

Превращение равновесной системы кварц-вода в неравновесную в условиях небольшого температурного градиента

В. А. Алексеев, Л. С. Медведева, Н. П. Старшинова
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
alekseyev-v@geokhi.ru

Ссылка: Алексеев, В. А., Л. С. Медведева, Н. П. Старшинова (2011), Превращение равновесной системы кварц-вода в неравновесную в условиях небольшого температурного градиента, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6005, doi:10.2205/2011NZ000135.

Ключевые слова: кварц, вода, нарушение равновесия, температурный градиент, мениск, испарение, термодиффузия

Введение. В предыдущих экспериментах с системой кварц-вода при 300°C [Алексеев и др., 2006; 2007; Алексеев и Медведева, 2009] мы получили следующие результаты. В начальный период кварц, расположенный на дне ампул, частично растворялся в воде, образуя насыщенный раствор (рис. 1а). Поскольку кварц в этих условиях является стабильным минералом кремнезема [Dove, 1995], такое состояние считается равновесным и теоретически может поддерживаться сколь угодно долго. Однако спустя ~100 суток начинались следующие изменения в системе (рис. 1б). На краю мениска на стенке ампулы образовывался метастабильный опал, который позднее превращался во вторичный кварц. Первичный кварц, находившийся на дне ампул, полностью растворялся, а вода полностью истощалась кремнеземом. В результате весь кремнезем перемещался со дна ампул и из раствора на стенки ампул выше мениска. Задачами настоящей работы были: 1) уточнение условий, при которых проявляется такое парадоксальное поведение кремнезема, 2) определение предела истощения раствора кремнеземом, 3) поиск и оценка гипотез, которые могли бы объяснить экспериментальные данные.

Методика экспериментов была такой же, что и раньше [Алексеев и др., 2006; 2007; Алексеев и Медведева, 2009]. Дробленый природный кварц (10–63 мкм), очищенный от пылевидных частиц [Алексеев и др., 2010], и дистиллированная вода с отношением масс Q/W = 0.005 помещались в Au или Pt ампулу, которая герметично заваривалась и прогревалась в автоклаве при 300°C. Избранное отношение Q/W обеспечивало более чем 8-и кратный избыток SiO₂ относительно растворимости кварца при 300°C. Доля заполнения ампул водой (K_{зап.}) при 300°C была 0.68 (серия А) и 0.53 (серия В). Ампулы прогревались в автоклавах вместе с водой (K_{зап.} = 0.68 при 300°C), которая создавала при температуре опытов давление насыщенного водяного пара, необходимое для компенсации внутреннего давления (чтобы предотвратить разрыв ампул).

Для прогрева автоклавы помещались парами, один на другом, в отверстия Al блока,



Рис. 1. Схематичное изображение состояния системы кварц-вода в ампулах: а – равновесное состояние (<100 сут), б – неравновесное состояние (>600 сут).

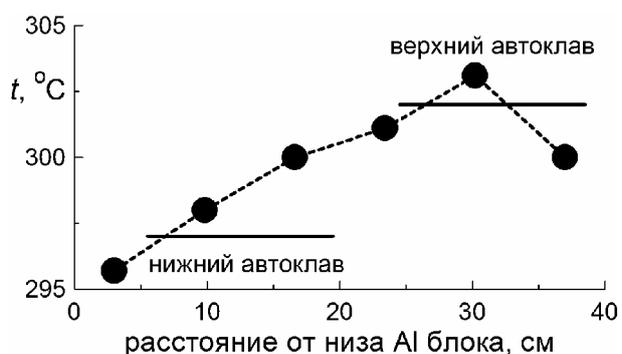


Рис. 2. Распределение температуры по высоте Al блока в электропечи. Горизонтальные линии показывают положения автоклавов.

расположенного в электропечи. Температура А1 блока в месте расположения нижнего автоклава повышалась снизу вверх с градиентом 0.25 °/см (рис. 2). Такое распределение температуры относительно силы гравитации является устойчивым, т.к. препятствует перемешиванию воды в ампуле за счет силы плавучести. Поэтому в ампуле нижнего автоклава следует ожидать такой же температурный градиент, что и в А1 блоке. В месте расположения верхнего автоклава температура А1 блока снизу вверх сначала растет, а затем уменьшается (рис. 2). В ампуле верхнего автоклава такое распределение температуры является неустойчивым, т.к. сила плавучести должна приводить к перемешиванию воды в ампуле, т.е. к выравниванию температуры. Поэтому температурный градиент в ампулах верхних автоклавов должен быть близок к 0.

