

高温高压下流体中电解质活度系数的确定

苏根利, 谢鸿森, 李和平, 郭捷, 丁东业

(中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 高温高压下流体中电解质的活度系数在地球化学领域有着广泛的应用。本文实验测量了 100~500℃、0.11~12GPa 下 0.01 mol/L KCl 溶液的电导率, 并利用 Hückel 方程由实验确定的摩尔电导和极限摩尔电导计算出了 KCl 的平均摩尔活度系数。平均摩尔活度系数随温度升高而减小, 随压力升高而增大, 而在高温高压下随温度压力的升高几乎保持恒定。

关键词: 0.01 mol/L KCl 溶液; 电导率; 平均摩尔活度系数

中图分类号: P599 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2000)01-0025-05

高温高压下水流体中电解质, 尤其是碱和碱土元素卤化物的活度系数在许多地球化学应用中是很重要的, 例如高温高压下矿物-流体反应平衡常数的计算、流体中过渡金属卤化物稳定常数的计算都需要活度系数。活度系数在揭示地球内部流体的物理化学性质、流体中发生的各种物理化学过程以及热液矿床的成因等方面有很大意义。Wood 等^[1]利用静态蒸汽压方法测量了 200~350℃ 下 NaCl、KCl、CaCl₂ 的平均摩尔化学计量活度系数。本文测量了 100~500℃、100~1200 MPa 下 0.01 mol KCl 溶液的电导率, 并结合 Hückel 方程^[2,3] 计算出了 KCl 的平均摩尔活度系数。KCl 是变质流体和成矿流体中的一个主要组分, 确定其活度系数对研究它参与的矿物-流体反应有重要意义。

1 实验

实验所用的溶液是由 KCl 的分析纯化学试剂(99.5%)和去离子水配制而成的, 浓度为 0.01 mol。去离子水是蒸馏水经过阴阳离子交换树脂后再蒸馏两次获得, 其比电导在 25℃、0.1 MPa 时为 $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。配制成的 0.01 mol KCl 溶液在 25℃、0.1 MPa 时比电导为 $1.47 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 与标准值 $1.4 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[4] 相比, 偏差为 5%。

实验是在 YJ-3000 t 压力机上的紧装式六面顶装置上完成的, 电导测量的样品组装图同徐有生等

所示^[5]相似。样品管为聚四氟乙烯, 内径 4.5 mm, 长 0.5 mm, 有导线从两端电极引出, 接到 ZLR-5 型电感电容电阻测量仪上。传压介质为叶蜡石, 加热器为不锈钢片, 采用 NiCr-NiAl 热电偶测温; 其焊接点离样品约 2mm, 温度测量误差为 $\pm 5^\circ\text{C}$ 。电导池的确定方法如徐有生等^[5]、郑海飞等^[6]所描述。在实验过程中, 每个温度压力点在 12 Hz-100 kHz 之间测量了 50 个频率下的阻抗, 最后利用复数阻抗平面分析法^[7]求得 KCl 溶液的电导率。

2 原理和计算方法

溶液中电解质的平均摩尔活度系数($\bar{\gamma}_{\pm}$)可以表示为^[2]:

$$\log \bar{\gamma} = \frac{A_{\gamma} |Z_{\text{K}^+} Z_{\text{Cl}^-}| \bar{I}^{1/2}}{1 + a B_{\gamma} \bar{I}^{1/2}} + \Gamma_{\gamma} + b_{\gamma} \bar{I}^{1/2} \quad (1)$$

其中 Z_{K^+} 、 Z_{Cl^-} 分别为 K^+ 、 Cl^- 的电荷, b_{γ} 和 a 分别代表方程的扩展项参数和离子大小参数, 在计算中取 a 为 0.4 nm ^[8]。 A_{γ} 和 B_{γ} 是 Debye-Hückel 系数, 定义为

$$A_{\gamma} = \frac{1.8284 \times 10^6 \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (2)$$

$$B_{\gamma} = \frac{50.291 \times 10^8 \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (3)$$

式中 ρ 、 ϵ 分别是 H_2O 的密度和介电常数, T 是温度(K)。 Γ_{γ} 是质量摩尔浓度转换因子的摩尔分数, 由下式给出:

