

文章编号: 1000-5773(2000)04-0273-07

# 高温高压下 KCl 水溶液中离子示踪扩散系数的确定

苏根利, 谢鸿森, 丁东业, 郭捷, 孙 楷

(中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550002)

**摘要:** 离子的扩散系数是定量模拟地球内部质量扩散作用所需要的一个重要参数。在 100 ~ 500℃、0.1 ~ 1.2GPa 下实验测量了 0.01mol/L KCl 溶液的电导率, 获得了 KCl 的极限摩尔电导率, 并利用 Nernst-Einstein 方程计算出了溶液中 K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 的示踪扩散系数。离子的示踪扩散系数随温度升高而增大, 随压力降低而减小。结合扩散作用地球化学模型可以定量分析离子种类在许多地球化学过程中的扩散质量迁移和热液体系中热液蚀变带的演化, 对高温高压下水岩相互作用的研究具有重要意义。

**关键词:** KCl 溶液; 极限摩尔电导率; 示踪扩散系数

**中图分类号:** O521<sup>+</sup>.21; O645.14 **文献标识码:** A

## 1 引言

流体中的质量扩散是地球内部物质迁移的一个重要方式, 在岩石的蚀变和交代等许多地质过程中起着重要作用。过去的几十年已建立了许多以扩散为主的地球化学过程的定量模型, 在一些情况下这些模型所需要的扩散系数可以直接测量得到, 但这些研究大多是在 25℃、0.1MPa 以及较小的浓度范围内进行的。在高温高压下我们可以实验测得离子和电解质的极限摩尔电导率, 利用它们可以计算高温高压下离子和电解质的示踪扩散系数。离子的示踪扩散系数( $D_i^0$ )与离子扩散系数( $D_i$ )之间的关系与溶液的组成和种类有关。Wendt<sup>[1]</sup>、Miller<sup>[2]</sup>、Robinson 和 Stokes<sup>[3]</sup>、Lasaga<sup>[4]</sup>与 Graf 等<sup>[5]</sup>描述了由  $D_i^0$  来计算  $D_i$  的方法。Oelkers 和 Helgeson<sup>[6]</sup>、谭凯旋等<sup>[7]</sup>利用溶液种类和电解质的极限摩尔电导率与其标准偏摩尔熵之间的关系, 计算了 1000℃、0.5GPa 下溶液离子的示踪扩散系数。本研究测量了 100 ~ 500℃、0.1 ~ 1.2GPa 下 KCl 溶液的电导, 并由此计算出了 K<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的示踪扩散系数。KCl 是参与变质和成矿过程的热液中的一个主要组分, 研究高温高压下它在流体中的扩散系数对认识下地壳、乃至地幔背景中元素的迁移能力、岩石的交代作用等具有重要意义。

## 2 原理

离子的极限摩尔电导率与其示踪扩散系数之间的关系由 Nernst-Einstein 方程来表示<sup>[8]</sup>

$$D_i^0 = \frac{4.184RT\Lambda_i^0}{|Z_i|F^2} \quad (1)$$

收稿日期: 2000-03-27; 修回日期: 2000-06-12

作者简介: 苏根利(1969—), 男, 助理研究员。

式中:  $D_i^0$  和  $\Lambda_i^0$  分别代表溶液中第  $i$  种离子的示踪扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和极限摩尔电导率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  是气体常数 ( $8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  指温度 (K),  $|Z_i|$  代表第  $i$  种离子的电荷绝对值,  $F$  是法拉第常数 ( $96485 \text{C/mol}$ )。  $\Lambda_i^0$  又可表示为<sup>[3]</sup>

$$\Lambda_i^0 = 10^7 \frac{F |Z_i| e}{6\pi \eta r_{s,i}} \quad (2)$$

式中:  $\eta$  代表溶液的泊松粘度,  $e$  是电子电荷 ( $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ ),  $r_{s,i}$  指离子的 Stoke 厘米半径。稀薄 KCl 溶液中  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的极限摩尔电导率可以表示为

$$\Lambda_{\text{K}^+}^0 = t_+^0 \Lambda_{\text{KCl}}^0 = 10^7 \frac{Fe}{6\pi \eta r_{s,\text{K}^+}}$$

$$\Lambda_{\text{Cl}^-}^0 = t_-^0 \Lambda_{\text{KCl}}^0 = 10^7 \frac{Fe}{6\pi \eta r_{s,\text{Cl}^-}}$$

