

NaCl-H₂O 体系中 WO₃ 溶解度 超临界现象实验探讨*

龚庆杰^{①②**} 岑 况^① 於崇文^①

(^①中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; ^②中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要 以适量 Na₂WO₄ · 2H₂O, HCl, NaCl 和 H₂O 为原料, 从过饱和的角度对 4.0% NaCl 水溶液中 WO₃ 溶解度的超临界现象进行实验探讨. 压力恒定在 34 MPa, 接近临界压力 31.4 MPa, 温度变化于 250 ~ 550 °C 之间, 在快速淬火高压釜中进行实验. 结果表明在临界区域内, WO₃ 溶解度具有超临界现象, 溶解度对温度、密度的变化反应敏感. 本实验温、压条件与许多钨矿床成矿流体的温、压条件比较接近, 超临界地质流体可能有助于揭示钨矿床的形成机制.

关键词 超临界现象 临界区域 溶解度 钨矿床

早在 100 多年以前, 超临界流体的奇特性质已引起人们的注意. 最早系统地研究超临界流体的是英国科学家 Hannay 和 Hogarth, 他们于 1879 年发现超临界状态的乙醇和四氯化碳可以很好地溶解金属卤化物^[1]. 20 世纪 50 年代以前, 关于超临界流体的研究主要集中在各种超临界流体的性质, 以及它们分别与多达数百种有机物质的溶解平衡等方面. 这个阶段的研究, 积累了大量实验数据和经验. 60 年代以来, 超临界流体的研究转向技术应用. 近年来, 由于稀水溶液在电力工业、海洋学和地质学中的广泛存在以及超临界流体技术在食品工业应用方面的发展, 兴起了对超临界流体理论(超临界流体物理化学和热力学)与技术(萃取、层析和分离)的研究. 目前对超临界水和二氧化碳的研究较为成熟, 主要集中于工业应用方面.

在地质学领域, 对超临界流体的研究越来越受到地质学家的重视^[2-10]. 由于对超临界流体基本性质和行为的认识较好, 目前超临界流体已成为地质流体研究中的热点之一.

1 超临界现象与临界区域

单组分流体在临界状态具有以下 3 个典型特征^[6]: (1) 液相与气相间的性质差异消失, 二者的密度相同, 为均一相态; (2) 压缩系数发散, 表现为等温压缩系数(β)值趋于无穷大; (3) 临界乳光现象, 即可见光的散射现象. 我们将临界流体(包含多组分流体)在临界点所表现出的典型特征称为临界奇异行为. 临界奇异行为是流体在临界点上的一种长程关联效应, 流体的许多性质表现出强烈发散的特性^[10].

在气液共存相体系中, 一些变量如压力(P)、温度(T)、化学位(μ)等, 它们在两相中具有相

2001-08-20 收稿

* 国家自然科学基金(批准号: 49633120, 49873014)、国家攀登计划(95-预-39)和国土资源部(批准号: 2000401)资助项目

** E-mail: qjgong@etang.com

同的值, 称它们为场量, 而其他一些变量如体积(V)、熵(S)、焓(H)、密度(ρ)等, 它们在两相中数值不相等, 称这些变量为强度量. 临界奇异行为即表现为: 强度量对场量的一阶导数在保持其他场量恒定的条件下, 强烈发散. 以 H₂O(临界温度为 374 °C, 临界压力为 22.1 MPa)为例, 其密度(ρ)与等温压缩系数($\beta = (\partial\rho/\partial P)_T/\rho = -(\partial V/\partial P)_T/V$)在恒压条件下随温度的变化趋势如图 1 所示.

