对 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} — H_2O 四元体系 多温图的修正

韩蔚田

(武汉地质学院北京研究生部)

谷树起

(化学矿山地质研究所)

随着上覆岩层厚度的增加,蒸发岩的温度逐渐升高,原始沉积的含结晶水的盐矿物将脱水熔融,转变为新的矿物组合。这个过程称为地热变质作用。盐类沉积的地热变质过程能够用体系稳定平衡的多温图来阐明。我们在研究盐类组合的地热变质过程时,发现 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} — H_2O 四元体系的多温图^[1]中,六水泻盐和钠镁矾相区的界线是错误的。

在 $35-40^\circ\text{C}$ 之间,以往没有实验数据,Autenrieth 用外推法求得了两个零变量点,它的数值和代表的意义也是错误的。作者通过实验修正了多温图的这一部分。

我们测定了 39°C 时的三个等温零变量点(平衡点 1、2、3);重新测定了 55°C 时硫镁矾+钠镁矾+石盐的等温零变量点(平衡点 4)。用恒温平衡的方法测定了六水泻盐存在的温度上限,以及钠镁矾存在的温度下限。

实验中温度计、分析仪器均经过校正,使用水银-甲苯温度调节器,恒温槽温度控制在 $39 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 以内。用北京试剂厂 A. R. 试剂,并经过重结晶。配点用重蒸馏水。液相组成测定,氯离子用银量法;镁离子用络合滴定法;硫酸根用重量法。固相矿物组成用偏光显微镜鉴定,对硫镁矾并用 X 射线分析法证实。

实验一般在共结固相稳定 7—15 天以后测定液相组成。 39°C 的三个平衡点曾恒温两个月以上,共结固相(见图 1、2)仍稳定存在。

图1 39°C 平衡点1固相:白钠镁矾(BI) + 钠镁矾(Lo) + 石盐(H)

图2 39°C 平衡点3固相:硫镁矾(Ki) + 六水泻盐(He) + 石盐(H).

本文1980年7月21日收到。

溶解度实验结果见表 1。

表 1 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的实验结果

温度 t/℃	平衡点	液 相 组 成							固 相
		重 量 %			M/1000 M H ₂ O			Mg+SO ₄ = 100M	
		NaCl	MgSO ₄	MgCl ₂	Na ₂ Cl ₂	MgSO ₄	MgCl ₂	Mg	
39	1	2.53	8.56	20.68	5.71	18.76	57.30	80.24	Bl + Lo + H
	2	1.78	8.38	22.37	4.06	18.57	62.68	81.33	Lo + He + H
	3	1.47	7.94	23.19	3.36	17.62	65.05	82.41	He + Ki + H
55	4	2.98	7.37	20.72	6.66	15.99	56.83	81.99	Lo + Ki + H

表中: Bl——白钠镁矾 ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); Lo——钠镁矾 ($\text{Na}_{12}\text{Mg}_7(\text{SO}_4)_{13} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$); He——六水泻盐 ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Ki——硫镁矾 ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$); H——石盐 (NaCl)。

为了判断六水泻盐的形成温度上限, 将平衡点 3 升温在 40°C , 三天后六水泻盐仍稳定存在; 在 41°C 恒温 24 小时后, 六水泻盐完全消失。说明六水泻盐存在的温度上限在 $40-41^\circ\text{C}$ 之间, 取值为 40.5°C 。

为了测定钠镁矾存在的温度下限, 将平衡点 1 和 2 依次在 38° 、 37° 、 36.5°C 各恒温了三天; 在 36°C 恒温了六天, 钠镁矾都能稳定存在。最后在 35.5°C 恒温了六天, 钠镁矾才逐渐消失。说明钠镁矾存在的温度下限在 $35.5-36^\circ\text{C}$, 取值为 35.7°C 。

图 3 对 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系多温图的修正部分

× 为文献数据^[1]; o 为实验数据

图 4 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 四元体系多温图(对 NaCl 饱和)

根据 Autenrieth^[1] (1960)、Braitsch^[2] (1971), 作者做了修改

表2 与 Autenrieth 多温图的比较

	Autenrieth 的多温图中	作者修改过的多温图中
修改部分的模式		
单变量线上的平衡固相	ac 线上: Ki + Lo + H bd 线上: He + Bl + H	ac 线上: Ki + He + H bd 线上: Lo + Bl + H
零变量点	37.6°C, Ki + Lo + He + H, a: Lo 的形成温度下限 40.3°C, He + Lo + Bl + H b: He 的形成温度上限	40.5°C, Ki + Lo + He + H a: He 的形成温度上限 35.7°C, He + Lo + Bl + H b: Lo 的形成温度下限

表3 修正后的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} - H_2O 四元体系多温图中的两个零变量点

温度 °C	固 相	液 相 组 成			
		M/1000 M H_2O			$\text{Mg} + \text{SO}_4 = 100\text{M}$
		MgCl_2	MgSO_4	Na_2Cl_2	Mg
35.7	He + Lo + Bl + H	54.7	18.55	7.5	79.8
40.5	Ki + Lo + He + H	65.5	18.57	3.5	81.9

对多温图的修改部分见图3。修改部分与原图的比较见表2。修改后的 Na^+ 、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 、 SO_4^{2-} - H_2O 四元体系多温图见图4。图中六水泻盐+白钠镁矾+钠镁矾+石盐的零变量点温度为 35.7°C, 是钠镁矾存在的温度下限。硫镁矾+六水泻盐+钠镁矾+石盐的零变量点温度为 40.5°C, 是六水泻盐存在的温度上限。用作图法求出了以上两个零变量点的组成(表3)。

参 考 文 献

- [1] Autenrieth, H. & Braune, G., *Kali u. Steinsalz*, 3(1960), 85—97.
 [2] Braitch, O., *Salt Deposits Their Origin and Composition*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1971.