

Т

ТЕРМОДИНАМИКА
ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ

Изграшившись

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Перевод с английского и немецкого

С. Д. МАЛИНИНА, Ю. П. НОВИКОВА, А. А. ПОПОВА,
Ю. П. ТРУСОВА и А. А. ЯРОШЕВСКОГО

Под редакцией и с предисловием

В. В. ЩЕРБИНЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1960

А Н Н О Т А Ц И Я

В сборник входят статьи из американских и немецких журналов за 1955—1958 гг. по вопросам физической химии процессов минералообразования; даются расчеты точного количественного учета масс реагирующих веществ, щелочности и кислотности и показывается, как применение термодинамики позволяет математически выразить энергетику геохимических процессов. Читатель получит представление о той стороне природных процессов, обусловливающих формирование минералов, руд и горных пород, которая до сих пор не получила должного освещения в литературе.

Сборник рассчитан на геохимиков, минералогов, петрографов и геологов-рудников.

Редакция литературы
по вопросам геологических наук

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная геохимия достигла крупных успехов в различных направлениях, но основным направлением, как это следует из самого понятия «геохимия», остается изучение химических процессов земной коры. Многие поколения ученых работали над разрешением этой проблемы, пока она достигла современного состояния развития. Сначала это было чисто качественное, описательное изучение процессов образования, разрушения и растворения минералов или замещения одних минералов другими. По мере развития науки стали все более и более детально изучать внутреннюю сущность происходивших процессов, и прежде всего те химические явления, которые лежат в их основе. Предпринимаются смелые попытки выяснить по химическому составу одновременно выделившихся минералов состав тех соединений, из которых они произошли, и, следовательно, получить возможность выразить и те химические реакции, которые обусловили образование этих минералов. Чем больше накапливалось таких данных, чем полнее вырисовывались общие закономерности химических реакций земной коры, приводящие к образованию минералов, руд и горных пород, тем яснее глазам человека стала раскрываться внутренняя сущность явлений; ученые могли уже объяснить не только, как протекает тот или иной процесс, но и почему он протекает именно в данном направлении. Однако и этого оказалось недостаточно, потому что одна и та же реакция (первой из таких реакций, видимо, была $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$) может протекать в противоположных направлениях. В частности, для реакции $\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ эта смена направления происходит в зависимости от соотношения температуры и давления; для реакции $\text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ — в зависимости от количественного соотношения реагирующих веществ; и для реакции $\text{U}^{4+} + 2\text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons \text{U}^{6+} + 2\text{Fe}^{++}$ — в зависимости от рН, т. е. от степени кислотности или щелочности среды.

Таким образом, перед учеными встала необходимость точного количественного учета масс реагирующих веществ, щелочности или кислотности и окислительно-восстановительных условий среды, а также тех основных термодинамических факторов, которые управляемы течением химических реакций и без знания которых сама

по себе химическая реакция еще не объясняет всего многообразия геохимических процессов.

Применение термодинамики позволило языком математики выразить энергетику геохимических процессов и объяснить многое, ранее казавшееся неясным. О необходимости внедрения математики в естественные науки в свое время говорили крупнейшие ученые — М. В. Ломоносов, К. Маркс, Д. И. Менделеев. Это новое направление получило свое развитие в работах ряда зарубежных ученых (Г. Рамберг, Дж. Верхуген, Р. М. Гаррелс, Б. Мейсон, П. Б. Бартон, Н. К. Хьюбер, Г. С. Йодер и др.). И хотя геохимия в Советском Союзе находится на очень высоком уровне благодаря прочному фундаменту, заложенному классическими работами советских ученых — В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, и продолжает развиваться А. П. Виноградовым, Д. С. Коржинским, Н. В. Беловым и большим коллективом советских геохимиков, область термодинамических расчетов геохимических процессов не получила должного развития. Стремясь восполнить этот существенный пробел и предоставить возможность широкому кругу не только советских геохимиков, но и геологов — минералогов, петрографов, геологов-рудников и других специальностей — ознакомиться с научными работами по термодинамике, изданными за рубежом, Издательство иностранной литературы осуществило выпуск настоящего сборника работ.

Переводы статей выполнены группой научных сотрудников Института геохимии и аналитической химии им. Вернадского АН СССР.

Не вызывает сомнения, что выход в свет этой книги будет во многом способствовать внедрению в отечественные геохимические работы методов термодинамических расчетов и тем самым содействовать дальнейшему росту науки.

В. Щербина

СОСТАВ РУДОНОСНОГО ФЛЮИДА И РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦА

НЕКОТОРЫЕ ПРЕДЕЛЫ ВОЗМОЖНОГО СОСТАВА РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ¹

П. Б. БАРТОН

Краткое содержание

Отношения активностей различных важных анионов (S^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , OH^- , F^- , Cl^-) в гидротермальных растворах во время рудоотложения оценены при помощи простых термодинамических методов. Эти отношения интерпретируются в свете условий минералообразования рудных месторождений; устанавливаются пределы изменчивости каждого отношения в гидротермальных растворах. Все вычисления сделаны для температуры 25° С, и проведена предварительная и, по-видимому, правильная экстраполяция для повышенных температур. Чтобы отношения активностей в рудообразующих растворах можно было выразить в более точных величинах, для повышенных температур необходимы дополнительные данные.

Вычисленное значение парциального давления CO_2 в рудном растворе обычно менее 1 атм; это показывает, что плотность фазы CO_2 для большинства руд не может рассматриваться в качестве одного из существенных факторов рудного раствора. Парциальное давление H_2S обычно менее 10^{-4} атм, что противоречит теории переноса больших количеств металлов в виде сульфидов и гидросульфилов (кроме легко образующих комплексы ртути, мышьяка, сурьмы и, возможно, золота и серебра). Окислительный потенциал во время отложения выражается уравнением Eh (в вольтах) = $0,22 \pm 0,04 - 0,059$ pH, которое отражает отношение сульфатов к сульфидам.

ВВЕДЕНИЕ

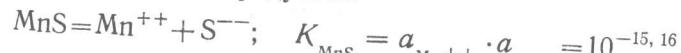
В статье приводятся и обсуждаются некоторые выводы, вытекающие из серии простых вычислений, которые могут быть полезными при сравнительной оценке активностей (эффективных концентраций) различных анионов, присутствующих преимущественно в водных растворах (из них, как полагают, осаждаются гидротермальные руды). В настоящее время геологические и химические данные не позволяют провести строгой оценки анионных отношений для какого-либо реального гидротермального месторождения, поэтому в данной статье предлагается новый подход к проблеме, но не окончательное ее решение. Эта работа относится не к какому-либо одному месторождению или типу

¹ P. B. Barton, Some limitations of the possible composition of the ore-forming fluid, *Econ. Geol.*, 52, No. 4, 333—353 (1957).

месторождений, но в принципе — ко всем тем отложениям, которые обычно классифицируются как гидротермальные. Автор даже пытается оценить положение промежуточных и сомнительных типов месторождений, хотя идеи, выдвигаемые в этой статье, могут быть положены в основу создания реальной генетической классификации. Основная цель автора состоит в интерпретации обычных минеральных ассоциаций гидротермальных рудных месторождений с помощью приводимых ниже вычислений.

ХАРАКТЕР ВЫЧИСЛЕНИЙ

За исключением незначительного количества самородных элементов, руды и жильные минералы состоят из металлических катионов и различных анионов. В гидротермальной обстановке такие элементы, как свинец или ртуть, всегда осаждаются в виде сульфидов (исключая сульфосоли); другие — могут сочетаться с различными анионами: например, кальций встречается в виде кальцита, флюорита, ангидрита. Обычная комбинация анионов и катионов, осаждающаяся из растворов (не рассматривая метастабильные фазы), — наиболее стабильная, или, другими словами, наименее растворимая (т. е. из всех возможных реакций идет та реакция, которая сопровождается максимальным уменьшением свободной энергии). Изменение свободной энергии и, следовательно, констант произведений активностей в отношении большинства представляющих интерес реакций известно для комнатных температур и давлений; поэтому относительные активности анионов могут быть вычислены, как показано ниже. Термодинамические вычисления, представленные здесь, проводились на материалах, взятых полностью из Латимера (Latimer, 1952), и, таким образом, их можно подвергнуть любому пересмотру или исправлению. Если условиться, что кристаллический сульфид и карбонат металла, как, например, MnS и MnCO₃, находятся в равновесии с таким же раствором, то отношение активности иона сульфида к активности карбонат-иона могут быть выражены через константы активности продуктов:



Приравниваем

$$\frac{10^{-15,16}}{a_{\text{S}^{--}}} = a_{\text{Mn}^{++}} = \frac{10^{-10,06}}{a_{\text{CO}_3^{--}}}; \quad \frac{a_{\text{S}^{--}}}{a_{\text{CO}_3^{--}}} = \frac{10^{-15,16}}{10^{-10,06}} = 10^{-5,10}.$$

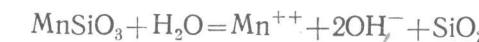
Отсюда при величине отношения $a_{\text{S}^{--}}/a_{\text{CO}_3^{--}}$ больше $10^{-5,1}$

осаждается MnS, а не MnCO₃; если же величина этого отношения менее $10^{-5,1}$, отлагается карбонат, а не сульфид.

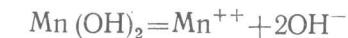
Следует знать, что нельзя предугадать, будет ли происходить осаждение, а можно лишь показать, что продуктом осаждения будет карбонат или сульфид.

Изменяя уравнения, можно рассмотреть некоторые простые силикаты. Эти уравнения даны так, что кварц представлен как нерастворимый продукт силикатов. Эта процедура освобождает от необходимости рассматривать слабо охарактеризованные растворимые формы кремния, а геологически и химически она допустима, поскольку в гидротермальных отложениях кварц обычно ассоциирует с другими жильными минералами.

В действительности подсчеты лишь определяют те условия, в которых данные минералы устойчивы в ассоциации с кварцем. Приводим типичный вид реакции:



$$K_{\text{MnSiO}_3} = a_{\text{Mn}^{++}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = 10^{-13,20},$$



$$K_{\text{Mn(OH)}_2} = a_{\text{Mn}^{++}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = 10^{-12,7},$$

а из предыдущего имеем $K_{\text{MnCO}_3} = 10^{-10,06}$.