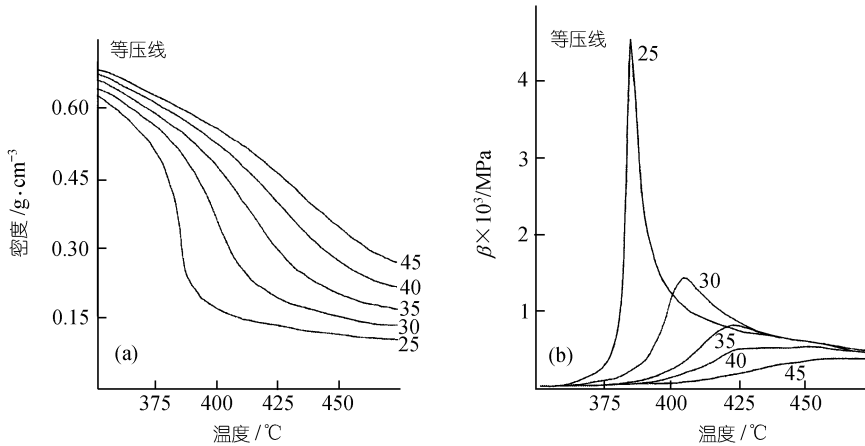


图 1 密度与等温压缩系数随温度的变化趋势^[2]

流体在临界点具有临界奇异行为, 表现出强烈发散的属性, 但这种特性并不仅仅局限在临界点上, 在偏离临界点相当一段范围内, 流体的许多性质虽然不具有强烈发散的奇异行为, 但其值却仍然显著增强. 我们将这种强烈发散与显著增强的变化行为称为超临界现象. 将出现超临界现象的区域(以临界点为中心的一定温度、压力的范围)称为临界区域, 它不同于超临界区域(临界温度和/或压力以上的区域).

超临界现象仅产生在临界区域内, 当体系的温度、压力超越临界区域后, 流体的许多性质将不再呈现出超临界现象. 虽然地质学领域对超临界流体性质研究的内容较广, 但温、压条件大多控制在临界区域以外, 不利于揭示超临界现象, 从而忽视了超临界流体在地质学领域中的应用. 本文在超临界现象的启发下, 进行 NaCl-H₂O 体系中 WO₃ 溶解度在临界区域内的超临界现象实验探讨, 进而揭示超临界地质流体参与金属成矿的作用.

2 溶解度实验

在高温高压条件下以金管为容器进行 WO₃ 溶解度实验时, 金可以显著地溶解到溶液中干扰实验结果^[11]. 故本实验以铂管作反应容器, 铂管外径 4.5 mm, 内径 4.1 mm, 长 20 ~ 52 mm. 使用前将铂管用 20% 的 HCl 煮洗, 并在石油醚火焰中退火.

因在中高温热液体系中钨主要以 [H₂WO₄], [HWO₄]⁻ 和 [WO₄]²⁻ 的形式存在, 所以 WO₃ 的溶解度实验可以从过饱和的角度出发, 用适量 Na₂WO₄ · 2H₂O, HCl 和 NaCl 溶解于蒸馏水中, 使其完全反应生成 H₂WO₄, 且体系的盐度恰为 4.0%(重量百分比, 下同)NaCl. 本实验即采用此法制备钨过饱和溶液. 实验在快速淬火高压釜中进行, 以氩气作压力媒介. 由于 4.0% NaCl 水溶液的临界参数为: 411 °C, 31.4 MPa, 0.461 g/cm³^[4], 本实验为揭示超临界现象, 故体系压力控制

在 34 MPa, 略高于临界压力. 温度范围选定在 250~550℃, 模拟自然界中、高温热液体系.

实验中用精度为 0.35 级的标准压力表(YB200), ZK-1 型可控硅电压调整器与 XCT-191 控温仪相配控制温度, 精度为 $\pm 5^\circ\text{C}$, 钨含量分析采用硫氰酸钾-三氯化钛/二氯化锡比色法, 精度为 3%.