式中:  $\Lambda_{\text{K}^+}^0$  和  $\Lambda_{\text{Cl}^-}^0$  分别为  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的极限摩尔电导率,  $t_+^0$  和  $t_-^0$  分别为  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子的极限迁移数 ( $t_+^0 + t_-^0 = 1$ ),  $\Lambda_{\text{KCl}}^0$  为 KCl 的极限摩尔电导率。由(3)式可以推导出  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的极限迁移数为

$$t_+^0 = \frac{r_{s,\text{Cl}^-}}{r_{s,\text{K}^+} + r_{s,\text{Cl}^-}} \quad (4)$$

$$t_-^0 = \frac{r_{s,\text{K}^+}}{r_{s,\text{K}^+} + r_{s,\text{Cl}^-}}$$

$r_{s,i}$  可由下式计算<sup>[9]</sup>

$$r_{s,i} = r_i + |Z_i| k_z \quad (5)$$

式中  $r_i$  为离子的晶体半径, 对于阳离子  $k_z = 0.94$ , 对于阴离子  $k_z = 0.00$ 。由(4)、(5)式求得  $t_+^0$  和  $t_-^0$ , 进而由(1)、(3)式计算出  $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的示踪扩散系数  $D_{\text{K}^+}^0$  和  $D_{\text{Cl}^-}^0$ 。

### 3 实验方法

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  $0.01 \text{mol/L}$ 。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, 其电导率在  $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \text{MPa}$  时为  $3 \times 10^{-7} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。配制成的  $0.01 \text{mol/L}$  KCl 溶液在  $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \text{MPa}$  时的电导率为  $1.47 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 与标准值  $1.4 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ <sup>[10]</sup> 相比, 偏差为 5%。

实验是在 YJ-3000t 压力机上的紧装式六面顶装置上完成的, 装置能获得  $10 \text{GPa}$  的静压, 压力的测量和标定方法采用谢鸿森<sup>[11]</sup>描述的方法。电导测量的样品组装图同徐有生等<sup>[12]</sup>采用的相似。样品管为聚四氟乙烯, 内径  $4.5 \text{mm}$ , 长  $0.5 \text{mm}$ , 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。热电偶的焊接点离样品约  $2 \text{mm}$ , 温度测量误差约为  $\pm 5^\circ\text{C}$ 。电导池的确定方法如徐有生等<sup>[12]</sup>、郑海飞等<sup>[13]</sup>所描述。在实验过程中, 每个温度压力点在  $12 \text{Hz} \sim 100 \text{kHz}$  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<sup>[14]</sup>求得了 KCl 溶液的电导率。

## 4 实验结果

### 4.1 摩尔电导率和极限摩尔电导率

实验测得的 KCl 溶液的比电导率 ( $\Lambda$ ) 随温度升高在 300 ~ 500 °C 之间达到最大值, 并且最初随压力升高而增大, 而在高压下变得和压力无关(表 1), 这可以从温度、压力对溶液的密度、介电常数及粘度影响来解释<sup>[15,16]</sup>。由  $\Lambda_m = 1000\Lambda / (c\rho)$  利用 KCl 的比电导率求得摩尔电导率, 其中  $\Lambda_m$ 、 $c$ 、 $\rho$  分别为溶液的摩尔电导率 ( $S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ )、物质的量浓度和密度 ( $g \cdot cm^{-3}$ )。由于溶液很稀薄, 密度可采用纯水的密度, H<sub>2</sub>O 的密度取自 Burnham 等<sup>[17]</sup> 和 Holland 等<sup>[18]</sup> 的数据。随着温度升高和密度降低, 离子的活动性增强, 摩尔电导率也会增大。在高于 400 °C 和密度小于  $0.75 g \cdot cm^{-3}$  时, 随温度升高和密度降低摩尔电导率反而减小, 反映溶液中 KCl 的缔合作用增强(图 1)<sup>[19]</sup>。

