

· 实验矿物岩石地球化学 ·

高温高压下水流体 pH 值测量

苏根利, 李和平, 代立东

中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002

高温高压下水流体 pH 值的精确测量是化学和地球化学领域当前最具挑战性的前沿课题之一。长期以来由于缺少普适可靠的 pH 值测量方法, 一定程度上阻碍了人们对水溶液体系中物理化学过程的研究和认识。通过对高温水流体 pH 值的精确测量, 我们可以提高对水流体中一些基本现象诸如酸碱电离、水解、离子成对、溶解以及其他各种化学反应的认识, 加深对水流体热力学性质的认识, 进而完善溶液理论及热力学数据, 深化对地球内部各种流体如岩浆热液、变质热液、成矿流体、深部卤水及海底热泉等流体性质的了解, 弄清流体参与的各种地质地球化学过程如矿物的溶解和沉淀、热液蚀变、热液成矿等。

我们在 25~700°C、1~5 GPa 温度压力范围内, 利用阻抗谱方法测量了纯 H₂O 以及不同浓度 HCl、KCl、NaCl 电解质溶液的电导率, 并利用电导理论和质量作用定律计算出了 H₂O 与这些溶液的离子积, 获得了这些溶液在高温高压下的 pH 值以及 pH 值随温度压力的变化规律。

通过对纯 H₂O 和溶液的 pH 值测量, 我们总结出以下的结果: 1) 恒温下随压力升高, 水的 pH 值逐渐减小, 减小的幅度和温度有关, 温度越高减小的幅度越大; 如在 25°C 下从 1 GPa 到 5 GPa pH 值减小了两倍; 而 300°C 时从 1 GPa 到 5 GPa 则减小了 10 倍。HCl 溶液的 pH 值随压力升高变化很小, 但总的趋势是随压力升高 pH 值变小。KCl 流体的 pH 值随压力升高而增大, 这是由于 KOH⁰ 的电离随压力的变化大于 HCl⁰ 造成的, 压力与 pH 成线性关系; 其斜率随温度升高逐渐变小, 即低温下 pH 值随压力的变化大于高温下 pH 值随压力的变化。2)

在等压下, 水的 pH 值在较低的压力下随温度升高开始减小, 在 400°C 之上又逐渐变大, 而在较高的压力下随温度升高 pH 值是一直减小的。pH 值随温度减小的幅度和压力的大小范围有关, 在较低的压力下随温度升高 pH 值减小的幅度较小, 而在高压下减小的幅度很大, 达到 10 倍之多。在 400°C 以上; HCl 溶液的 pH 值随温度压力的升高有比较明显的变化, 特别是在低压下随温度升高 pH 值明显变大, 温度越高 pH 值越大, 在压力较高时 pH 值相对变化较小。在等压下 KCl 流体的 pH 值随温度升高而变小, pH 值随温度接近线性变化, 变化的幅度大于随压力的变化。3) 电解质流体的 pH 值在高温高压下主要受流体中各种缔合反应之间平衡的制约, 实验结果表明在高温低压条件下热液流体是偏碱性的, 而在低温高压的环境下, 热液流体是偏酸性的, 对解释成矿现象有一定的意义。在 500°C、3 GPa 下时 H₂O 的 pH 值仅为 0.2, 代表了水中的 H⁺ 浓度为 $10^{-0.2} \approx 0.63$, 说明这时 60% 的 H₂O 以上已发生了电离。这种流体与岩石和矿物具有很大的反应能力, 指示水流体在地球内部过程中起着重大的作用。

目前对高温高压超临界流体 pH 值的研究无论是电动势就位测量, 还是热力学计算方法都不很完善。前者主要是由于缺乏可靠的参比电极, 后者建立在常温化学分析和常温 pH 测量基础之上, 两者都难以达到 pH 值的精确测量, 从而限制了 pH 值在高温地球化学领域的应用。因此有必要探索一个新的严格的 pH 值测量和计算方法, 即可以应用在更高的温度压力环境下, 又能够获得精确的高温高压流体 pH 值。