3 结果与讨论

实验条件及结果如表 1 所示. 需要说明的是, 体系的压力恒定在 34 MPa, 溶剂密度为: 1.04 g/mL (常温常压下 4.0% NaCl 水溶液密度) \times 加入原样体积 \div 铂管容积. 实验中首先制备了 0.01mol/L 的钨过饱和溶液进行实验, 由于实验过程中发现钨的溶解度随温度的升高迅速增大, 超出预计的过饱和量, 又分别制备了 0.03 和 0.05mol/L 的钨过饱和溶液进行实验. 实验中所用蒸馏水的 pH 为 6.3, 所用原始过饱和溶液的 pH 在 2 左右, 而淬火后溶液的 pH 在 6 左右. 此外, 对淬火后铂管内的沉淀物和淬火溶液晾干后的粉末进行 X 射线物相分析, 结果表明沉淀物主要为六方晶系的 WO_3 和石盐, 个别样品中存在有极少量的 $\text{H}_{0.1}\text{WO}_3$.

表 1 34 MPa, 4.0% NaCl 体系中 WO_3 溶解度实验结果

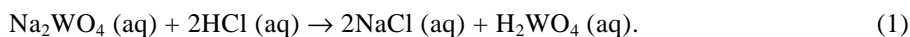
样号	温度 / $^\circ\text{C}$	时间 /h	原样浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	WO_3 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	W 浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	W 浓度 / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	溶剂密度 / $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
E0Pt	25	0	0.01	2231	1769	9.62	
E4Pt	250	4	0.01	1609	1276	6.94	0.422
E8Pt	250	8	0.01	348	276	1.50	0.422
E16Pt	250	16	0.01	1909	1514	8.24	0.422
E21Pt	250	21	0.01	1846	1463	7.96	0.422
E40Pt	250	40	0.01	1855	1471	8.00	0.422
T300	300	24	0.03	1702	1350	7.34	0.525
T350	350	24	0.03	2198	1743	9.48	0.422
T400	400	24	0.05	3375	2676	14.56	0.311
T450	450	24	0.05	6217	4930	26.82	0.164
T500	500	24	0.05	7717	6120	33.29	0.140
T550	550	24	0.05	8753	6941	37.76	0.110

3.1 平衡实验

在溶解度的测定实验中, 确定溶质与溶剂之间是否达到溶解平衡至关重要. 根据温度与反应速率的关系, 只要确定出 250℃ 时 WO_3 在 4.0% NaCl 体系中达到溶解平衡的时间, 在其他温度条件下样品在高压釜内运行同样的时间即可使 WO_3 达到溶解平衡. 本平衡实验的温度控制在 250℃, 实验所用原始样品为 0.01mol/L 的钨过饱和溶液. 结果如图 2 所示.

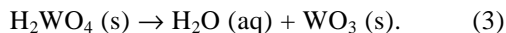
从图 2 可以看出, 溶液中钨的浓度经历了从高到低, 然后再升高而最终达到溶解平衡的过程. 其原理可以表述如下:

原始钨过饱和溶液中发生的反应为:

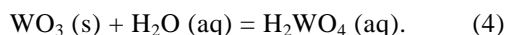


因在常温常压下反应速率较慢, 所以生成 H_2WO_4 的量很少, 溶液中钨的浓度很高, 接近于 0.01mol/L. 在高温高压条件下, 上述反应迅速向右进行, 生成大量的 H_2WO_4 , 溶液中 H_2WO_4 过饱和而沉淀出固体 H_2WO_4 , 固体 H_2WO_4 在高温高压条件下发生分解(业已证实), 如下所示:





结果使溶液中的钨含量降低. 当上述反应达到平衡时, 溶液中 WO₃ 的浓度不应该再降低, 然而事实上并非如此, 上述反应继续向右进行, 从而造成 WO₃ 从溶液中过量沉淀. 结果使溶液中的钨的含量达到最低值. 然后固体 WO₃ 再重新溶解进入到溶液中而达到溶解平衡:



本实验中上述原理可从两个方面得到证实:

(1)原始反应溶液的 pH 在 2 左右, 淬火后 pH 在 6 左右, 接近中性(实验所用蒸馏水的 pH 为 6.3), 可见 H₂WO₄ 应为溶液中的主要存在形式; (2)淬火后的沉淀物主要是六方晶系的 WO₃ 和石盐, 可见本实验最终的平衡仍是 WO₃ 的溶解平衡.