表 1 实验测得的 0.01 mol/L KCl 溶液的比电导率 ( $10^5 S \cdot cm^{-1}$ )

Table 1 Specific conductivities of 0.01 mol/L aqueous KCl solutions determined from the experiments

Pressure/(GPa)	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
0.1	373	606	710	659	460
0.2	369	598	703	712	643
0.3	363	590	698	723	689
0.4	356	579	692	730	714
0.6	343	560	671	725	732
0.8	331	541	652	698	721
1.0			637	694	711
1.2			611	694	704

利用 Debye-Hückel-Onsager 方程, 把溶液的摩尔电导率外推到无限稀释情形下获得极限摩尔电导率 ( $\Lambda_{KCl}^0$ )

$$\Lambda_m = \Lambda_{KCl}^0 - (A\Lambda_{KCl}^0 + B)I^{1/2} \quad (6)$$

式中:  $I$  是离子强度,  $A$  和  $B$  是由 H<sub>2</sub>O 的介电常数 ( $\epsilon$ )、粘度 ( $\eta$ ) 和绝对温度 ( $T$ ) 计算得到的常数, 对于 1:1 电解质, 有

$$A = 8.205 \times 10^5 / (\epsilon T)^{3/2} \quad (7)$$

$$B = 82.48 / \eta (\epsilon T)^{1/2} \quad (8)$$

H<sub>2</sub>O 的介电常数采用 Fernández 等<sup>[20]</sup> 的数据, 粘度采用 Watson 等<sup>[21]</sup> 的数据。图 2 描述了由上述方程得到的极限摩尔电导率随密度的变化。从图 2 可以看出, 在高温高压下极限摩尔电导率是密度的线型函数, 在不同的温度下, 这些直线的斜率近似相等, 而且在 400 °C 之上在固定密度下极限摩尔电导率明显与温度无关, 这与 NaCl、HCl 的极限摩尔电导率相同<sup>[19]</sup>。

### 4.2 离子的扩散系数

图 3、图 4 给出了利用  $\Lambda_{K^+}^0$  和  $\Lambda_{Cl^-}^0$  由 Nernst-Einstein 方程(方程 1) 计算出的离子的示踪扩散系数随温度压力的变化关系, 数据由表 2 给出。K<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> 的扩散系数随压力升高而变小, 随温度升高而变大。由图 3、图 4 可以看出, 在较低的温度(约 200 °C)下, 随压力升高, 离子的示踪扩散系数仅有微小的降低; 而在较高温度下, 随压力升高, 离子的示踪扩散系数的减小则较

为明显。另一方面,由表2中的数据可以看出,扩散系数随温度的变化要远远大于随压力的变化。例如在100MPa时从100℃到500℃,离子的示踪扩散系数增加了6倍;而在100℃时,从0.1GPa到0.8GPa离子的示踪扩散系数仅减小了20%~30%。

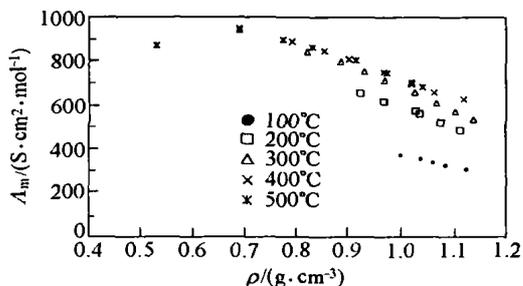


图1 等温下0.01mol/L KCl溶液的摩尔电导率随密度的变化

Fig.1 Molar electrical conductivities of 0.01 mol/L aqueous KCl solution versus density at different constant temperature