После выдержки при 300°C заданное время, автоклавы быстро (за 20 с) закаливались в холодной воде, ампулы вскрывались, растворы фильтровались (размер пор 0.05 мкм), разбавлялись HCl (2 %) и анализировались на содержание кремнезема (ICP-AES и фотометрия) с точностью 5 % отн.

Результаты опытов в серии А характеризуются, как и раньше [Алексеев и др., 2006; 2007; Алексеев и Медведева, 2009], большим разбросом данных (рис. 3а). Однако в разбросе этом проявляется закономерность в чередовании высоких и низких концентраций, что обусловлено чередованием выемки верхних и нижних автоклавов. В опытах, выполненных в верхних автоклавах (температурный градиент ≈ 0) концентрация растворенного кремнезема соответствует растворимости кварца [Rimstidt and Barnes, 1980], а в опытах, выполненных в нижних автоклавах (температурный градиент 0.25 °/см), концентрация растворенного кремнезема ниже, причем она уменьшается с увеличением времени (рис. 3б). Похожая картина наблюдалась в серии В (рис. 4). Отличие заключалось в том, что в последних 2-х опытах серии В концентрация растворенного кремнезема была очень низкой: 0.029 и 0.027 ммоль/кг, что ниже растворимости кварца более чем в 300 раз. Такое же значение (0.027 ммоль/кг) получено нами ранее [Алексеев и Медведева, 2009], что заставляет предполагать достижение предела истощения раствора.

Наблюдение внутренних стенок ампул с помощью эндоскопа показало, что вторичный кремнезем осаждается на стенки ампул только в нижних автоклавах. Преобладают 2 места осаждения: 1) сразу выше мениска при

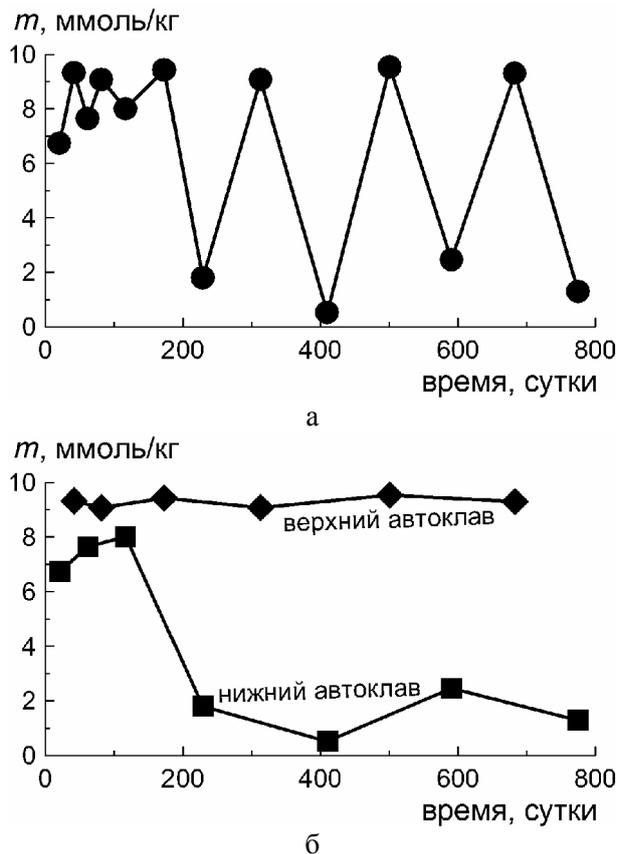


Рис. 3. Зависимость концентрации растворенного кремнезема (m) от времени в системе кварц-вода при 300°C. Серия А: $K_{\text{зап.}} = 0.68$. а – общий массив данных, б – данные сгруппированы в зависимости от температурного градиента: ~ 0 (верхний автоклав) и 0.25 °/см (нижний автоклав).

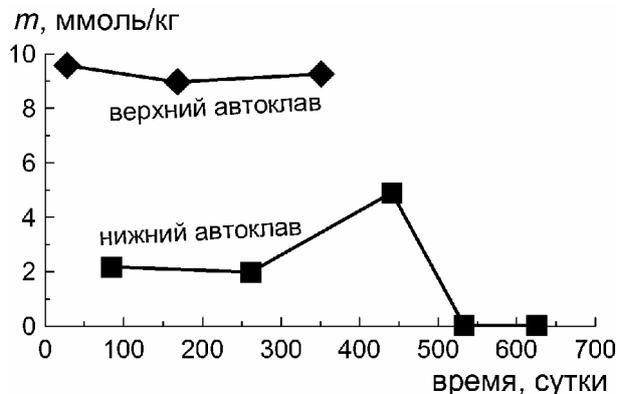


Рис. 4. Зависимость концентрации растворенного кремнезема (m) от времени в системе кварц-вода при 300°C. Серия В: $K_{\text{зап.}} = 0.53$. Данные сгруппированы в зависимости от температурного градиента: ~ 0 (верхний автоклав) и 0.25 °/см (нижний автоклав).