由图 2 及反应原理可知, 本实验条件下, 过饱和溶液反应达到平衡的时间在大约 21 小时以后. 因此, 在以后的实验中将样品在高压釜中的运行时间定为 24 小时, 可保证实验达到溶解平衡.

3.2 溶解度与温度的关系

溶解度与密度一样均为强度量, 本实验中溶解度在恒压条件下随温度的变化情况如图 3 所示. 从图 3 中可以看出: (1) 在恒压 34MPa 条件下(临界压力 31.4 MPa), 在 250~550℃ 区间内, WO₃ 的溶解度基本上随温度的升高而增大; (2) 在临界温度(411℃)附近, WO₃ 溶解度的变化幅度显著, 在图中表现为存在一拐点. 这与流体的其他强度量在临界区域内所具有的性质相吻合.

临界理论表明, 强度量对场量的一阶导数在保持其他场量恒定的条件下强烈发散. 对于本实验, 我们研究强度量溶解度(S)对场量温度(T)的一阶导数($\partial S/\partial T$)_p在其他场量压力(P)恒定下的变化情况. 近似采用($\partial S/\partial T$)_p = ($\Delta S/\Delta T$)_p, 利用图 3 中 7 个点数据进行计算分析可获得图 4 所示的结果(共 11 个数据点).

由于本试验温度间隔为 50℃, 体系临界温度 411℃ 落在 400~450℃ 间隔内, 因此临界温

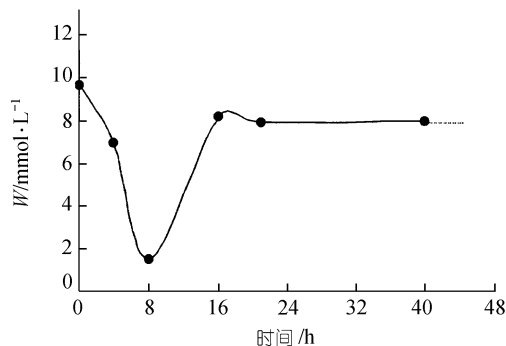


图 2 溶解平衡曲线

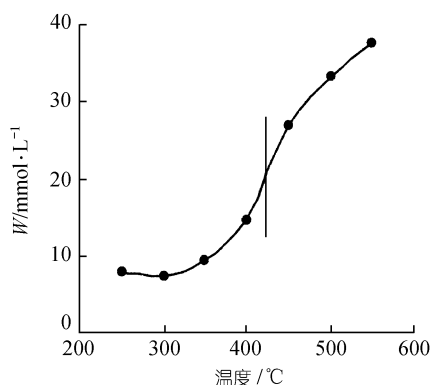


图 3 溶解度与温度的关系

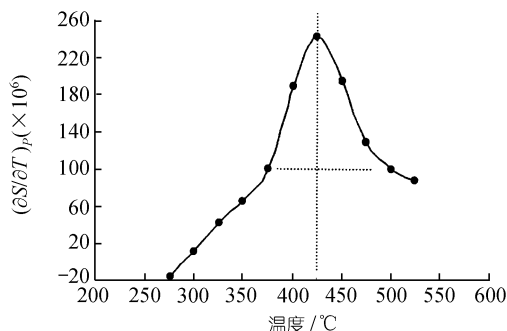


图 4 ($\partial S/\partial T$)_p 与温度的关系

度 411℃附近的一些性质将出现在中点 425℃附近. 从图 4 可以看出: (1) 在 425℃时 $(\partial S/\partial T)_P$ 出现极大值, 反映出 $(\partial S/\partial T)_P$ 在临界点(411℃)强烈发散; (2) 在 375~500℃区间内, $(\partial S/\partial T)_P$ 显著增强. 这与其他一阶导数在临界区域所具有的性质相似. 因此可以得出结论: 溶解度与其他强度量一样在临界点具有临界奇异行为, 在临界区域内具有超临界现象.