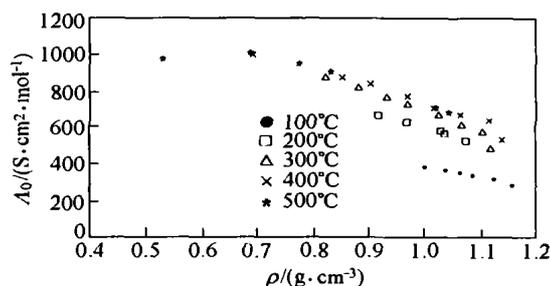


图2 等温下KCl的极限摩尔电导率随密度的变化

Fig.2 Limited molar electrical conductivities of 0.01 mol/L aqueous KCl solution versus density at different constant temperature

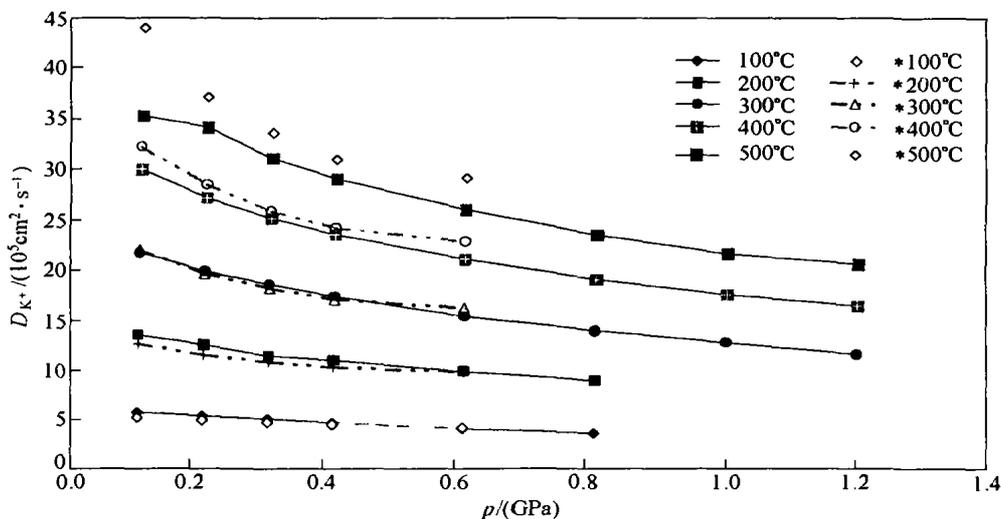


图3 等温下K<sup>+</sup>示踪扩散系数随压力的变化

(图例中的\*和虚线代表Oelkers和Helgenson<sup>[6]</sup>的理论计算值)

Fig.3 K<sup>+</sup> tracer diffusion coefficients as a function with pressures at different constant temperature (\* in the legend and dash lines represent theoretical values calculated by Oelkers and Helgenson<sup>[6]</sup>)