Теперь имеются значения двух отношений $a_{\text{CO}_3^{--}}/a_{\text{OH}^-}^2$: первое — равное $10^{3,1}$, представляющее границу между MnCO₃ и MnSiO₃, и второе — $10^{2,6}$, определяющее границу между MnCO₃ и Mn(OH)₂. Следовательно, если отношение $a_{\text{CO}_3^{--}}/a_{\text{OH}^-}^2$ достаточно низко для того, чтобы мог образоваться Mn(OH)₂, а не MnCO₃, то отношение также достаточно низко для отложения MnSiO₃. Поэтому Mn(OH)₂ (пирохроит) несовместим с кварцем и встречается лишь в отсутствие кремния.

Метод, применяемый к силикатам, применяется также и при оценке констант произведений активностей продуктов реакций, включающих магнетит. В этом случае предполагается, что трехвалентное железо переходит в гематит после растворения магнетита по следующей реакции:



Применение отношений, включающих эту реакцию, несколько ограничено, так как ни гематит, ни магнетит не характерны для низкотемпературных отложений (имеющихся фактов недостаточно для того, чтобы эту реакцию относить к высоким темпера-

Таблица 1

Константы произведений активности, по Латимеру α

Катион	S [—]	CO ₃ ^{2—}	SO ₄ ^{2—}	(F [—]) ^a	(Cl [—]) ^a	гидрокись	(OH [—]) ^a
Fe ⁺⁺	δ 10—18,40 10—27,70	10—10,68 10—6,37	P P	P P	P P	δ 10—14,75 10—15,80	δ 10—18,92
Ni ⁺⁺	10—26,72	10—12,10	P P	P P	P P	10—15,60	—
Co ⁺⁺	10—28,16	10—12,82	10—7,89	10—7,40	10—4,80	10—14,38	∂ 10—16,38
Pb ⁺⁺	10—26,00	P	P	P	P	10—26,52	π 10—21,03
Sn ⁺⁺	10—25,16	10—9,70	P P	P P	P P	10—16,40 10—13,70	—
Zn ⁺⁺	10—28,00	10—11,28	P P	P P	P P	10—25,52	—
Cd ⁺⁺	10—53,80	—	P P	P P	P P	10—5,89	$\#$ 10—11,08
Hg ⁺⁺	10—2,94	10—8,33	$\frac{10—4,44}{10—9,16}$ $\frac{10—6,12}{10—8,80}$ $\frac{10—8,82}{10—10,06}$	$\frac{10—9,77}{10—9,10}$ P P	P P	10—3,49 10—2,30	κ 10—4,91 P
Ca ⁺⁺	P	P P	P P	P P	P P	10—12,70 κ 10—13,20	—
Sr ⁺⁺	P	$\frac{10—8,80}{10—10,06}$ $\frac{10—9,60}{10—48,92}$ $\frac{10—50,26}{10—11,09}$	P P P	10—13,00 10—19,10	10—29,71 o 10—15,40	—	—
Ba ⁺⁺	10—15,16	—	P	P	P	—	—
Mn ⁺⁺	10—36,10	—	P	P	P	—	—
Cu ⁺⁺	10—48,92	—	P	P	P	—	—
(Cu ⁺) ^a	(Ag ⁺) ^a	—	P	P	P	—	—

^a Когда не было выбора, брали наименее растворимые фазы. Соединения, образующие гидротермальные минералы, подчеркнуты;^b Для пирита $a_S = a_F = 10^{-30,25}$.^c Значение для Fe(OH)₂; если же присутствует Fe₂O₃, то образуется магнетит с $a^2\text{OH}^- \cdot a_{\text{Fe}^{+2}} + 10^{-19,42}$.^d Значение для FeSiO₃.^e Значение для ZnSiO₃.^f Значение для красной HgO.^g Значение для CaSiO₃, вольластонита.^h Значение для MnSiO₃, родонита.ⁱ Значение для CuO.^j Значение для Ag₂O.

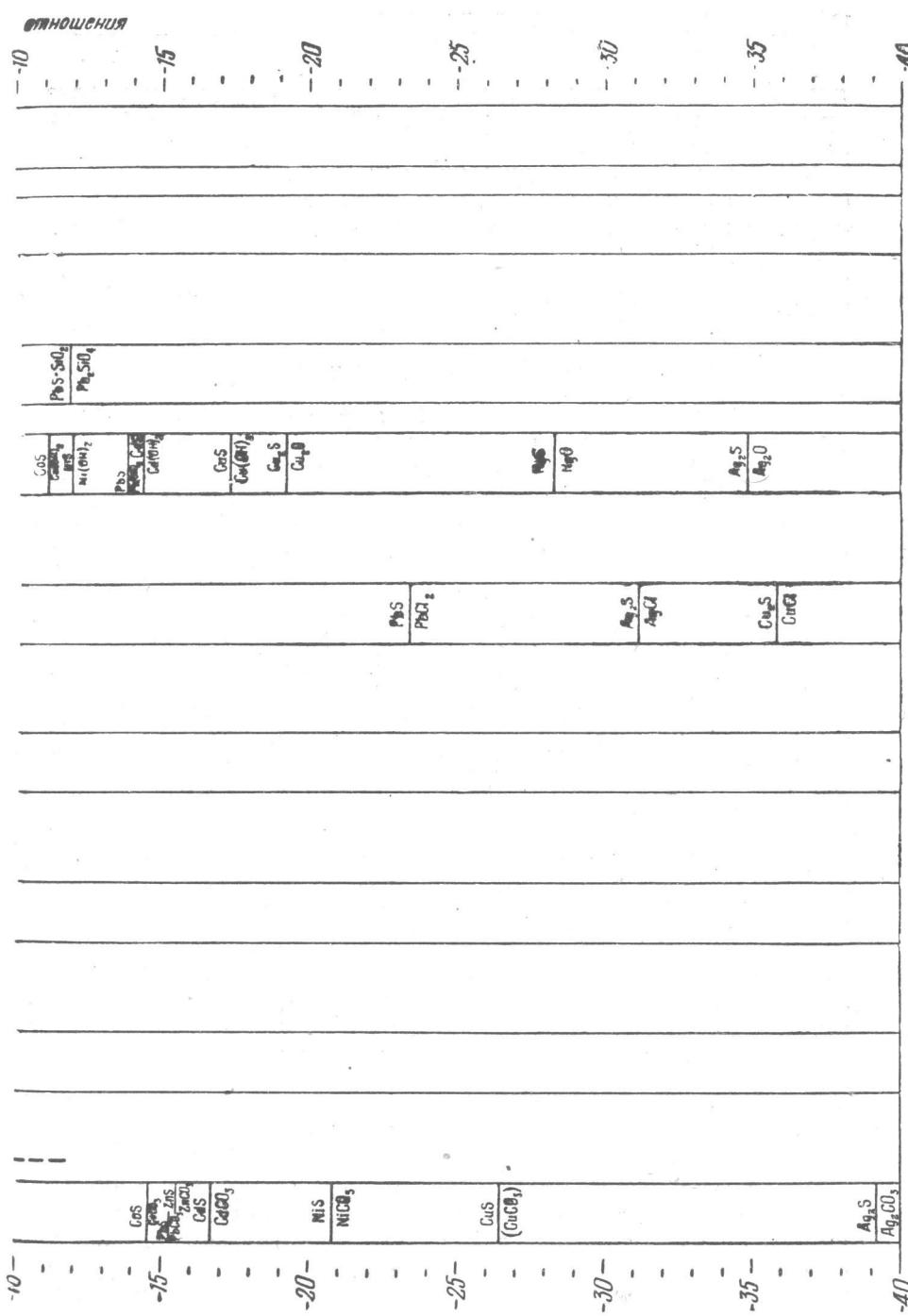
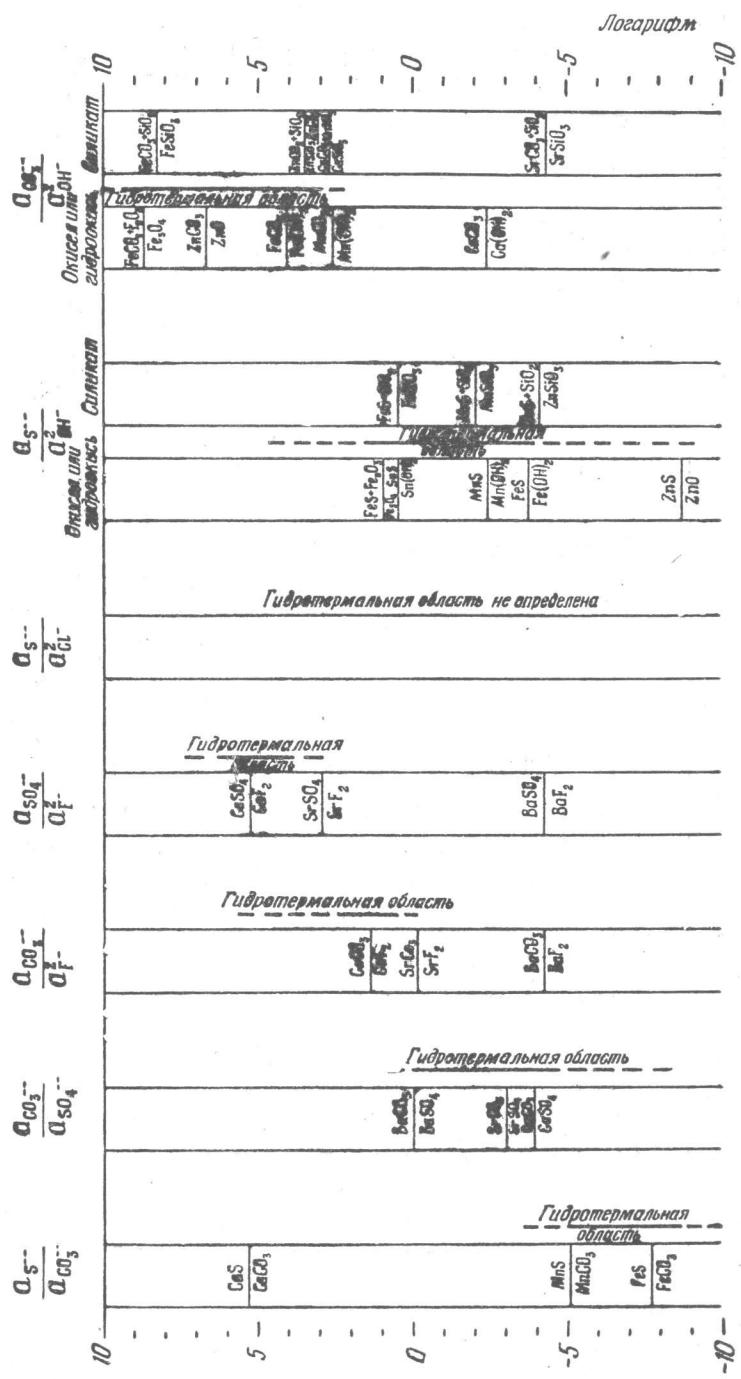
Таблица 2