300°C (серия В) и 2) в самом верху ампулы (серия А).

Обсуждение. Рассмотрим ряд гипотез, которые могли бы объяснить результаты опытов.

Нарушение герметичности ампулы может привести к перемещению части растворенного кремнезема из ампулы в автоклав и, как результат, к понижению концентрации растворенного кремнезема в ампуле. Однако наши измерения показали, что массы кремнезема в ампулах до- и после опытов равны. Лишь в одном опыте в серии В была разгерметизация ампулы, которая четко фиксировалась по изменению ее массы (этот опыт был забракован).

Закалочный эффект может проявляться в осаждении кремнезема из раствора при закалке вследствие уменьшения растворимости кварца с понижением температуры. Наши вычисления с использованием уравнения скорости осаждения кварца [Rimstidt and Barnes, 1980] показали, что для заметного понижения концентрации растворенного кремнезема при закалке (>5 отн. %, т.е. больше погрешности анализов) отношение S/M (S – площадь поверхности минерала, M – масса воды) должно быть больше 10^7 м²/кг. В наших же опытах это отношение заведомо ниже 500 м²/кг.

Простая перекристаллизация в условиях температурного градиента протекает путем растворения кварца в горячей зоне и осаждения его в холодной зоне. При небольшой разности температур между зонами (как у нас) различия растворимости кварца в этих зонах небольшие (в пределах погрешности анализов). В наших опытах наблюдалась совершенно другая картина – вторичный кварц осаждался в более горячей зоне, а концентрация растворенного кремнезема понижалась в сотни раз.

Образование нового минерала с низкой растворимостью также невозможно, т.к. все вторичные твердые фазы хорошо известны и надежно диагностированы с помощью рентгенографии, ИКС, Рамановской спектроскопии [Алексеев и др., 2006; 2007; Алексеев и Медведева, 2009]. Это стабильный кварц и метастабильный опал (с более высокой растворимостью). Признаков присутствия других минералов не обнаружено. Вторичный кварц из опыта с низкой концентрацией растворенного кремнезема (0.027 ммоль/кг) повторно растворялся непродолжительное время (1 неделя) и давал высокую концентрацию SiO₂ (4.7 ммоль/кг) [Алексеев и Медведева, 2009]. Отсюда следует, что низкая концентрация SiO₂ в присутствии вторичного кварца объясняется не его низкой растворимостью, а тем, что он находится над водой. Уменьшение растворимости в порах малого размера оценивалось экспериментально с использованием уравнения Оствальда-Фрейндлиха [Mizele et al., 1985]. В порах с минимальным радиусом 10 нм растворимость аморфного кремнезема составляла 54 % от обычной. Этот эффект проявлялся в атмосфере с влажностью <100 %. В наших опытах другие условия: 1) концентрация растворенного кремнезема значительно ниже растворимости кварца (в сотни раз), 2) влажность 100 %, 3) пористым может быть только опал, но не кристаллы кварца, которые единственные присутствуют на последней стадии.

Преимущественное испарение на краю мениска может оказаться реальной причиной, объясняющей наши экспериментальные данные. В протяженном мениске, который является объектом интенсивных исследований в последнее время [DasGupta et al., 1993; Kim and Wayner, 1996; Panchamgam et al., 2008; Sefiane and Ward, 2007], выделяют 3 области: 1) адсорбционная пленка, 2) переходная область (от контактной линии до толщины ~100 нм) и 3) объемный мениск. В этих исследованиях измеряют профиль толщины мениска, а затем используют его в модели Кельвина-Клапейрона для получения профилей температуры, давления, потоков тепла и испарения, скорости течения жидкости. При этом учитываются капиллярные силы, расклинивающее давление и давление Марангони. В результате установлено, что к переходной области мениска приурочен максимум потока испарения, который усиливается, если температура стенки в области адсорбционной пленки выше, чем в области объемного мениска [DasGupta et al., 1993], т.е. как у нас в нижних автоклавах. Преимущественное испарение в переходной области приводит к локальному понижению температуры, что вызывает локальное увеличение поверхностного натяжения [Panchamgam et al., 2008]. В результате возникает постоянный градиент поверхностного натяжения (давление Марангони), который формирует устойчивый поток жидкости из объемного мениска к переходной области. В нижних автоклавах температура возрастает снизу вверх, что усиливает этот процесс до такой степени, что скорость потока жидкости к краю мениска превышает скорость диффузии растворенного кремнезема в обратном направлении. В результате испарение воды на краю мениска приводит к осаждению кремнезема даже в случае, когда вода в основном объеме ненасыщенна относительно кварца. Фактически здесь происходит превращение равновесной системы в

неравновесную под действием поверхностных сил, вызванных небольшим температурным градиентом. Детальная и надежная проверка изложенной гипотезы сопряжена со значительными трудностями, т.к. требует разработки методов измерения при высоких температурах толщины мениска и расклинивающего давления полярных жидкостей. После этого нужно выполнить расчеты [Panchamgam et al., 2008], но с добавлением уравнений диффузии и скорости осаждения кремнезема.