收稿日期: 本文 1999-4-12 收到, 9-27 改回
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49603049, 49625304, 95-预-39)
第一作者简介: 苏根利(1969—), 男, 助理研究员, 深部地球物质科学

$$\Gamma_\gamma = -\log(1 + 0.018\ 015\ 3\ m^*) \quad (4)$$

m^* 指溶液中所有溶质的质量摩尔浓度的总和。 b_γ 可由下式求出^[9]:

$$b_\gamma = 15.198/(RT) \quad (5)$$

其中 R 是气体常数 ($1.9872\ \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。有效离子强度 \bar{I} 可表示为^[10]:

$$\bar{I} = (\Delta I)/\Lambda_e \quad (6)$$

式中 Λ 是由实验测量得到的 KCl 的摩尔电导率。 I 是化学计量离子强度,对于 1-1 的强电解质, I 等于其质量摩尔浓度 m 。 Λ_e 是具相同有效离子强度 (\bar{I}) 的溶液中完全电离的电解质的摩尔电导,它可以根据电解质的极限摩尔电导 (Λ_0) 利用 Shedlovsky 方程计算出来^[11]:

$$\Lambda_e = \Lambda_0 - (\Lambda_e/\Lambda_0)(A_\Lambda\Lambda_0 + B_\Lambda)\bar{I}^{1/2} \quad (7)$$

参数 A_Λ 、 B_Λ 可根据下列公式求出:

$$A_\Lambda = 8.2053 \times 10^5 \rho^{1/2} / (\epsilon T)^{3/2} \quad (8)$$

$$B_\Lambda = 82.48 \rho^{1/2} / \eta (\epsilon T)^{1/2} \quad (9)$$

其中 η 是 H₂O 的泊松粘度。在本实验中 Λ_0 可根据 Debye-Hückel-Onsager 方程利用实验测量的摩尔电导外推到无限稀释情形下来获得^[12]:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (A\Lambda_0 + B)\bar{I}^{1/2} \quad (10)$$

A 和 B 由下列方程计算得到:

$$A = 8.2053 \times 10^5 (\epsilon T)^{3/2} \quad (11)$$

$$B = 82.48 / \eta (\epsilon T)^{1/2} \quad (12)$$

本文 H₂O 的密度取自 Burnham 等^[13] 和 Holland 等^[14]、介电常数采用 Fernández 等^[15]、粘度采用 Watson 等^[16] 的数据。

3 实验结果

3.1 KCl 的摩尔电导率和极限摩尔电导率

图 1 给出了实验测量的 100 ~ 500℃、100 ~ 1200 MPa 条件下 0.01 mol KCl 溶液的比电导率 (σ) 随温度、压力变化的情形。在等压下 σ 最初随温度升高而升高,在 300 ~ 400℃ 之间达到最大值后,又随温度升高而减小,这可以从温度、压力对溶液密度、介电常数及粘度的影响得到解释^[17,18]。由 $\Lambda = 1000\ \sigma/\rho$ 来求得摩尔电导率 (Λ),图 2 给出了求得的摩尔电导率在等温下随溶液密度的变化。从图 2 可以看出,摩尔电导率在等温下与密度有线形关系,不同温度下这些直线的斜率大体一致。随温度升高,由于离子活动性增强,摩尔电导变大;在较高的温度时,摩尔电导率几乎与温度无关。图 3 给出了由方程 (10)、(11)、(12) 计算的 KCl 的极限摩尔电导率在等温下随溶液密度的变化,可以看出极限摩尔电导率与摩尔电导随温度、密度变化的情形基本相同。

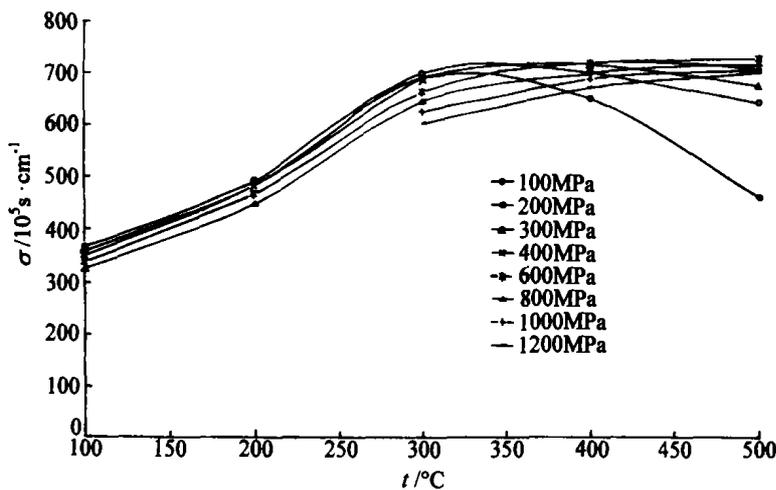


图 1 等压下 0.01 mol KCl 溶液的比电导率 (σ) 随温度的变化

Fig.1 Specific electrical conductivities of 0.01mol/L KCl aqueous solutions vary with temperature at constant pressure

