

Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ, В. Н. НАДЖАРЯН

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЛЬБИТИЗАЦИИ МИКРОКЛИНА
В НАДКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 21 IX 1970)

Оценка кинетических параметров реакции альбитизации микроклина может иметь важное значение для понимания механизма протекания этой реакции в природных условиях. При изучении кинетики реакции альбитизации мы использовали представления теории Эйринга ⁽¹⁾ об абсолютных скоростях химических реакций, в соответствии с которой константа скорости обменного разложения может быть выражена в следующем виде:

$$\ln (N_{\tau} - N_{\infty}) = -k\tau + \text{const},$$

где N_{τ} и N_{∞} — мольное процентное содержание альбита в момент времени τ и при достижении равновесия, k — константа скорости реакции.

Для оценки энергии активации (E) реакции альбитизации микроклина использовалось уравнение зависимости константы скорости от температуры:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \text{const}.$$

Экспериментальные определения кинетических кривых проводились в автоклавах с цилиндрическим затвором, имеющим медное уплотнение. В качестве исходной шихты использовалась мономинеральная фракция природного микроклина (рентгеновская триклинность 0,97) с размером зерен 25—50 μ . Содержание натрия в исходном микроклине составляло около 2 мол. %. Навески микроклина (150 мг) и 1 M раствор хлористого натрия (2 мл) помещались в завариваемые никелевые ампулы. Автоклавы заполнялись дистиллированной водой с таким расчетом, чтобы при заданной температуре давление составляло 1000 кГ/см². Опыты проводились при температурах 400, 500 и 600 $\pm$ 5° С. Закалка от температуры отжига до комнатной температуры осуществлялась путем погружения рабочей части автоклавов в проточную воду. Продолжительность опытов составляла 6, 12, 24, 48, 72 и 96 час. После отжига твердые и жидкие фазы анализировались на натрий и калий методом фотометрии пламени. Кроме того, твердые фазы подверглись оптическому и рентгенографическому изучению. Уже при продолжительности опыта 6 час. и при температуре 400° были обнаружены новообразования альбита. Малая обменная емкость микроклина по отношению к натрию позволяет считать, что практически весь натрий в твердой фазе связан с образованием альбита ⁽²⁾.

В результате опытов получены кинетические кривые, показывающие, что с возрастанием температуры скорость реакции альбитизации микроклина резко возрастает. Для расчета констант скорости реакции построены графики зависимости величин $(N_{\tau} - N_{\infty})$ и $\lg (N_{\tau} - N_{\infty})$ от времени для температур 400, 500 и 600° (рис. 1, табл. 1), которые позволяют непосредственно определить константы скорости из уравнения

$$k = 2,3 \lg \alpha, \text{сек}^{-1}.$$

Экспоненциальный характер зависимости степени прохождения реакции от времени подтверждается линейной связью логарифма степени прохождения реакции с временем.

Температурная зависимость константы скорости дает возможность рассчитать энергию активации реакции альбитизации

$$E = 4,575 \operatorname{tg} \alpha, \text{ кал/моль.}$$

Определенная таким методом энергия активации (табл. 1) указывает на сравнительно слабую зависимость скорости реакции альбитизации микроклина от температуры. Действительно, для большинства ионообменных реакций с участием алюмосиликатов энергия активации составляет 10—

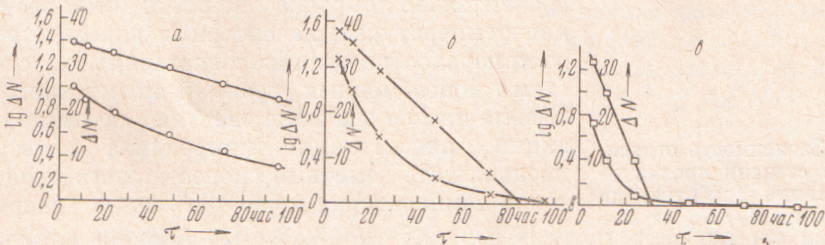


Рис. 1. Зависимость степени прохождения реакции альбитизации микроклина от времени при 400 (а), 500 (б) и 600° С (в)

30 ккал/моль, а для реакций рекристаллизации и синтеза она достигает гораздо более значительных величин ^(3, 4).