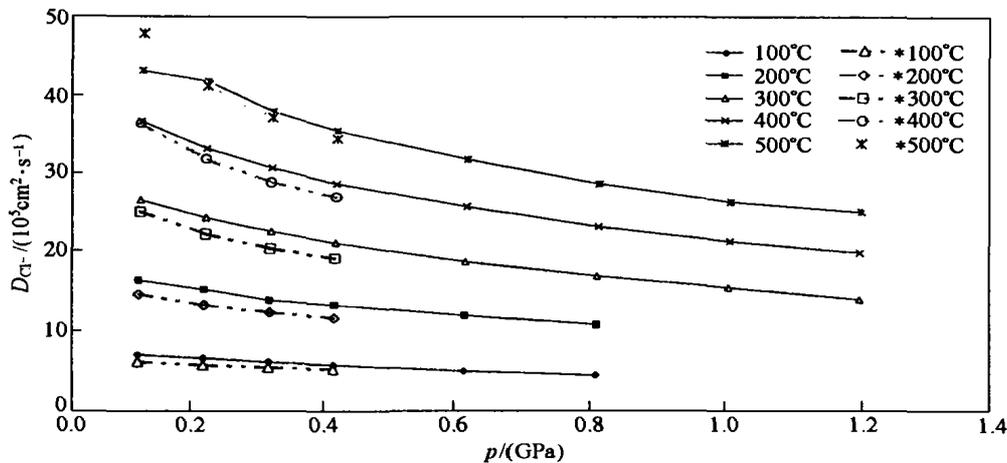


图 4 等温下  $\text{Cl}^-$  的扩散系数  $D_{\text{Cl}}^0$  随压力的变化

(图例中的 \* 和虚线代表 Oelkers 和 Helgenson<sup>[6]</sup> 的理论计算值)

Fig. 4  $\text{Cl}^-$  tracer diffusion coefficients as a function with pressures at different constant temperature

(\* in the legend and dash lines represent theoretical values calculated by Oelkers and Helgenson<sup>[6]</sup>)

表 2 100 ~ 500°C、0.1 ~ 1.2GPa 下  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的示踪扩散系数

Table 2 Tracer diffusion coefficients of  $\text{K}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions in the temperature range of 100 ~ 500°C and the pressure range of 0.1 ~ 1.2GPa

Pressure /(GPa)	$D_{\text{K}^+}^0 / (10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$					$D_{\text{Cl}^-}^0 / (10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$				
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
0.1	5.9484	13.578	21.839	30.048	35.312	7.2703	16.595	26.692	36.726	43.160
0.2	5.6497	12.700	20.088	27.289	34.295	6.9052	15.522	24.552	33.353	41.917
0.3	5.4016	11.696	18.786	25.379	31.324	6.6020	14.295	22.961	31.019	38.285
0.4	5.1692	11.349	17.713	23.850	29.389	6.3179	13.871	21.649	29.150	35.920
0.6	4.7804	10.459	15.977	21.685	26.581	5.8427	12.784	19.528	26.503	32.487
0.8	4.4630	9.6776	14.712	19.775	24.216	5.4548	11.828	17.981	24.170	29.597
1.0			13.678	18.448	22.511			16.717	22.547	27.514
1.2			12.680	17.488	21.695			15.498	21.374	26.516

### 5 讨论及结论

目前在高温高压条件下流体中离子扩散系数的实验测量还很缺乏,因此还不能进行实验数据的对比,我们将实验获得的数据与 Oelkers 和 Helgenson<sup>[6]</sup> 利用溶液种类和电解质的极限摩尔电导率与其标准偏摩尔熵之间的关系理论,计算出的 1000°C、500MPa 下的溶液离子的示踪扩散系数进行了对比(图 3、图 4)。由图 3、图 4 可以看出本实验所获得的离子的示踪扩散系数与理论计算得到的离子的示踪扩散系数非常接近,二者相差在 5% 以内,说明利用本文的方法所获得的离子的示踪扩散系数是可信的。采用此实验方法可以确定地球内部很大温度压力范围内绝大多数电解质流体中离子的示踪扩散系数,并可进一步获得离子的扩散系数。

本实验获得的离子示踪扩散系数是在流体组成相对简单和稀薄的条件下取得的,要获得高浓度、多组分电解质流体体系中离子的示踪扩散系数还应把其它不能忽略的因素考虑进去,包括库仑相互作用、粘度变化、热力学的不均一性、均一与不均一平衡、电泳和松弛效应,以及参考系等。另外,在计算过程中采用了粘度和离子半径参数,要获得更高温度压力下的离子的示踪扩散系数,还依赖于这两个参数在高温高压下的精确测定。

扩散作用控制着岩石的热液蚀变,把扩散地球化学作用模型和示踪扩散系数相结合可以定量分析和讨论热液蚀变带的演化、水岩反应的动力学以及元素在岩石(矿物)与流体间的分配等问题。虽然如此,对高温高压下离子示踪扩散系数的研究仍相当缺乏,因此要了解地球内部物质的迁移等过程,离子的扩散系数仍是需要研究的问题之一。