3.2 KCl 的平均摩尔活度系数

表 1 列出了利用方程 (1) ~ (9) 计算出的溶液中 KCl 的平均摩尔活度系数 ($\bar{\gamma}_\pm$) 数据,并表示在图 4 中。活度系数随温度升高而减小,随压力升高而增

大。在较高的压力下 (> 900 MPa), 离子的活度系数几乎和温度无关,并且随压力升高也趋于恒定。活度系数反映了溶液内部离子-离子、离子-溶剂相互作用的强度。当温度升高,水的介电常数降低,

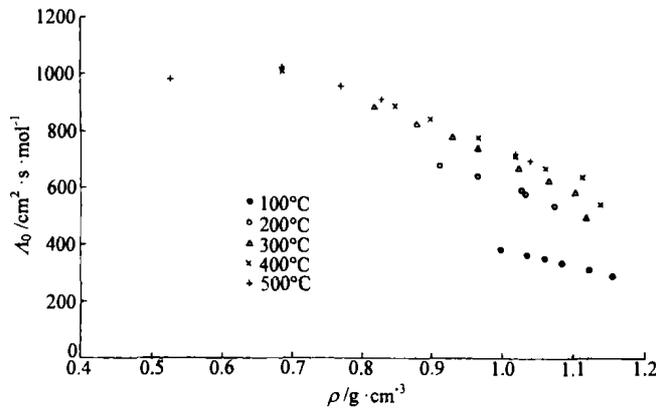


图2 等温下 0.01 mol KCl 溶液的摩尔电导率(Λ)随密度的变化

Fig. 2 Molar electrical conductivities of 0.01 mol/L KCl aqueous solutions vary with density at constant temperature

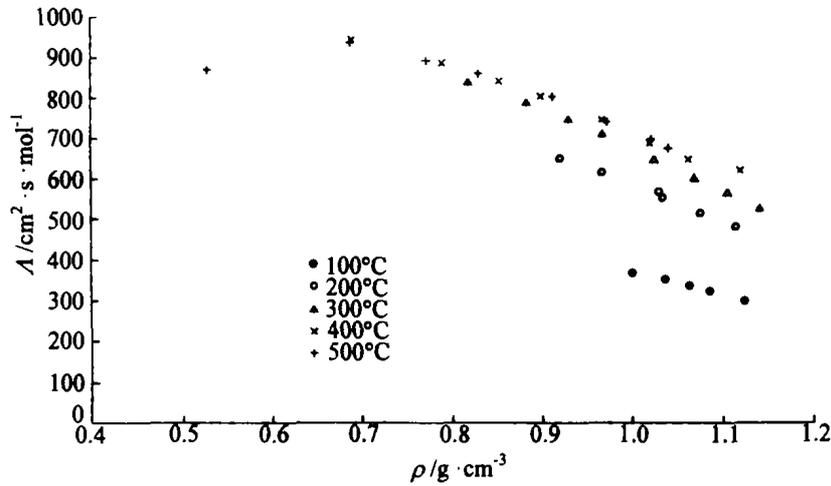


图3 等温下 KCl 的极限摩尔电导率(Λ₀)随密度的变化

Fig. 3 Limiting molar electrical conductivities of KCl aqueous solutions vary with density at constant temperature

表1 100~500°C、100~1200 MPa 下 0.01 mol KCl 溶液中 KCl 的平均摩尔活度系数

Table 1 Mean molar activity coefficients of KCl in 0.01 mol/L KCl aqueous solutions at temperatures 100~500°C and pressures 100~1200 MPa

p/MPa	$\bar{\gamma}_{\pm}$				
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
100	0.8782	0.8470	0.8066	0.7646	0.6771
200	0.8827	0.8580	0.8282	0.7810	0.7096
300	0.8868	0.8630	0.8398	0.7992	0.7502
400	0.8901	0.8699	0.8475	0.8169	0.7845
600	0.8969	0.8813	0.8651	0.8467	0.8350
800	0.9035	0.8924	0.8808	0.8697	0.8689
1000			0.8938	0.8875	0.8927
1200			0.9045	0.9000	0.9109