Отношения активностей ионов в растворе, равновесном с твердой фазой, состоящей из катионов и каждого аниона из этих отношений

Катион	Анионные отношения					
	$\frac{a_{S_2}^{--}}{a_{\text{CO}_3^{2--}}}$	$\frac{a_{\text{S}^{--}}}{a^2\text{OH}^-}$	окисел или силогидроокись катиона	$\frac{a_{\text{CO}_3^{2--}}}{a^2\text{OH}^-}$	окисел или силогидроокись катиона	$\frac{a_{\text{CO}_3^{2--}}}{a^2\text{F}^-}$
Fe ⁺⁺	10—7,7	10—3,7	10+0,5	10+4,1	10+8,3	—
Ni ⁺⁺	10—20,8	10—11,9	—	—	—	—
Co ⁺⁺	10—14,6	10—11,1	—	—	—	—
Pb ⁺⁺	10—15,3	10—13,8	10—11,8	—	—	—
Sn ⁺⁺	—	10+0,5	—	—	—	10—23,4
Zn ⁺⁺	10—15,5	10—8,7	10—4,1	10+6,7	10+3,5	—
Cd ⁺⁺	10—16,7	10—14,3	—	—	—	—
Hg ⁺⁺	—	10—28,3	—	—	—	—
Ca ⁺⁺	10+5,3	10+3,0	10+8,1	10—2,4	10+2,7	10+5,3
Sr ⁺⁺	—	—	—	—	—	—
Ba ⁺⁺	—	—	—	—	—	—
Mn ⁺⁺	10—5,1	10—2,4	10—2,0	10+2,6	10+3,1	10—4,2
Cu ⁺⁺	10—26,5	10—17,3	—	—	—	—
Cu ⁺	—	10—19,2	—	—	—	10—35,4
Ag ⁺	10—39,2	10—34,9	—	—	—	10—31,2

Кроме того, наиболее интересны следующие отношения:

 $\frac{a_{S_2}^{--}}{a_{\text{CO}_3^{2--}}}$ для Fe₂S₂ — FeCO₃ = 10^{-19,6} ; $\frac{a_{S_2}^{--}}{a_{\text{OH}^-}}$ для FeS₂ — FeS = 10^{-11,9} , $\frac{a_{S_2}^{--}}{a_{\text{OH}^-}}$ для FeS₂ — Fe₃O₄ = 10^{-10,8} ; $\frac{a_{\text{CO}_3^{2--}}}{a_{\text{OH}^-}}$ для FeCO₃ — Fe₃O₄ = 10^{+8,7} . $\frac{a_S}{a^2\text{OH}^-}$ для FeS — Fe₃O₄ = 10^{+1,0} .



турам. Однако вычисления позволяют предполагать, что близрудного тела устойчивыми минералами в боковых породах будут магнетит или гематит.

Показанный способ вычислений приведен для различных комбинаций анионов и катионов, что представляет интерес для геологов. Константы произведений активностей взяты из Латимера (Latimer, 1952) и суммированы в табл. 1. Отношения активностей анионов в момент рудоотложения приводятся в табл. 2 и графически представлены на фиг. 1.

ДОПУЩЕНИЯ И ОГРАНИЧЕНИЯ

Строго говоря, эти вычисления анионных отношений относятся только к растворам, из которых даные компоненты осаждаются, но они не распространяются на условия переноса.

Хотя в идеальном случае оба данных соединения должны бы встречаться вместе как гидротермальные минералы, однако допустимые результаты получаются, даже если существует только один из них. Например, SrF_2 не известен как гидротермальный минерал, а известно соединение SrCO_3 . Поэтому на основании данных табл. 2 можно заключить, что величина отношения $a_{\text{CO}_3^{2-}}/a_{\text{F}^-}$ для раствора, из которого будет осаждаться SrCO_3 , более $10^{-0.1}$. Если ни одно из соединений, представленных этим отношением, не встречается в первичной руде, то оно практически не применимо к таким отложениям. Например, отношение $a_{\text{CO}_3^{2-}}/a_{\text{SO}_4^{2-}}$ для свинца равно $10^{-4.9}$, но оно не применимо к первичным рудам, так как свинец в них присутствует только в сульфидной форме (или в виде сульфосолей). Однако именно оно объясняет зависимость между церусситом и англезитом в окисленных рудах.

Подобная термодинамическая интерпретация растворимостей требует обязательного предположения о преобладании равновесных состояний. Это препятствует переносу в широких пределах таких метастабильных фаз, как перенасыщенные растворы или коллоиды (хотя возможность осаждения из колloidной фазы также допускается). Если имеются значительные отклонения от равновесия, то обоснованность этих вычислений подвергается сомнению. С другой стороны, отклонения от равновесия, которые могут быть представлены образованием арагонита вместо кальцита или марказита вместо пирита (предполагается, что арагонит и марказит действительно метастабильны в условиях осаждения), имеют сравнительно малое значение для анионных отношений в данном случае. Как показано на фиг. 1, вычисленные отношения служат хорошим примером, который сам по себе является аргументом

в пользу условий приближенного равновесия. В табл. 1 нет аномальных соединений и минеральные ассоциации рудных месторождений хорошо согласуются с показанными гидротермальными областями.

Эти вычисления основаны на термодинамических значениях в водных системах при 25°C и 1 atm , но все гидротермальные отложения образовались, по-видимому, при более высоких температурах и давлениях. Следовательно, эти данные представляют собой лишь приближенные величины, которые все более отклоняются от величин, полученных в стандартных условиях. Оуэн и Бринкли (Owen, Brinkley, 1941) показали, что в данном рассмотрении влияние давления можно не принимать в расчет.

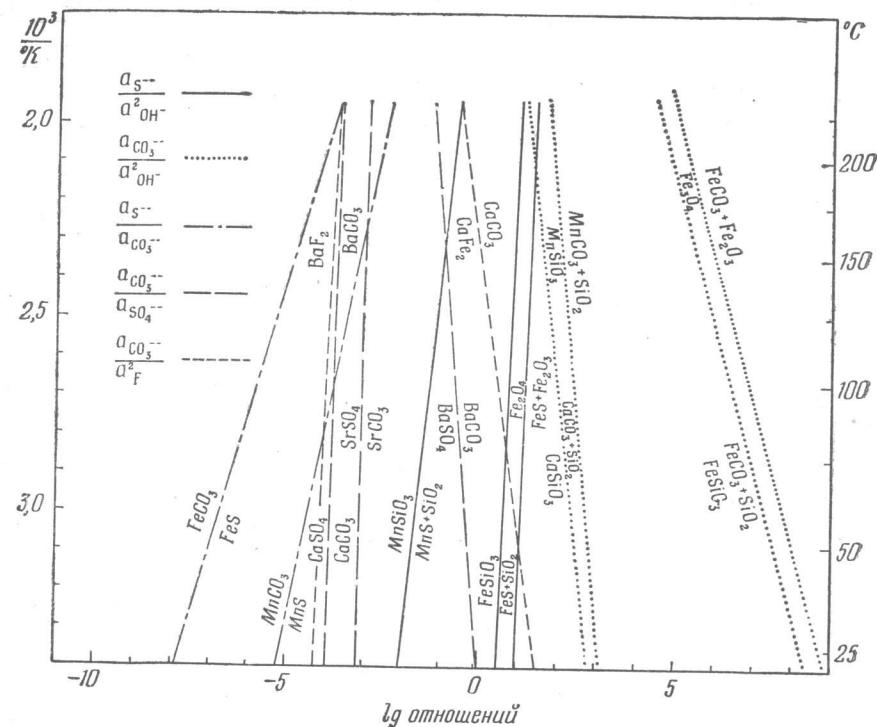
Трудно, если не невозможно, определить, до каких пределов данные, полученные для комнатной температуры, можно экстраполировать безошибочно. Поскольку отношения для различных металлов часто различаются по величине на несколько порядков (табл. 1), значительные температурные колебания констант произведения активностей могут быть приняты без большого искажения вычисленных значений.

Некоторые указания на влияние возрастающей температуры можно получить из уравнения Вант-Гоффа: $d \ln K/dT = \Delta H/R T^2$, где K — константа произведения активностей, ΔH — изменение теплосодержания, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура. Поскольку ΔH изменяется с температурой и поскольку отсутствуют достаточные данные для оценки величины ΔH для большинства реакций при желаемых температурах, вышеприведенное выражение дает лишь приблизительную оценку констант произведения активностей при повышенных температурах¹. На фиг. 2 представлено изменение отношений активностей анионов с температурой для некоторых главных металлов, вычисленных с применением уравнения Вант-Гоффа. На фиг. 3 показано изменение некоторых констант произведения активностей с повышением температуры, вычисленных по уравнению Вант-Гоффа, а также эмпирически полученные константы для трех реакций, которые нанесены, чтобы иллюстрировать характер отклонения от вычисленных величин.