### 参考文献:

- [1] Wendt R P. The Estimation of Diffusion Coefficients for Ternary System of Strong and Weak Electrolytes [J]. *J Phys Chem*, 1965, 69: 1227-1237.
- [2] Miller D G. Application of Irreversible Thermodynamics to Electrolyte Solutions: II. Ionic Coefficients  $t_{ij}$  for Isothermal Vector Transport Processes in Ternary System [J]. *J Phys Chem*, 1967, 71: 612-632.
- [3] Robinson R A, Stokers R H. *Electrolyte Solutions*. 2nd ed [M]. Berlin: Butterworths, 1968. 559.
- [4] Lasaga A C. The Treatment of Multi-Component Diffusion and Ion Paris in Diagenetic Fluxes [J]. *Am J Sci*, 1979, 279: 324-346.
- [5] Graf D L, Anderson D E, Woodhouse J B. Ionic Diffusion in Naturally-Occuring Aqueous Solution: Transition-State Models that Use Either Empirical Expressions or Statistically-Derived Relationships to Predict Mutual Diffusion Coefficient in the Concentrated-Solution Region of 8 Binary Systems [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 1985-1998.
- [6] Oelkers E H, Helgenson 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.
- [7] 谭凯旋, 张哲儒, 王中刚. 热液流体中的离子扩散作用: I. 示踪扩散系数的理论计算 [J]. *矿物学报*, 1995, 2: 123-131.
- [8] Atkins P W. *Physical Chemistry*. 4th ed [M]. Oxford: Oxford University Press, 1990.
- [9] Helgenson H C, Kirkham D H. Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures: III. Equation of State for Aqueous Species at Infinite Dilution [J]. *Am J Sci*, 1976, 276: 97-240.
- [10] 安特罗波夫 L I. 理论电化学 [M]. 吴中达, 朱耀武译. 北京: 高等教育出版社, 1981.
- [11] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [12] 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, 2: 133-136.
- [13] 郑海飞, 谢鸿森, 徐有生, 等. 0.21 ~ 4.18 GPa 和 20 ~ 350°C 下 H<sub>2</sub>O 的电导率研究 [J]. *科学通报*, 1997, 9: 897-902.
- [14] 田昭武. 电化学研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [15] Quist A V, Marshall W L. Electrical Conductances of Aqueous Sodium Chloride Solutions from 0 to 800°C and at Pressures to 4000bars [J]. *J Phys Chem*, 1968, 72(2): 684-703.

- [16] 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]. London: Univ of Surrey, 1973. 169-176.
- [17] Burnham C W, Holloway J R, Davis N F. The Specific Volume of Water in the Range 1000 to 8900bars, 20°C to 900°C [J]. Am J Sci, 1969, 267-A: 70-95.
- [18] Holland T, Powell R. A Compensated-Redlich-Kwong (CORK) Equation for Volumes and Fugacities of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in the Range 1bar to 50kbar and 100-1600°C [J]. Contrib Mineral Petrol, 1991, 109: 265-273.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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, 4: 1255-1290.

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS OF IONS IN AQUEOUS FLUIDS AT ELEVATED TEMPERATURES AND PRESSURES

SU Gen-li, XIE Hong-sen, DING Dong-ye, GUO Jie, SUN Qiang

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

**Abstract:** Diffusion coefficients of ions in aqueous fluids are used to predict mass transfer in many geochemical processes quantitatively. The limited molar conductivities of dilute aqueous potassium chloride solutions were determined by electrical conductance measurements from 100 to 500°C and pressure up to 1200MPa. Tracer diffusion coefficients were calculated from the limited molar conductivities of ions using Nernst-Einstein equation. The tracer diffusion coefficients increase with temperature and decrease slightly with increasing pressure.

**Key words:** potassium chloride solution; electrical conductivities; tracer diffusion coefficient