溶液中离子-离子静电相互作用增强(库仑定律),而

离子-水之间的相互作用减弱,从而导致了离子活度系数的减小。相反,当压力增加时,水的介电常数升高,溶液中离子-离子之间的相互作用减弱,离子-水之间的相互作用增强,这时就造成了离子活度系数的升高。

4 讨论

本文上面所叙述的方法可用来确定流体中离子在高温高压下的活度系数。活度系数可用来确定矿物-流体反应的平衡常数,成矿流体中金属络合物的稳定常数,解释矿物溶解度数据,为认识流体内部发生的物理化学过程,以及岩石和矿床成因的研究提供了一个必要的参数。例如,根据本文的研究可以

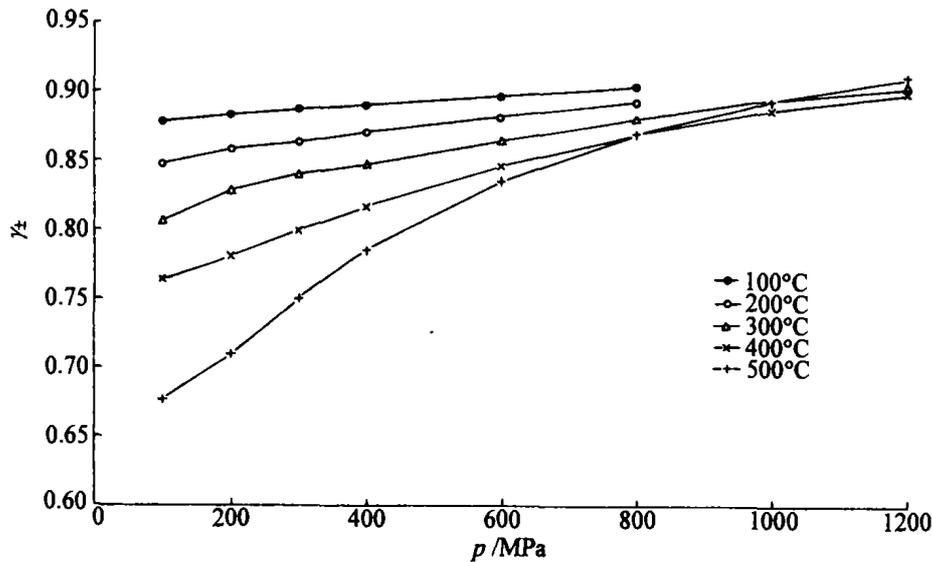


图4 0.01mol/L KCl 溶液中 KCl 的平均摩尔活度系数随压力的变化

Fig.4 Mean molar activity coefficients of KCl in 0.01 mol/L KCl aqueous solutions vary with pressure at constant temperature

定性地说电解质和矿物在流体中的溶解度行为。在较高的温度和较低的压力下, KCl 的活度系数较小, 这时溶液中离子-离子相互作用较强, 离子间的静电相互作用可以使离子发生缔合, 形成中性的离子对 KCl^0 , 从而表明在这个条件下(高温低压)离子型化合物在水流体中是不易溶解的。而在高温高压下, KCl 的活度系数较大, 且随温度、压力的变化几乎保持恒定, 溶液中离子间的相互作用较弱, 表明离子型化合物在这个条件下有较高的溶解度。总之, 活度系数随温度、压力的变化规律表明, 在高温高压下岩石和矿物中的金属元素能轻易进入流体中, 而在温度变化不大时, 压力的突然降低就会导致金属矿物大量从流体中沉淀下来。虽然活度系数有着广泛的应用。但高温高压下离子活度系数的研究仍进行的较少, 今后有必要加强这方面的工作。

参考文献:

- [1] Wood S A, Crear D A, Brantley S L, *et al*. Mean molal stoichiometric activity coefficients of alkali halides and related electrolytes in hydrothermal solutions[J]. *Am. J. Sci.*, 1984, 284: 668 - 705.
- [2] Helgeson H C, Kirkham D H, Flowers G C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and relative partial molal properties to 600°C and 5kb[J]. *Am. J. Sci.*, 1981, 281: 1249 - 1316.
- [3] Atkins P W. *Physical Chemistry*, 1990, 4th edn. Oxford University Press.
- [4] L. I. 安特罗波夫. 理论电化学[M]. 吴中达, 朱耀武译. 北京: 高等教育出版社, 1981.
- [5] 徐有生, 谢鸿森, 郭捷, 等. 0.4 ~ 5.0 GPa 和室温 ~ 500°C 下 NaCl 溶液的电导率[J]. *中国科学(D 辑)*, 1997, 27: 133 - 136.
- [6] 郑海飞, 谢鸿森, 徐有生, 等. 0.21 ~ 4.18 GPa 和 20 ~ 350°C 下 H₂O 的电导率研究[J]. *科学通报*, 1997, 42: 897 - 902.
- [7] 田昭武. 电化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [8] Walther J V. Determination of activity coefficients of neutral species in supercritical H₂O solutions[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 3311 - 3318.
- [9] Porkrovski V A, Helgeson H C. Calculation of the standard partial molar thermodynamic properties of KCl^0 and activity coefficients of aqueous KCl at temperatures and pressures to 1000°C and 5kbar[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 2175 - 2183.
- [10] Oelkers E H, Helgeson H C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Aqueous tracer diffusion coefficients of ions to 1000°C and 5kbar[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, 52: 63 - 85.
- [11] Oelkers E H, Helgeson H C. Calculation of activity coefficients and degrees of formation of neutral ion pairs in supercritical electrolyte solutions[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 1235 - 1251.
- [12] Frantz J D, Marshall W L. Electrical conductances and ionization constants of salts, acids, and bases in supercritical aqueous fluids: I. Hydrochloric acid from 100°C to 700°C and at pressures to 4000bars[J]. *Am. J. Sci.*, 1984, 284: 651 - 667.

- [13] Burnham C W, Holloway J R, Davis N F. The specific volume of water in the Range 1000 to 8900bars, 20 to 900°C [J]. *Am. J. Sci.*, 1969, 267-A:70-95.
- [14] Holland T, Powell R A. Compensated - Redlich - Kwong(CORK) equation for volumes and fugacities of CO₂ and H₂O in the range 1bar to 50kbar and 100 - 1600°C [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1991, 109:265 - 273.
- [15] Fernández D P, Mutev Y, Godwin A R H, *et al.* A database for the static dielectric constant of water and steam [J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1995, 24: 33 - 69.
- [16] Watson J T R, Basu R S, Sengers J V. An improved representative equation for the dynamic viscosity of water substance [J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1980, 9:1255 - 1290.
- [17] Quist A V, Marshall W L. Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800°C and at pressures to 4000 bars [J]. *J. Phys. Chem.*, 1968, 72:684 - 703.
- [18] Sirota A M Shviriaev Y V. The electrical conductivity of water and dilute aqueous solutions on saturation curve [A]. Barnes H. L. *High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions* [C]. NACE-4. Univ. of Survey, England. 1973. 169 - 176.

Determination of Mean Molar Activity Coefficients of Electrolytes In Aqueous Solutions At High Temperature and Pressure

SU Gen-li, XIE Hong-sen, LI He-ping, GUO Jie, DING Dong-ye

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The activity coefficients of electrolytes in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures are important in many geochemical applications. The electrical conductivities of 0.01mol/L KCl solutions were measured at temperatures from 100°C to 500°C and pressures from 0.1 MPa to 1.2 MPa. The activity of KCl were calculated using Hückel equation from the molar conductivities and the limiting molar conductivities determined from the experiments. The activity coefficients increase with pressure and decrease with temperature and are almost constant at elevated temperatures and pressures.

Key words: 0.01mol/L potassium chloride solution; electrical conductivity; mean molar activity coefficients

讣 告

我会第四届、第五届理事会理事,火山及地球内部化学专业委员会副主任陈文寄教授,因病不幸于1999年11月15日在北京逝世,终年57岁。

陈文寄教授为我国地球科学的发展作出了重要贡献。她热心参与学会工作,积极组织开展学术活动,为提高地球化学研究水平无私地奉献了自己的毕生精力。

陈文寄教授英年早逝,让人深感痛心;她的逝世是我国地球化学界的重大损失,是学会工作的重大损失。

我们对陈文寄教授的逝世表示深切的哀悼。

中国矿物岩石地球化学学会

1999年11月15日