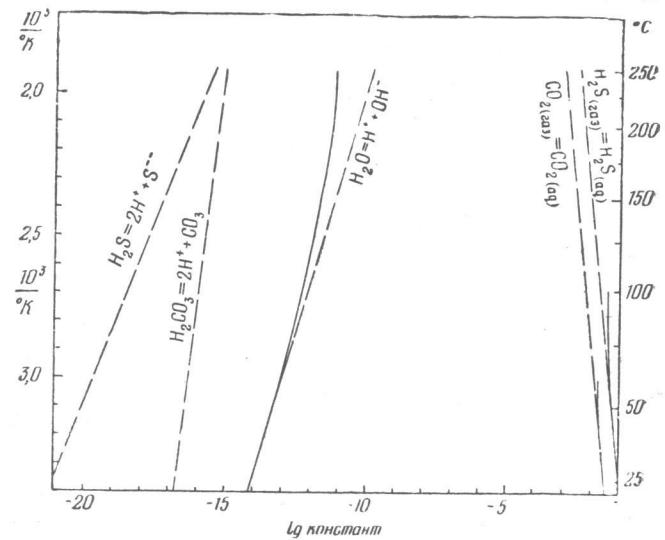
Недостаток термодинамических и химических данных затрудняет рассмотрение многих соединений, таких, как халькопирит, доломит, сульфосоли и большинство силикатов. Многие природные соединения значительно сложнее, чем те простые соединения, для которых имеются термодинамические данные. К примерам таких

¹ Вычисления растворимости некоторых сульфидов при более высоких температурах проведены Верхугеном (Verhoogen, 1938), который принял в расчет изменения ΔH с температурой для твердых фаз, но не смог оценить $d\Delta H/dT$ для растворимых составляющих; поэтому его данные следует пересмотреть.

2 Термодинамика



Фиг. 2. Изменение анионных отношений с температурой



Фиг. 3. Изменение констант произведения активностей с повышением температуры.

Сплошные линии отражают эмпирические данные; пунктирные — данные, вычисленные Вант-Гоффом.

приближений в вычислениях относятся SnS в станините и тиллите, FeSiO₃ для более сложных силикатов вроде хлорита, CaSiO₃ для более сложных силикатов, таких, как цеолиты, амфиболы, эпидоты и пироксены. В этих случаях природные сложные силикаты неизбежно более стабильны, чем те простые, которые фигурируют в подсчетах, иначе последние были бы на их месте. Следовательно, вычисленное отношение представляет минимум или максимум значения в зависимости от того, стоит ли приблизительный простой компонент в знаменателе или числителе отношения. Например, отношение $a_{\text{S}^{2-}}/a_{\text{OH}^-}$ для FeS—Fe(OH)₂ равно 10^{-3,7}, но так как минералом окисного железа является магнетит FeO·Fe₂O₃, или Fe₃O₄, данное отношение представляет собой лишь нижний предел и граница FeS и Fe₃O₄ должна быть при отношении, превышающем величину 10^{-3,7}. К счастью, в этой реакции более сложным соединением является магнетит, для которого мы располагаем термодинамическими данными, и константа активности для реакции Fe₂O₃ + Fe⁺⁺ + 2OH⁻ = Fe₃O₄ + H₂O может быть вычислена. Тогда отношение $a_{\text{S}^{2-}}/a_{\text{OH}^-}$ будет равным 10^{1,0}, что почти на пять порядков выше значения, данного для простого соединения Fe(OH)₂. Поэтому исследователь должен быть особенно осторожен, когда употребляет простые компоненты, пытаясь составить представление о более сложных.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ОБЛАСТЕЙ

Величины отношений для первичных рудных минералов, приведены на фиг. 1; кроме того, на этой фигуре установлены области отложения из гидротермальных растворов. Критерии для определения гидротермальных областей обсуждаются ниже.

Отношение $a_{\text{S}^{2-}}/a_{\text{CO}_3}$, возможно, одно из самых важных, полученных путем таких вычислений, поскольку оно дает ключ не только к самим двум ионам, но также позволяет представить относительные количества двух самых важных летучих веществ в рудных растворах — CO_2 и H_2S .

Положение верхнего предела для отношения $a_{\text{S}^{\cdot\cdot}}/a_{\text{CO}_3}$ строго определено. В рудных отложениях кальций всегда находится в карбонате, а не в сульфиде (за исключением олдгамита CaS , встречающегося только в метеоритах), и поэтому отношение никогда не превышает $10^{5.3}$. Приблизительную величину наиболее четкого верхнего предела можно получить на основании поведения марганца. Родохрозит MnCO_3 значительно более обычен, чем алабандин MnS ; из этого следует, что гидротермальное отношение приблизительно всегда ниже $10^{-5.1}$. Крайний нижний предел опре-

деляется свинцом, поскольку церуссит $PbCO_3$ не известен как первичный минерал. Кобальт, по-видимому, не пригоден для оценки этого отношения, так как CoS является только приближением для более сложных сульфидов; поэтому вычисленное отношение должно представлять собой наибольшее возможное значение. Обычно нахождение сидерита $FeCO_3$ в некоторых отложениях говорит за то, что отношение должно быть менее $10^{-7,7}$, иначе вместо сидерита будет отлагаться пирротин.

Отношение $a_{S^{--}}/a_{CO_3^{--}}$ может быть преобразовано в отношение парциальных давлений (фугативностей) сероводорода и углекислого газа следующим способом:

$$CO_2 \text{ (газ)} = CO_2 \text{ (водн.)}, \quad K_{CO_2} = \frac{a_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} = 10^{-1,5},$$

$$H_2S \text{ (газ)} = H_2S \text{ (водн.)}, \quad K_{H_2S} = \frac{a_{H_2S}}{P_{H_2S}} = 10^{-1,0},$$

$$H_2CO_3 = 2H^+ + CO_3^{--}, \quad K_{H_2CO_3} = \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{CO_3^{--}}}{a_{H_2CO_3}} = 10^{-16,7},$$

$$H_2S \text{ (водн.)} = 2H^+ + S^{--}, \quad K_{H_2S \text{ (водн.)}} = \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{S^{--}}}{a_{H_2S \text{ (водн.)}}} = 10^{-21,0}.$$

Отсюда имеем

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{CO_2}} = 10^{3,8} \frac{a_{S^{--}}}{a_{CO_3^{--}}}.$$

Тогда отношение P_{H_2S}/P_{CO_2} для $MnS - MnCO_3$ становится равным $10^{-1,3}$, а для $FeS - FeCO_3$ — $10^{-3,9}$.

В общем пределы отношения $a_{S^{--}}/a_{CO_3^{--}}$ во время отложения обычно меньше 10^{-5} и, как правило, порядка 10^{-8} . Поскольку сидерит относительно более обычен, чем алабандин, область гидротермальной обстановки, вероятно, простирается далее в сторону сидерита системы $FeS - FeCO_3$, чем в сторону алабандина системы $MnS - MnCO_3$ (фиг. 1). Железо и марганец присутствуют в гидротермальных рудах почти всегда вместе, поэтому более широкое распространение сидерита по сравнению с алабандином отражает скорее анионный состав рудообразующих растворов, чем геохимическое преобладание катионов.

Отношение $a_{CO_3^{--}}/a_{SO_4^{--}}$ наиболее определенное из представленных здесь. Барит $BaSO_4$ наиболее обычный бариевый минерал в гидротермальных отложениях, в то время как витерит $BaCO_3$ редок. Поэтому отношение в большинстве случаев бывает менее $10^{0,0}$. Стронциевые минералы нечасть в жильных отложениях в них

могут встречаться целестин $SrSO_4$ или стронцианит $SrCO_3$. Ангидрит $CaSO_4$ нехарактерен как гидротермальный минерал, но если присутствует, то в изобилии (для целей этого исследования разница между гипсом и ангидритом плюс вода не имеет значения). Поскольку кальцит более обычен, чем ангидрит, отношение в основном всегда больше $10^{-4,0}$. Поскольку возможны потери CO_2 и окисление сульфида в сульфат, обстановка горячих источников имеет значительно более низкие отношения.

Отношение $a_{CO_3^{--}}/a_{F^-}$. Только один фторид, флюорит, встречается в жилах, и обычно он присутствует с кальцитом. Поэтому дается отношение, равное $10^{1,6}$, которое более близко к нижнему пределу, так как SrF_2 (отношение менее $10^{-0,1}$) не встречается. Верхний предел неизвестен.

Отношение $a_{SO_4^{--}}/a_{F^-}$. Это отношение в слабой степени определяется как превышающее $10^{3,0}$ системой $SrF_2 - SrSO_4$, если отсутствуют фториды. Верхний предел неизвестен.

Отношения, включающие хлориды. Ни одно из отношений, включающих хлориды, не может быть использовано в этом исследовании гидротермальных процессов. Серебро, свинец и медь образуют единственные практически нерастворимые хлориды, в то время как эти же металлы образуют чрезвычайно нерастворимые сульфиды. Поэтому отношения в рудных растворах, вероятно, далеко сдвинуты от системы хлорид — сульфид, приведенной на фиг. 1.

Отношение $a_{S^{--}}/a_{OH^-}$. Крайний верхний предел этого отношения не может быть определен существующими данными, так как все металлы, для которых сделаны подсчеты, в гидротермальной обстановке находятся обычно в сульфидной, а не в окисной форме. Это только подтверждает геохимическую закономерность, согласно которой большинство металлов, находящихся в гидротермальных отложениях, халькофильны, а не лиофильны. Верхний предел может быть вычислен из отношений $UO_2 - US_2$ или $SnO_2 - SnS_2$, если данные для этих сульфидов имеются.

Отношение должно достигнуть величины, превышающей $10^{0,5}$, если пирротин и кварц отлагаются вместе. Закись олова непригодна для вычисления отношения, так как олово встречается в сложных сульфидах, для которых данные недостоверны. Магнетит также непригоден, поскольку он характерен для высокотемпературных отложений, для которых экстраполяция к низкотемпературным условиям ненадежна.

Для того чтобы мог образоваться редкий минерал пирохроит $Mn(OH)_2$, отношение должно быть порядка $10^{-2,4}$, а для образования родонита $MnSiO_3$ вместо кварца и алабандина — меньше

$10^{-2.0}$. Цинкит ZnO и виллемит $ZnSiO_4$ очень редкие гидротермальные (?) минералы, встречающиеся в изобилии во Франклине (Нью-Джерси) в ассоциации с ничтожным количеством сложных силикатов свинца. Это показывает, что отношение $a_{S^{--}}/a_{OH^-}^2$ лишь очень редко может быть ниже $10^{-8.7}$ (предполагается, что более сложные силикаты свинца достаточно устойчивы, чтобы поднять величину отношения до $ZnS-ZnO$, или $10^{-8.7}$).