3.3 溶解度与密度的关系

恒压 34 MPa 条件下, 4.0% NaCl 体系中 WO_3 溶解度与溶剂密度的关系如图 5 所示. 从图 5 可以看出, WO_3 的溶解度随溶剂密度的减小而增大, 二者关系密切. 这表明在恒压(临界压力附近)条件下溶解度不仅受控于体系的温度, 而且也明显受控于溶剂的密度. 图 5 中的直线由表 1 中达到平衡的 8 个数据拟合所得:

$$\ln S = -1.1346 \ln \rho - 5.6923 \pm \varepsilon \quad (5)$$

$(n=8, r^2 = 0.9813, \varepsilon=0.10, \alpha=0.01),$

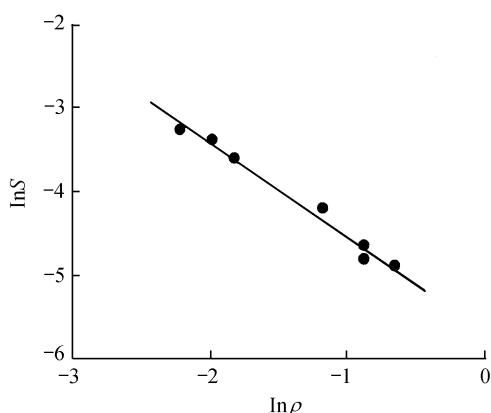


图 5 溶解度与密度关系

其中, S 为溶解度(mol/L); ρ 为溶剂密度(g/mL).

从溶解度与温度、密度的关系研究中获得如下认识: 在恒压条件下, 溶解度是体系温度和溶剂密度的函数 $S=S(T, \rho)$. 为改变溶质在体系中的溶解度, 不仅可以通过控制温度变化来实现, 而且也可以通过控制溶剂密度的变化来实现. 这为超临界条件下萃取及污染处理提供了理论依据.

4 应用探讨

本次实验结果发现在临界区域内 WO_3 溶解度具有超临界现象, 这说明在临界区域内, 溶解度对温度的变化反应敏感. 在临界区域内, 温度的降低将引起溶解度的急剧下降, 从而可导致金属成矿元素钨的有效富集, 这可能是与岩浆热液有关的钨矿床的重要形成机制.

关于钨矿物的溶解度, 前人已进行了大量的研究^[12-17], 其中尤以 Wood^[14-16]的研究结果最为系统. Wood^[16]的研究结果表明, 在中高温热液条件下溶液中钨的含量可高达几百到几千 10^{-6} 的数量级(6230×10^{-6}), 钨的主要存在形式为 H_2WO_4^0 等, 这与本实验的研究结果相当吻合. 但前人实验中的温、压条件并未控制在临界区域内, 因此难以揭示超临界现象.

Wood^[16]对世界上几十个钨矿床进行统计发现, 钨矿成矿流体的温度大多数在 200~500℃, 压力在 20~150MPa 间, 大多集中在 40MPa 左右; 成矿流体的盐度大多小于 15% NaCl, 主要集中在 4%~7% NaCl. 我国柿竹园超大型钨多金属矿床, 其成矿流体的温度在 110~730℃, 大多集中在 250~400℃间; 压力大多低于 20 MPa, 但可高达 40 MPa 以上; 成矿流体的盐度变化在 0.5%~11.5% NaCl, 但主要集中在 1%~4%间^[18]. 从这些成矿条件分析可以看出, 世界上主要钨矿床的成矿条件与本实验的控制条件相当接近, 因此本实验的研究结果可能有助于揭示钨矿床的形成机制, 即超临界地质流体对金属成矿元素钨具有极强的萃取和搬运能力, 临界区域内温度的降低将导致钨的有效沉淀富集, 从而导致了钨矿床的形成.