Термодиффузия (эффект Соре в жидкости) может обеспечивать дополнительный поток кремнезема вверх за счет градиента температуры. Когда концентрация кремнезема в водяном паре превышает равновесную концентрацию за счет этого потока, происходит осаждение кремнезема на стенки ампул. Этим, в частности, объясняется тот факт, что вторичный кремнезем обнаружен не только на краю мениска, но и вверху ампул. Термодиффузия является одним из методов разделения изотопов. Если результаты наших опытов объясняются термодиффузией, то должно происходить фракционирование стабильных изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si между водой и вторичным кремнеземом. Это можно проверить с помощью изотопных анализов кремнезема в закалочных растворах.

Заключение. Экспериментально установлено, что при температурном градиенте $0.25^\circ/\text{см}$ (температура повышается снизу вверх) равновесная система кварц-вода при 300°C превращается в неравновесную. Это выражается в переотложении кварца со дна ампул на их стенки выше мениска и в понижении концентрации растворенного кремнезема от 10 до 0.03 ммоль/кг. Результаты экспериментов не могут объясняться нарушением герметичности ампул, закалочным эффектом, простой перекристаллизацией, образованием нового минерала с низкой растворимостью или уменьшением растворимости в порах малого размера. Предложены две гипотезы, объясняющие необычное поведение кремнезема в опытах: 1) преимущественное испарение на краю мениска и 2) термодиффузия. В обеих гипотезах кварц может быть заменен на другой минерал с сохранением тех же следствий. Поэтому описанное явление может иметь общее значение, т.к. оно, по-видимому, способно проявляться в экспериментальных, технологических и природных водных системах разного состава.

Литература

Алексеев, В. А., Л. С. Медведева (2009), Нарушение равновесия в системе кварц-вода-пар, *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, № 1 (27). URL: <http://onznews.wdcb.ru/publications/asempg/hydroterm-3.pdf>

Алексеев, В. А., Л. С. Медведева, Н.П. Старшинова (2006), Осаждение кремнезема из раствора, недосыщенного относительно кварца, *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, № 1 (24). URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/mineral-10.pdf

Алексеев, В. А., Л. С. Медведева, Н.П. Старшинова (2007), Неустойчивость кварца в воде при $300\text{--}400^\circ\text{C}$, *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, № 1 (25). URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/hydroterm-2.pdf

Алексеев, В. А., Л. С. Медведева, Л. Н. Кочнова, О. А. Тютюнник (2010), Механизмы осаждения кремнезема из гидротермальных растворов. Влияние испарения раствора и затравок кварца, *Геохимия*, № 2. сс. 192-196.

DasGupta, S., J. A. Schonberg, P. S. Jr. Wayner (1993), Investigation of an evaporating extended meniscus based on the augmented Young–Laplace equation, *J. Heat Transfer.*, V. 115, № 1, pp. 201-208.

Dove, P. M. (1995), Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments, *Rev. Mineral.*, V. 31. pp. 235-290.

Kim, I. Y., P. C. Jr. Wayner (1996), Shape of an evaporating completely wetting extended meniscus, *J. Thermophysics Heat Transfer*, V. 10, № 2, pp. 320-325.

Mizele, J., J. L. Dandurand, J. Schott (1985), Determination of the surface energy of amorphous silica from solubility measurements in micropores, *Surface Sci.*, V. 162, № 1-3, pp. 830-837.

Panchamgam, S. S., A. Chatterjee, J. L. Plawsky, P. C. Jr. Wayner (2008), Comprehensive experimental and theoretical study of fluid flow and heat transfer in a microscopic evaporating meniscus in a miniature heat exchanger, *Int. J. Heat Mass Transfer*, V. 51, № 21-22, pp. 5368-5379.

Rimstidt, J. D., H. L. Barnes (1980), The kinetics of silica–water reactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V. 44, № 11, pp. 1683-1699.

Sefiane, K., C. A. Ward (2007), Recent advances on thermocapillary flows and interfacial conditions during the evaporation of liquids, *Adv. Colloid Interface Sci.*, V. 134/135, pp. 201-223.