Поскольку отношения, встреченные во Франклине, долгое время были загадочными для геологов, интересно указать на некоторые единственные в своем роде подсчеты, относящиеся к этому типу минерализации. Рудное тело характеризуется высокотемпературными цинково-марганцево-железными рудами, состоящими из различных минералов, с очень малым количеством свинца и меди и следами сульфидов. Рудные минералы представлены главным образом франклинитом $(Fe, Mn, Zn)O \cdot (Fe, Mn)_2O_3$, виллемитом Zn_2SiO_4 , тефроитом Mn_2SiO_4 и цинкитом ZnO . Были выдвинуты различные теории, от метаморфизма первичных руд до метаморфизма окисленных эпигенетических отложений и гидротермального происхождения, но все они недостаточно убедительны. На фиг. 1 показано, что тремя металлами, предпочтительно отлагающимися в виде окислов, а не сульфидов (пренебрегая окисью олова, поскольку оно обычно окисляется в кассiterит), являются марганец, железо и цинк — три рудообразующих металла месторождения Франклин. К другой интересной черте относится то, что хотя большинство цинковых руд содержит заметные количества кадмия, его мало во Франклине. Эта черта также отчетливо отражена на фиг. 1, где кадмий имеет отношение сульфида к карбонату по величине очень близкое к отношению свинца к цинку, в то время как отношение сульфида кадмия к гидрокисилю близко к отношению свинца к тем же анионам и сильно отлично для аналогичных соединений цинка. Поэтому, хотя механизм переноса и отложения руд Франклина до сих пор необъясним, минеральный состав очень хорошо укладывается в общую схему, так как величина отношения $a_{S^{--}}/a_{OH^-}^2$ во время отложения необыкновенно низка. Отношения, вычисленные здесь, дают в лучшем случае безусловно очень грубое приближение к действительным отношениям для таких высокотемпературных отложений, какими существуют во Франклине.

Отношение $a_{CO_3^{--}}/a_{OH^-}^2$. Для сидерита и кварца, отлагающихся совместно, отношение должно быть по меньшей мере равным $10^{8.3}$, а при сосуществовании гематита и сидерита оно поднимается до $10^{8.7}$. Для родонита $MnSiO_3$, если он образуется вместо родохрозита и кварца, отношение должно быть менее $10^{3.1}$.

Поскольку волластонит $CaSiO_3$ обычно не замещает кальцит и кварц в гидротермальных условиях, то величина $10^{2.7}$, за редким исключением, должна быть нижним пределом для этого отношения, т. е. в условиях недостатка кремния, когда значение его может быть ниже $10^{2.6}$ и предпочтительно образуется пирохроит, а не родохрозит.

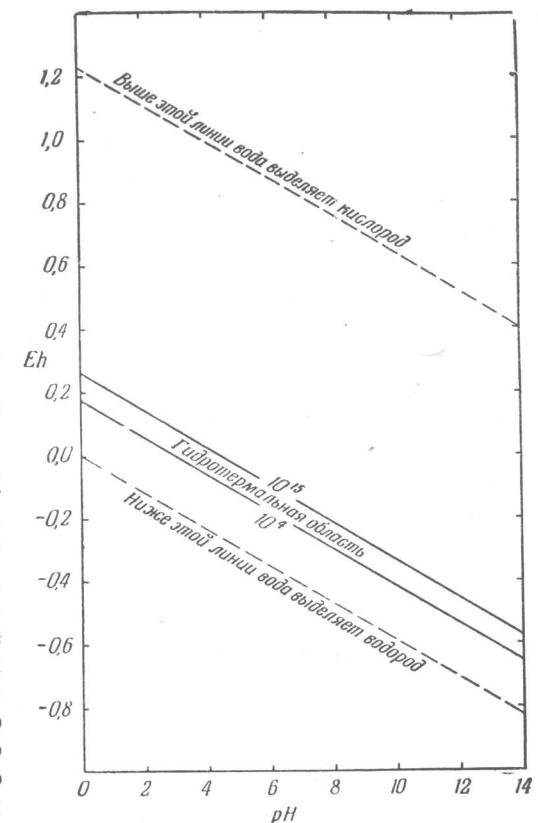
Отношение
 $a_{SO_4^{--}}/a_{S^{--}}$.

Это отношение представляет особенный интерес, так как дает возможность оценить окислительно-восстановительный потенциал Eh в гидротермальной обстановке. К сожалению, это отношение не может быть определено непосредственно, поскольку большинство элементов, которые образуют нерастворимые сульфаты, не образуют нерастворимых сульфидов. Исключением является свинец, но его сульфид так мало растворим по сравнению с сульфатом, что нельзя получить достоверных данных. Однако, используя отношения

$$a_{S^{--}}/a_{CO_3^{--}}$$

$$\text{и } a_{CO_3^{--}}/a_{SO_4^{--}},$$

можно получить некоторое представление о максимуме и минимуме для отношения $a_{SO_4^{--}}/a_{S^{--}}$. Если взяты приемлемые значения для отношения $a_{S^{--}}/a_{CO_3^{--}}$ от 10^{-4} до 10^{-10} и для отношения $a_{CO_3^{--}}/a_{SO_4^{--}}$ от 10^0 до 10^{-5} , то наибольшие приемлемые значения для отношения $a_{SO_4^{--}}/a_{S^{--}}$ будут находиться в преде-



Фиг. 4. Предельные значения $a_{SO_4^{--}}/a_{S^{--}}$ для большинства гидротермальных растворов в зависимости от величин pH и Eh при температуре $25^\circ C$.

лах от 10^4 до 10^{15} . Это большая, но не недопустимая вариация с точки зрения возможности окисления сульфидов в сульфат при воздействии насыщенных кислородом подземных вод и сопутствующем изменении pH. Как показано на фиг. 4, это дает очень узкую полосу на диаграмме Eh—pH. Следующее уравнение — одно из интереснейших в этом обсуждении: $S^{--} + 4H_2O = SO_4^{--} + 8H^+ + 8e^-$. Чтобы найти Eh этой системы применяется обычное электрохимическое уравнение

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{SO_4^{--}} \cdot a_{H^+}^8}{a_{S^{--}}},$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, E — электродвижущая сила рассматриваемой системы, E^0 — электродвижущая сила, когда все компоненты имеют общую активность, а nF — число Фарadays. Поскольку Eh равно E , то

$$Eh = -E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{SO_4^{--}} \cdot a_{H^+}^8}{a_{S^{--}}},$$

или, подставив значения и перейдя к десятичным логарифмам, получим

$$Eh = -E^0 + \frac{0,059}{8} \lg \frac{a_{SO_4^{--}} \cdot a_{H^+}^8}{a_{S^{--}}},$$

а заменяя pH равным $-\lg a_{H^+}$, получаем

$$Eh = -E^0 + \frac{0,059}{8} \lg \frac{a_{SO_4^{--}}}{a_{S^{--}}} - 0,059 \text{ pH}.$$

Из данных Латимера (Latimer, 1952), $E^0 = -0,148$ в. Подставляя крайние значения, выведенные выше для отношения $a_{SO_4^{--}}/a_{S^{--}}$, в последнее уравнение, получаем диаграмму Eh—pH (фиг. 4).

Парциальные давления CO_2 и H_2S

Отношение $a_{CO_2^{--}}/a_{OH^-}^2$ может быть непосредственно приравнено к термодинамическому парциальному давлению CO_2 при помощи следующих отношений:

$$CO_2 \text{ газ} = CO_2 \text{ водн.}, \quad K_{CO_2} = \frac{a_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} = 10^{-1,5},$$

$$H_2O = H^+ + OH^-, \quad K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 10^{-14,0},$$

$$H_2CO_3 = 2H^+ + CO_3^{--}, \quad K_{H_2CO_3} = \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{CO_3^{--}}}{a_{H_2CO_3}} = 10^{-16,7},$$

Заменяя все эти уравнения одним выражением получаем

$$P_{CO_2} = 10^{-9,8} \frac{a_{CO_3^{--}}}{a_{OH^-}^2}$$

Это уравнение, связанное разумными пределами для отношения $a_{CO_3^{--}}/a_{OH^-}^2$ от 10^2 до 10^{10} , дает (при $25^\circ C$) парциальное давление CO_2 , которое почти всегда менее 1 атм. Даже при температуре $200^\circ C$ и парциальном давлении CO_2 (как вычислено из уравнения Вант-Гоффа) для всех констант, кроме констант для воды, для которой использованы эмпирические данные (фиг. 2, 3), изменяется по крайней мере от 10^{-27} до $10^{0,7}$ атм, что определяется соответственно связями $MnCO_3 + SiO_2 - MnSiO_3$ и $FeCO_3 + Fe_2O_3 - Fe_3O_4$. Если предположить, что большинство гидротермальных обстановок представлено точками широкого «спектра» давлений CO_2 , то, следовательно, твердость фазы CO_2 , соответствующая урановым отложениям плато Колорадо, согласно предположению Гаррелса и Рихтера (Garrels, Richter, 1955), не является рудообразующей для большинства гидротермальных отложений. Для существования твердой фазы CO_2 потребовалось бы высокое давление CO_2 и, поскольку $MnSiO_3$ не сможет осаждаться из такой системы (будет образовываться $MnCO_3$), давление CO_2 (очевидно, достаточно высокое для образования твердой фазы CO_2) не может существовать во всех гидротермальных растворах. Таким образом, поскольку сульфидные руды ассоциируют в одних отложениях с родонитом, а в других — с сидеритом, то плотность фазы CO_2 несущественна для переноса этих руд. Нахождение жидкой CO_2 в жидких включениях при комнатной температуре ($P_{CO_2} 73$ атм или больше) обычно ограничено минералами изверженных и метаморфических пород, пегматитов и высокотемпературных жил, для которых данные, вычисленные для комнатной температуры, непригодны.