Если предполагать, что лимитирующей стадией реакции альбитизации микроклина является диффузия ионов щелочных металлов в триклинном полевошпатовом каркасе, то может представлять интерес оценка эффективного коэффициента диффузии этого процесса. Для этой цели можно

Таблица 1
Кинетические параметры реакции альбитизации микроклина

Т-ра, °С	Константа скорости k, сек ⁻¹	Энергия активации E, ккал/моль	Коэффициент диффузии D, см ² /сек	Предэкспоненциальный множитель D ₀
400	3,6·10 ⁻⁵	13,0	0,91·10 ⁻¹³	1,4·10 ⁻⁸
500	1,2·10 ⁻⁴		2,46·10 ⁻¹²	
600	3,2·10 ⁻⁴		8,05·10 ⁻¹²	

использовать уравнение для эффективного коэффициента диффузии противоионов в твердой фазе ионита, предложенное Баррером ⁽⁵⁾:

$$N_{\tau} / N_{\infty} = \sqrt{\tau} \sqrt{D} \, 6 / r \sqrt{\pi},$$

где D — эффективный коэффициент диффузии, r — средний размер зерен кристаллической фазы.

Действительно, рассчитанные по этой формуле на основании экспериментальных данных (рис. 2) эффективные коэффициенты диффузии (табл. 1) близки по своим значениям к коэффициентам диффузии щелочных металлов в полевых шпатах при соответствующих температурах, полученных другими методами ⁽⁶⁾.

Между логарифмом коэффициента диффузии и обратной температурой обнаружена линейная связь.

Данные об энергии активации и коэффициентах диффузии могут быть использованы для оценки предэкспоненциального множителя в уравнении

Аррениуса $D = D_0 \exp(-E/RT)$. Весьма низкое значение предэкспоненциального множителя для реакции альбитизации микроклина (табл. 1) указывает, что реакционная способность микроклина определяется главным образом величиной энергии активации. Это может быть объяснено значи-

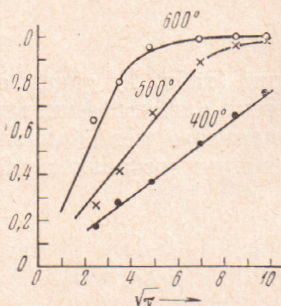


Рис. 2. Зависимость относительной степени прохождения реакции альбитизации микроклина N_τ / N_∞ от времени при 400, 500 и 600° C

тельной структурной близостью максимального микроклина и низкого альбита, приводящей к тому, что реакция альбитизации микроклина не сопровождается существенной перестройкой полевошпатового каркаса.

Полученные кинетические параметры реакции альбитизации микроклина указывают на сравнительно высокие скорости этой реакции при температурах, характерных для эндогенного минералообразования, сопоставимые со скоростями ионообменных реакций алюмосиликатов. Весьма низкое значение энергии активации реакции альбитизации микроклина позволяет предполагать заметные скорости этого процесса и при температурах ниже 400°, когда скорости реакций, имеющих более высокие величины энергий активации, резко уменьшаются. Эти представления подчеркивают важное значение реакций обменного разложения при гидрометаллургическом переделе алюмосиликатных руд.

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ S. Glasstone, K. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, N. Y., 1941. ² Н. Ф. Челищев, Геохимия, № 7 (1969). ³ У. С. Файф, Д. Фергусон, В кн. Метаморфические реакции и метаморфические фации, ИЛ, 1962. ⁴ Э. Д. Лейси, В кн. Природа метаморфизма, М., 1967. ⁵ R. M. Wagner, Proc. Chem. Soc., 1958, 100. ⁶ Ж. Виар, Г. Сабатье, В кн. Очерки физико-химической петрологии, «Наука», 1969.