5 结论

本研究获得如下结论:

(1) 配制过饱和溶液进行 WO₃ 溶解度超临界现象实验探讨是可行的。

(2) 在临界区域内, WO₃ 溶解度具有超临界现象, 且溶解度对温度、密度的变化反应敏感, 因此可通过对体系温度、溶剂密度的改变来控制溶解度, 进而达到对特定组分进行萃取的目的。

(3) 许多钨矿床成矿流体的温压条件位于临界区域附近, 溶解度超临界现象可能有助于揭示钨矿床的形成机制。

致谢 本实验在中国科学院广州地球化学研究所四室完成, 感谢王玉荣研究员的热心指导。

参 考 文 献

- 1 赵建夫. 超临界流体技术与环境保护. 科学, 1997, 3: 35 ~ 37
- 2 Johnson J W, Norton D. Critical phenomena in hydrothermal systems: state, thermodynamic, electrostatic, and transport properties of H₂O in the critical region. American Journal of Science, 1991, 291: 541 ~ 648
- 3 Bischoff J L, Rosenbauer R J. The system NaCl-H₂O: relations of vapor-liquid near the critical temperature of water and of vapor-liquid-halite from 300° to 500°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, 50: 1437 ~ 1444
- 4 Knight C L, Bodnar R J. Synthetic fluid inclusions: IX. Critical PVTX properties of NaCl-H₂O solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53: 3 ~ 8
- 5 Zhou I M, Eugster H P. Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions. American Journal of Science, 1977, 277: 1296 ~ 1314
- 6 Levelt Sengers J M H. Critical behavior of fluids: concepts and applications. In: Kiran E, Levelt Sengers J M H. Supercritical Fluids fundamentals for Application. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 3 ~ 38
- 7 张哲儒. 流体的热力学前缘研究. 地学前缘, 1996, 3: 80 ~ 88
- 8 曾贻善. 热水溶液地球化学. 地学前缘, 1996, 3: 89 ~ 95
- 9 谢鸿森, 苏根利, 徐有生. 超临界流体与成矿作用. 见: 中国科学院地球化学研究所编. 资源环境与可持续发展. 北京: 科学出版社, 1999. 348 ~ 353
- 10 龚庆杰, 岑 况, 陈 明. 超临界流体与超临界现象. 地球学报, 1999, (增刊): 438 ~ 444
- 11 龚庆杰, 岑 况. 高温高压条件下 WO₃ 在金管内溶解实验中金的溶解现象. 地学前缘, 2000, 2: 540
- 12 Foster R P. Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions. Chemical Geology, 1977, 20: 27 ~ 43
- 13 Ertel W, O'neil H St C, Dingwell D B, et al. Solubility of tungsten in a haplobasaltic melt as a function of temperature and oxygen fugacity. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60: 1171 ~ 1180
- 14 Wood S A, Vlassopoulos D. Experimental determination of the hydrothermal solubility and speciation of tungsten at 500°C and 1 kbar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53: 303 ~ 312
- 15 Wood S A. Experimental determination of the solubility of WO₃(S) and the thermodynamic properties of H₂WO₄(aq) in the range 300 ~ 600°C at 1 kbar: Calculation of scheelite solubility. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 1827 ~ 1836
- 16 Wood S A, Samson A I. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m_{NaCl}. Economic Geology, 2000, 95: 143 ~ 182
- 17 赵 斌, 王声远, 吴厚泽, 等. 高温高压实验地球化学. 北京: 科学出版社, 1995. 1 ~ 40
- 18 毛景文, 李红艳, 宋学信, 等. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地质与地球化学. 北京: 地质出版社, 1998. 1 ~ 215