Подобное отклонение для H_2S дает величину $P_{H_2S} = 10^{-6,0} (a_{S^{--}}/a_{OH^-}^2)$ при $25^\circ C$. Если принять реальное отношение $(a_{S^{--}}/a_{OH^-}^2)$ равным $10^{1,0}$, то парциальное давление H_2S будет равным $10^{-5,0}$ атм. Это согласуется с отсутствием жидкого H_2S во включениях минералов. Увеличение температуры лишь незначительно повышает P_{H_2S} (подсчитано так же, как для CO_2), но даже при $200^\circ C$ давление остается порядка ниже 1 атм.

ОБСУЖДЕНИЕ

Эти подсчеты не позволяют сделать выводы об определенном составе рудообразующих растворов; имеется возможность лишь установить некоторые пределы их разнообразию. Принципы, использованные для выведения отношений, независимы от температуры и давления, но факты, приведенные здесь, рассматриваются критически при экстраполяции для области рудоотложения в условиях высоких температур и давлений. Для дальнейших исследований необходимы надежные термодинамические и химические данные.

Проблема изменения от относительных к абсолютным значениям для обсуждаемых анионов не имеет простого решения. Однако если активность одного из анионов может быть выражена в числах, то для остальных она может быть подсчитана. Для иллюстрации этого положения рассмотрим гипотетическое рудное тело, имеющее следующий, несколько идеализированный минеральный состав: галенит, сфалерит, алабандин, кварц, родонит, кальцит, родохрозит, ангидрит, барит и флюорит. Если на какое-то мгновение предположить, что все эти минералы отлагаются из равновесного с ними раствора и если данные для комнатной температуры приложимы для этих «отложений», то могут быть вычислены следующие отношения:

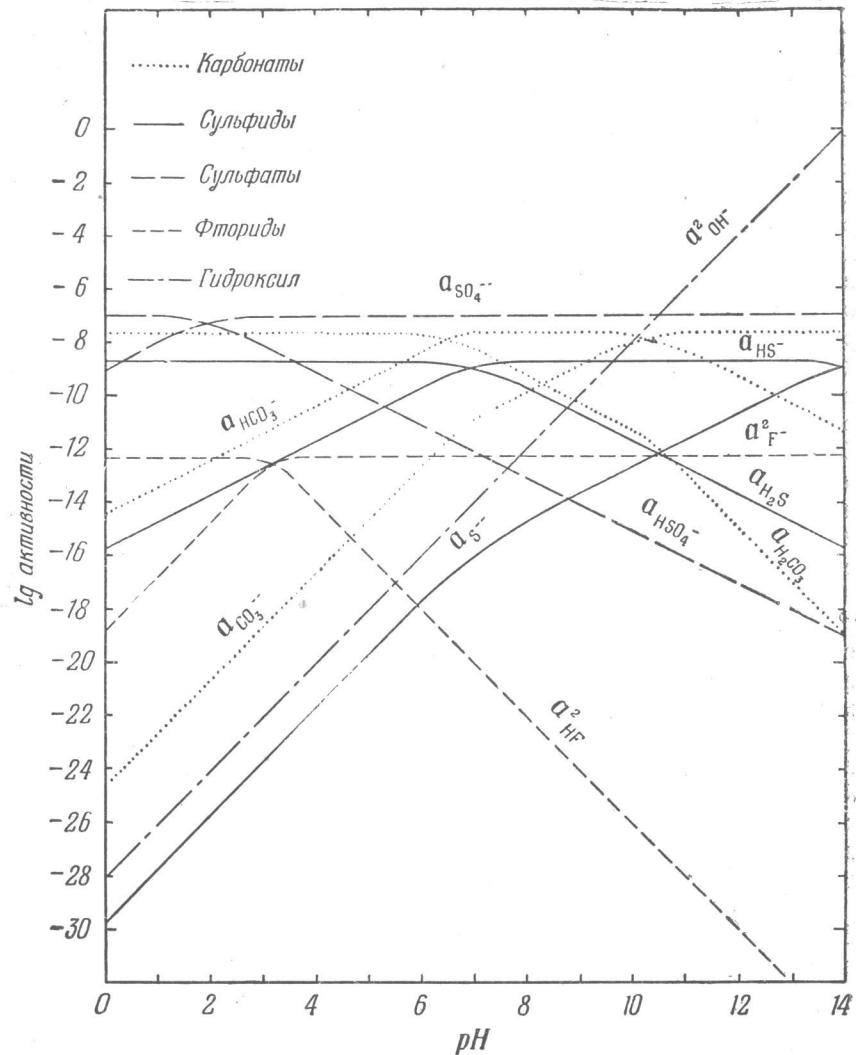
$$\begin{aligned} a_{\text{S}^{--}}/a_{\text{CO}_3^{--}} &= 10^{-5,1}, \quad a_{\text{CO}_3^{--}}/a_{\text{SO}_4^{--}} = 10^{-3,9}, \\ a_{\text{CO}_3^{--}}/a_{\text{F}^-}^2 &= 10^{1,4}, \\ a_{\text{SO}_4^{--}}/a_{\text{F}^-}^2 &= 10^{5,3}, \quad a_{\text{S}^{--}}/a_{\text{OH}^-}^2 = 10^{-2,0}, \\ a_{\text{CO}_3^{--}}/a_{\text{OH}^-}^2 &= 10^{3,1}. \end{aligned}$$

Если предположить далее, что pH во время отложения равно 7,0 и что активность равна концентрации, можно подсчитать следующие концентрации: $\text{OH}^- = 10^{-7,0}$; $\text{F}^- = 10^{-6,2}$; $\text{CO}_3^{--} = 10^{-10,9}$, $\text{SO}_4^{--} = 10^{-7,0}$ и $\text{S}^{--} = 10^{-16,0}$. Парциальные давления CO_2 и H_2S равны $10^{-6,7}$ и $10^{-8,0}$ atm соответственно. Из отношения $a_{\text{SO}_4^{--}}/a_{\text{S}^{--}}$ вычисленное отношение $Eh = 0,20$ e. Если провести вычисление еще дальше, так, чтобы оценить активность катионов, то раствор окажется нереально обогащенным Ca^{++} , Ba^{++} и Mn^{++} . Однако если предположить, что эта же минеральная ассоциация осаждается при температуре 125°C , а не при комнатной температуре, то оценка будет не вполне верной. Используя эмпирические данные для ионизационного потенциала воды и уравнение Вант-Гоффа для экстраполяции других констант произведения активностей, а также предположив, что $\text{pH} = 7,0$ (слабощелочное

вследствие увеличивающейся ионизации воды), подсчитаем следующие активности: $\text{OH}^- = 10^{-4,9}$; $\text{CO}_3^{--} = 10^{-7,3}$; $\text{SO}_4^{--} = 10^{-3,6}$; $\text{S}^{--} = 10^{-10,7}$; $\text{F}^- = 10^{-3,8}$; $\text{Ca}^{++} = 10^{-1,6}$; $\text{Mn}^{++} = 10^{-3,1}$; $\text{Ba}^{++} = 10^{-4,3}$; $\text{Zn}^{++} = 10^{-9,7}$ и $\text{Pb}^{++} = 10^{-11,7}$. Парциальное давление CO_2 и H_2S равно $10^{-4,2}$ и $10^{-6,0}$ atm соответственно. В реальных рудах наблюдается обычно определенная последовательность отложения, и поэтому предположение, что все минералы отлагаются из того же раствора, необоснованно. Однако многочисленны примеры, когда два или более минералов, по-видимому, отлагаются одновременно, и поэтому некоторые отношения активностей ионов могут быть определены. Имеется слишком много не поддающихся оценке переменных, чтобы в настоящее время можно было произвести подобные точные вычисления для какого-либо реального рудного тела; но возможно обобщение, подобное тому, которое с полным основанием сделано на фиг. 1; дальнейшее усовершенствование будет проведено по получении добавочных данных. Следует заметить, что жильные минералы, имеющие меньшее для нас значение, дают большую часть сведений, в то время как наиболее интересные и даже подробно описанные в литературе рудные сульфиды мало вскрывают природу рудообразующих растворов.

Изучение состава первичных жидких включений из минералов рудных отложений является лучшим методом для получения абсолютных значений концентрации отдельных анионов. Однако даже если аналитические процедуры производятся по одному и тому же методу, то высокие концентрации обычных солей во включениях (Smith, 1953) представляются нереальными, так что активности не могут быть приравнены концентрации без вычисления коэффициента активности. Активность гидроксилиона во время отложения можно вычислить из активностей раствора во время его взаимодействия с боковыми породами из условий осаждения вуртцита и марказита вместо сфалерита и пирита.

Изменения pH вызывают различное изменение отношений. На фиг. 5 показан характер изменений активности каждого аниона в закрытой системе при изменении только pH. Отношение в одной диаграмме при $\text{pH} = 7$ избрано для гипотетического рудного тела, описанного выше. Увеличение значения pH ведет к слабому увеличению отношения $a_{\text{S}^{--}}/a_{\text{CO}_3^{--}}$, и MnCO_3 будет стремиться перейти в MnS , но эффект слаб, пока pH не превысит 11. Однако эффект отношений, включающих один из ионов SO_4^{--} или F^- (но не обоих), выражен резко. Эти два иона, в незаметных количествах добавленные при диссоциации других веществ, вызывают переход HCO_3^- , HS^- , H_2O и др. в CO_3^{--} , S^{--} и OH^- . Поэтому CaSO_4 и CaF_2 должны замещаться CaCO_3 . Соединение MnSiO_3 также должно стремиться образовываться из



Фиг. 5. Изменение разновидностей ионов с изменением величины при температуре 25° С.

Значения pH взяты для гипотетического рудного тела, описанного в тексте.

MnS и MnCO₃. Помимо того, что при значениях pH ниже 7 будет происходить весьма слабое взаимодействие между карбонатами, сульфидами, силикатами и гидроксилами (так как отношения активностей тут почти постоянны), уменьшение значений pH производит эффект, обратный увеличению pH.

Очевидно, иногда в природных системах, где наблюдается осаждение минералов, некоторые анионы удаляются из раствора ранее других. В этих случаях катионы оказывают буферное действие на анионные отношения. Наиболее важные буферы — железо и кальций, а затем барий и стронций.

