; 2 — 1,06; 3 — без CO_2 ; 4 — 2,53; 5 — 1,38; 6 — без CO_2 .

ции 6 вес. % $P = 80 \text{ кг/см}^2$, а при тех же условиях, но с добавлением в систему 1,09 и 1,97 вес. % углекислого газа давление будет соответственно 220 и 370 кг/см^2 . Температура гомогенизации при добавлении в растворы углекислоты изменяется менее значительно, и максимальная разница между $T_{\text{гом}}$ водно-солевой системы без углекислоты и $T_{\text{гом}}$ той же системы с углекислотой в наших условиях не превышала 22° .

Влияние углекислоты на соотношение термодинамических параметров зависит от природы солевого раствора. В растворах карбоната натрия сдвиг изохор в сторону меньших температур при наличии углекислоты выражен слабее, чем в растворах хлорида натрия, что, по-видимому, связано с различной растворимостью углекислоты в карбонатных и хлоридных растворах. Чем выше растворимость углекислоты в растворе, тем ближе друг к другу находятся изохоры в координатной плоскости $P - T$. В наших опытах при добавлении одинакового количества углекислоты к 6 и 12% водным растворам хлорида натрия изохоры на диаграммах P - T - F - X -соотношений для более концентрированного солевого раствора отстоят друг от друга на больших расстояниях, чем для раствора с меньшей концентрацией. Вероятно, это связано с высаливанием углекислоты при повышении концентрации раствора.

Полученные экспериментальные данные по изменению температур гомогенизации растворов хлористого натрия в зависимости от содержания в них углекислоты хорошо согласуются с результатами гомогенизации газовой-жидких включений в кварце одного из гидротермальных месторождений Урала. Эти одновременно образованные включения близки по составу заполнения вакуолей, все они содержат, кроме раствора, меняющиеся количества кристалликов, хлористого натрия и различные по объему обособления жидкой углекислоты. Следовательно, составы заполнения включений и хлоридных растворов с углекислотой, изученных нами экспери-

Т а б л и ц а 2

Влияние углекислоты на температуру гомогенизации включений в кварце

№№ п. п.	Объем газов во включ., %	Объем жидк. CO ₂ во включ., %	T _{гом.} °С	№№ п. п.	Объем газов во включ., %	Объем жидк. CO ₂ во включ., %	T _{гом.} °С
1	20	Не обн.	320	4	25	15	316
2	20	15	285	5	60	Не обн.	448
3	25	Не обн.	356	6	60	15	410

ментально, близки между собой, но они сильно различаются по концентрации составляющих их компонентов. Эксперименты проводились при сравнительно низком содержании углекислоты и хлористого натрия. Во включениях же углекислота занимает до 20% объема вакуолей, а содержание хлористого натрия достигало нескольких десятков процентов. Это подтверждается сравнительно высокой температурой растворения кристаллов галита во включениях (до 320° С), а также опытами по получению включений с кубиками галита в кварце (⁹), показывающими, что твердая фаза во включениях появляется только при концентрации солей в исходных растворах выше 40%.

Как следовало ожидать, температуры гомогенизации включений в кварце месторождения Урала резко менялись в зависимости от изменения объема газового заполнения. Увеличение объема газовой фазы приводило к повышению температуры гомогенизации. Кроме того, при прочих равных условиях температура гомогенизации повышалась с увеличением количества кристалликов галита. Поэтому для выяснения влияния на температуру гомогенизации углекислоты сравнивались включения с одинаковым газовым заполнением и с визуально одинаковым содержанием хлористого натрия в твердой фазе. Как видно из табл. 2, гомогенизация включений, содержащих углекислоту, происходит при более низких температурах по сравнению с включениями без углекислоты. При этом разница между T_{гом} включений без углекислоты и T_{гом} включений с углекислотой достигает 40° С.

Таким образом, наличие в растворах углекислого газа приводит к понижению температуры гомогенизации системы, причем это понижение может достигать нескольких десятков градусов. Введение в растворы углекислого газа резко повышает давление в системе при нагревании. Влияние углекислого газа на термодинамические параметры зависит от концентрации солевого и газового компонентов, а также от природы соли.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья
г. Александров

Поступило
24 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Основные проблемы в учении магматогенных рудных месторождений, Изд. АН СССР, 1953. ² Ю. А. Долгов, ДАН, 178, № 5 (1968).
³ М. П. Вукалович, В. В. Алтуни, Теплоэнергетика, № 11 (1958). ⁴ С. Д. Малинин, Геохимия, № 3 (1959). ⁵ С. Д. Малинин, Сборн. Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур, «Наука», 1965. ⁶ М. И. Равич, Ф. Е. Боровая, Е. Г. Смирнова, ЖНХ, 13, в. 7 (1968). ⁷ Л. А. Самойлович, Л. Н. Хетчиков, Геохимия, № 12 (1968). ⁸ Л. А. Самойлович, Зависимость между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов (справочное пособие), М., 1969. ⁹ А. А. Шапошников, Л. Н. Хетчиков, Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по минералогической термобарометрии, М., 1968. ¹⁰ R. Wiebe, Y. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 62, 815 (1940). ¹¹ A. I. Ellis, R. M. Golding, Am. J. Sci., 261, № 1, 47 (1963). ¹² R. L. Wiebe, Y. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 63 (1941). ¹³ C. F. Prutton, R. L. Savage, J. Am. Chem. Soc., 67, 1550 (1945). ¹⁴ A. C. Markham, K. A. Kobe, J. Am. Chem. Soc., 63, 1165 (1941). ¹⁵ S. Takenouchi, G. C. Kennedy, Am. J. Sci., 263, № 5, 445 (1965).