Эти вычисления хотя и определяют состав, который предпочтителен при образовании осадков, однако они не дают возможности определить, будет ли происходить осаждение. Этот факт и наблюдение над многочисленными гидротермальными минералами, которые могут замещать более ранние минералы (гидротермальные или другие), назодят на мысль, что условия отложения и транспортировки не обязательно разделены неизменным (жестким) физико-химическим барьером. Поэтому условия, при которых происходит отложение, могут также в первом приближении отвечать обстановке переноса. Например, когда галенит замещает сфалерит, цинк должен возвратиться в раствор и быть отложенным где-нибудь в форме сфалерита; поэтому условия переноса и отложения сфалерита не особенно отличаются друг от друга.

Все эти вычисления полностью не зависят от любых усложнений металлических катионов. Поэтому, чтобы добиться при полном растворении достаточной величины для транспортировки металлов (и анионов, с которым они связаны) в геологически приемлемом объеме раствора, следует обратиться к комплексным ионам. Комплексы, особенно включающие сульфиды и гидросульфиды, применялись при решении геологических проблем Бекером (Becker, 1888), Смитом (Smith, 1940, 1943), Дрейером (Dreyer, 1940), Гаррелсом (Garrels, 1941), Краускопфом (Krauskopf, 1951 а, б), Гаррелсом и Дрейером (Garrels, Dreyer, 1952), Хемли (Hemley, 1953), Томпсоном (Thompson, 1954) и др.

Изменяя вычисления так, чтобы оценивались не анионные, а катионные отношения, можно установить относительную степень комплексообразования между двумя сульфидами, которые осаждаются одновременно. Например, свинец в 10³ раз менее растворим, чем цинк, при 25° С в сульфидном растворе, не содержащем комплексов. Если текстуры руд показывают, что приблизительно равные количества галенита и сфалерита были отложены одновременно, то необходимо заключить, что отношение $a_{\text{Zn}^{++}}/a_{\text{Pb}^{++}}$ было равным 10³ и поэтому свинец должен был в 10³ раз более связан в комплекс, чем цинк. Низкое парциальное давление H₂S, вычисленное из отношения $a_{\text{S}^{--}}/a_{\text{OH}^-}^2$,

представляет серьезное возражение против образования растворимых комплексом сульфидов или гидросульфидов для большинства металлов (образованию комплексов способствует высокая активность S^{--} и HS^-). Если рост температуры не вызывает внезапного значительного увеличения давления H_2S , необходимого для устойчивости комплексов, оказывается, что комплексные сульфиды или гидросульфиды в качестве механизма переноса (при геологически приемлемом pH) могут быть приняты только для тех металлов, которые образуют очень устойчивые комплексы, а именно ртуть, мышьяк, сурьма и, возможно, золото и серебро. Это не исключает возможности образования комплексов, включающих другие окисленные состояния серы.— полисульфиды, тиосульфиды и др.

Вычисленные отношения имеют силу убедительного доказательства в пользу существования комплексных ионов для большинства сульфидообразующих металлических элементов в рудообразующем флюиде; с другой стороны, они опровергают идею, согласно которой транспортировка большинства сульфидов обязана огромным объемам раствора, чemu способствовала увеличенная растворимость при повышении температуры. Основанием построения гипотезы комплексных ионов послужила необходимость получения растворимости, во много раз большей, чем растворимость, выраженная в активностях металлических ионов; другими словами, коэффициенты активности должны быть чрезвычайно малыми. По-видимому, механизмом для резкого уменьшения коэффициента активности является образование одного или более типов комплексных ионов. Учитывая это, рудное тело, подобное тому, какое можно обнаружить среди отложений Миссисипи, относящихся к низкотемпературному типу, надо выбрать так, чтобы в нем содержались равные количества (в молях) кальцита, барита, сфалерита и галенита. Раствор, из которого эти минералы осаждались, предположительно имел такой же анионный состав, как и вышеописанный для случая гипотетического рудного тела, т. е. $CO_3^{--} = 10^{-7.3}$, $SO_4^{--} = 10^{-3.6}$, $S^{--} = 10^{-10.7}$ при $125^\circ C$.

Активности основных катионов следующие: $Ca^{++} = 10^{-1.6}$; $Ba^{++} = 10^{-4.3}$; $Zn^{++} = 10^{-9.7}$ и $Pb^{++} = 10^{-11.7}$. Если действительная концентрация свинца в растворе равна активности Pb^{++} , т. е. комплексы свинца отсутствуют, то для транспортировки одного моля свинца требуется $10^{11.7} л$ раствора¹. В этом же

¹ Краускопф (Krauskopf, 1951 а) обсудил этот вопрос для ртутных месторождений с точки зрения геологически осуществимых объемов раствора и заключил, что абсолютный минимум концентрации металла равняется $0,0001 g/m$. Томпсон (Thompson, 1954) вычислил минимальную цифру в $0,1 g/m$, которая представляется более реальной, по крайней мере для ртутных месторождений. Как Краускопф, так и Томпсон заключают, что комплексы имеют большое значение.

объеме раствора будет переносяться $10^{10.1}$ моль Ca^{++} , $10^{7.4}$ моль Ba^{++} , $10^{2.0}$ моль Zn^{++} . Так как рудное тело характеризуется равным количеством кальцита, барита, сфалерита и галенита, то огромные количества кальция, бария и цинка и должны были остаться в растворе после отложения руды. В этом случае избыток кальцита, барита и сфалерита должен был отлагаться еще где-нибудь или переходить в поверхностные воды. Поскольку в большинстве горячих источников (которые считаются «выходами» современных гидротерм) и в растворах, вытекающих из этих источников, барит и сфалерит редки, то отсюда следует, что большая часть барита и сфалерита должна была отложиться на глубине, т. е. в рудных телах. Таким образом, объем рудообразующего раствора должен был быть достаточно малым, ибо на поверхность больших количеств барита и сфалерита не приносилось. Поэтому, если отказаться от комплексов, свинец не может быть перенесен в количествах, достаточных для образования рудного тела. Численные значения в этих подсчетах могут меняться в широких пределах. В тех же условиях, как и свинец, находятся ртуть, сурьма, мышьяк, серебро, золото, кадмий, цинк и медь, и теория комплексов служит объяснению их переноса. Природа комплексов не ясна, но из вышеприведенного описания очевидно, что лишь на основании комплексов сульфидов и гидросульфидов нельзя объяснить поведение свинца, цинка, меди и кадмия. Другие катионы, такие, как Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} и Mn^{++} , вероятно, переносятся в некомплексной форме. Положение железа точно неизвестно, так как растворимости его минералов занимают промежуточное положение между растворимостями определенно комплексообразующими и, вероятно, некомплексообразующими металлами.

Подводя итог, можно сказать, что металлы, образующие особенно нерастворимые сульфиды, должны переноситься как комплексные ионы; в противном случае огромные объемы растворов, необходимые для их переноса, растворили бы и вынесли более растворимые карбонаты, сульфаты и другие соединения, находящиеся с ними в ассоциации в руде. При вычислении анионных отношений установлены некоторые несовместимые пары минералов. Уже упоминалось, что пирохроит и кварц нестабильны по отношению к образованию родонита. К некоторым другим несовместимым парам относятся: сидерит—алабандин, ангидрит—стронцианит, ангидрит—витерит, целестин—витерит, сидерит—родонит, пиротин—родонит. Если мы предположили, что термальный эффект не меняет взаимоотношений, то отсутствие несовместимых ассоциаций должно служить подтверждением существования равновесия во время осаждения. Конечно, вполне возможно, что раствор изменяется во времени, и поэтому в одном

и том же рудном теле можно встретить несовместимые фазы.

Настоящим обсуждением мы главным образом имеем целью дать интерпретацию гидротермальных отложений. Но выдвинутые здесь принципы можно с успехом применить к любому типу осаждения или замещения, такому, как сингенетическое отложение металлических сульфидов или карбонатов в осадке или образование вторичных минералов в зоне окисления. Например, кальцит хорошо осаждается из морской воды только в том случае, если отношение $a_{\text{CO}_3^{--}}/a_{\text{CO}_4^{4-}}$ будет превышать $10^{-3.9}$; при более низких значениях этого отношения выпадает гипс (ангидрит). В зоне окисления в том случае, если отношение $a_{\text{S}^{--}}/a_{\text{CO}_3^{--}}$ имеет величину около 10^{-16} , сфалерит замещается смитсонитом и в это же время гринокит CdS осаждается при выходе кадмия из сфалерита. Подобным же путем, на основании величины отношения $a_{\text{S}^{--}}/a_{\text{OH}^-}^2$, можно решить, будут ли серебро, медь и ртуть оставаться в виде сульфидов или образовывать вторичные сульфиды, даже если марганцевые, железные, цинковые и свинцовые сульфиды будут переходить в окисные минералы. Однако надо располагать многочисленными иными данными, чтобы появилась возможность приложить эти отношения к отдельным месторождениям, и требуется затратить еще много труда, прежде чем станет известен состав рудоносных растворов. Необходимы также дополнительные данные для повышенных температур. Вычисления растворимости, которые основаны на экстраполяции низкотемпературных данных Верхугена (Verhoogen, 1938), так же как и использованные в этой статье, ждут экспериментальной проверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе принципов термодинамики подсчитано несколько пределов изменений некоторых анионных отношений в рудообразующем растворе при температуре 25°C . Этот способ может принести очень ценные сведения, которые проливают свет на генезис руд, но для окончательных выводов необходимы данные при повышенных температурах.

Предварительные выводы следующие:

1. Рудообразующие растворы весьма богаты CO_2 по отношению к H_2S .

2. Давление CO_2 достаточно низкое, так что ожидаемая CO_2 в рудообразующей фазе для большинства отложений маловероятна.

3. Для переноса большинства металлов, образующих сульфиды, необходимы комплексные ионы, несмотря на то, что дав-

ление H_2S слишком низкое, чтобы образовать их. Возможно, комплексы являются сульфид- или гидросульфид-ионами (за исключением ртути, мышьяка и сурьмы и, возможно, серебра и золота).

4. Окислительно-восстановительный потенциал отложения (при 25°C) выводится из отношения сульфата к сульфиду и для большинства отложений равен

$$\text{Eh} \text{ (в вольтах)} = 0,22 \pm 0,04 - 0,059\text{pH}.$$

5. Эти вычисления помогают объяснить взаимоотношения между минералами в зоне окисления или в осадочных образованиях.

ЛИТЕРАТУРА

- Becker G. F., 1888. Mercury deposits of the Pacific Slope, *U. S. Geol. Surv. Mon.*, 13, 432.
 Dreyer R. M., 1940. Geochemistry of mercury mineralization, *Econ. Geol.*, 35, 17—48, 140—157, 905—909 (1940).
 Gagrels R. M., 1941. The Mississippi Valley type of lead-zinc deposits and problems of mineral zoning, *Econ. Geol.*, 36, 729—744.
 Gagrels R. M., Dreyer R. M., 1952. Mechanism of limestone replacement at low temperature and pressure, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 63, 325—379.
 Gagrels R. M., Richter D. H., 1955. Is carbon dioxide an ore-forming fluid under shallow-earth conditions? *Econ. Geol.*, 50, 447—458.
 Hemley J. J., 1953. A study of lead sulfide solubility and its relation to ore deposition, *Econ. Geol.*, 48, 113—138 (1953).
 Krauskopf K. B., 1951a. Physical chemistry of quicksilver transportation in vein fluids, *Econ. Geol.*, 46, 498—523.
 Krauskopf K. B., 1951b. Solubility of gold, *Econ. Geol.*, 46, 858—870.
 Latimer W. M., 1952. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution, New York, Prentice-Hall.
 Owen F. F., Brinkley S. R., 1941. Calculations of the effects of pressure upon ionic equilibria in pure water and in salt solutions, *Chem. Rev.*, 29, 461—474.
 Smith F. G., 1940. Solution and precipitation of lead and zinc sulfides in sodium sulfide solution, *Econ. Geol.*, 35, 646—658.
 Smith F. G., 1943. The alkali sulfide theory of gold deposition, *Econ. Geol.*, 38, 561—590.
 Smith F. G., 1953. Historical development of inclusion thermometry, Univ. of Toronto Press.
 Thompson G. A., 1954. Transportation and deposition of quicksilver ores in the Terlingua district, Texas, *Econ. Geol.*, 49, 175—197.
 Verhoogen J., 1938. Thermodynamic calculation of the solubilities of some important sulfides up to 400°C , *Econ. Geol.*, 33, 34—51, 775—778.

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ КВАРЦА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ГАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ¹

Р. МОЗЕБАХ

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ВОПРОСА

Ван Ньивенбург и ван Зон (van Nieuwenburg, van Zon, 1935) впервые опубликовали количественные данные о растворимости кварца в воде при повышенных температурах и давлениях. Морей (Morey, 1942) сомневался в правильности этих данных.

Очевидно, ван Ньивенбург и ван Зон считали свои данные не слишком точными, что видно из названия их статьи: «Полуколичественные измерения растворимости кварца в надкритическом паре».

Когда в 1939—1945 гг. возникла необходимость искусственного получения кварца в промышленном масштабе, к решению этой задачи подошли с различных направлений. Точное знание величин растворимости кварца в воде при повышенных температурах и давлениях, обозначаемых ниже для краткости гидротермальными условиями, есть одна из предпосылок решения проблемы выращивания кварца. Кроме этого промышленно-технического значения, знание величин растворимости кварца в гидротермальной области имеет важное значение и для изучения типа системы, состоящей из трудно- и легколетучих веществ, из которых труднолетучее вещество должно отделяться от легколетучего вблизи своей критической точки при выбранных температурных условиях. Первыми сообщили об этом Ханней и Хогарт (Наппау, Hogarth, 1879—1880), впоследствии высказали в печати свои соображения Ниггли (Niggli, 1912, 1937), Смитс (Smits, 1930), Морей и Ингерсон (Morey, Ingerson, 1937) и Морей (Morey, 1942).

В Германии гидротермальные величины растворимости кварца количественно определялись Наккеном и его сотрудниками. Однако ввиду того, что публикация этих данных требовала времени и была возможность представить их лишь в виде диаграммы изобар растворимости (Nacken, 1950), автор для более подробного изучения системы $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальной сфере использовал неопубликованные данные (Mosebach, 1952). Растворимость кварца представлена в пространственной системе координат давление—температура—растворимость в виде эмпирически полученных

ных поверхностей растворимости, а также в виде построения изотерм растворимости в диаграмме $P - C$, изобар растворимости в диаграмме $T - C$ и изолит в диаграмме $T - P$.

В Америке Гиллингем (Gillingham, 1948), Кеннеди (Kennedy, 1950 a), Морей и Хессельгессер (Morey, Hesselgesser, 1951 a, b) обратились к той же проблеме, так что в настоящее время система SiO_2 (β -кварц) — H_2O в гидротермальной сфере относится, по-видимому, к наиболее изученной системе, состоящей из труднолетучего и легколетучего компонентов.

В особенности следует отметить определения Кеннеди (Kennedy, 1950a), так как его методика обещает особую точность. Его данные дополняются таблицами давление—температура — объем и таблицами плотности воды при температуре от 200 до 1000°С и давлений от 100 до 2500 бар с относительно узкими интервалами (Kennedy, 1950 b). Табличные данные в области повышенных температур и давлений основаны на точных измерениях Кеннеди, а в области более низких температур и давлений использовались данные Киса (Keyes, 1933), Смита и Киса (Smith, Keyes, 1934), Киса, Смита и Джерри (Keyes, Smith, Gerry, 1936).

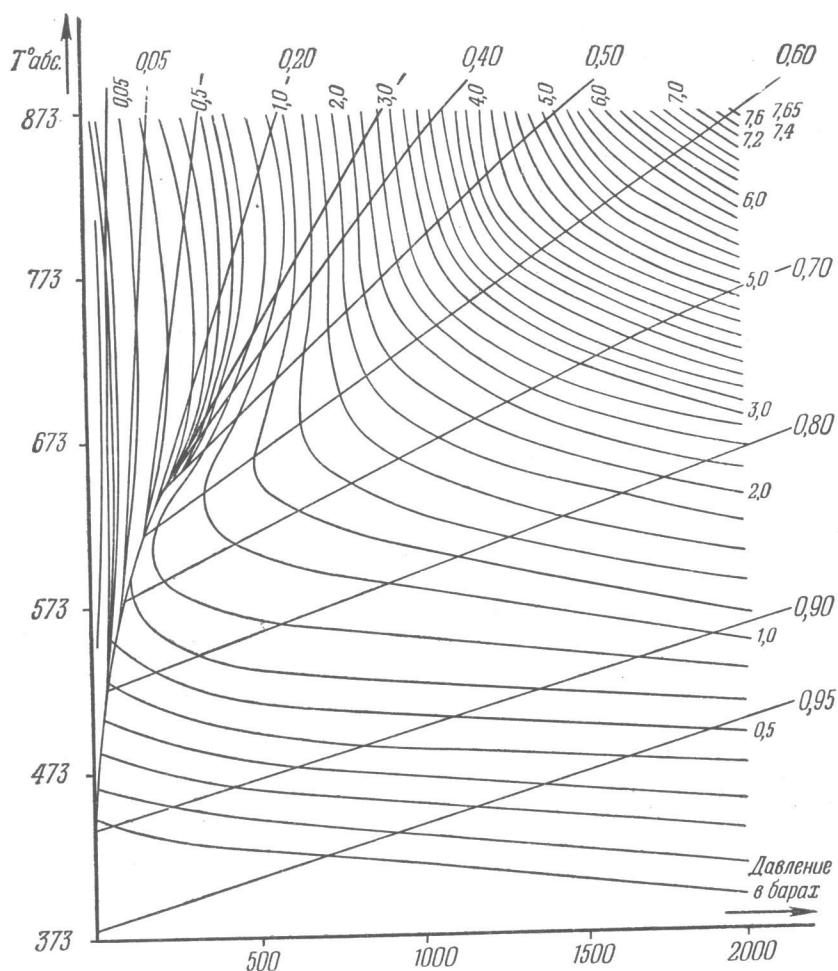
Морей и Хессельгессер (Morey, Hesselgesser, 1951a, b) опубликовали величины растворимости для относительно высоких температур и давлений (600°С и 2000 бар) и результаты определений при более низких температурах и давлениях. Их данные, точно так же как и данные всех других экспериментаторов, доказывают замечательную точность первых определений ван Ньивенбурга и ван Зона (van Nieuwenburg, van Zon, 1935). Эти определения, впрочем, касаются области, расположенной выше области, ограниченной значениями $P - T$.

Методы, по которым определялись величины растворимости кварца в воде, можно найти в цитированных статьях. Данные различных авторов сведены для критического сопоставления в табл. 2—4.

Так как области давления и температуры частично перекрываются и определения получены в разное время различными методами и аппаратурой, можно сделать вывод о достоверности величин растворимости.

Если при имеющихся трудностях, касающихся методики или проведения экспериментов, считать допустимым предел ошибки в $\pm 10\%$, которым можно пренебречь при очень малых абсолютных величинах растворимости, то полученные данные гармонично складываются в общую картину, подобную представленной автором (Mosebach, 1952, стр. 452), но более точную; последнее особенно касается условий повышенных температур и давлений и лучше подтверждаемых точками определения. Частично данные отдельных исследователей кажутся относительно более точными, но совпадение всех данных, даже при значительных ошибках, говорит в

¹ R. Mosebach, Die hydrothermale Löslichkeit des Quarzes als heterogenes Gasgleichgewicht, *Neues Jahrb. für Min. Abh.*, 87, 3, 351—388 (1955).



Фиг. 1. Диаграмма кривых равной растворимости (изолит).

На оси ординат — температура в абсолютных градусах. Кроме того, нанесены: кривая давления пара воды и отходящие от нее изохоры, или изопикны, воды, в значительной степени действительные и для водной смешанной фазы. Кривые построены на основании величин растворимости, экспериментально определенных Кеннеди (Kennedy, 1950 а), Мореем и Хессельгессером (Morey, Hesselgesser, 1951 а, б).

пользу совпадения общего представления. Эмпирически полученные величины растворимости кварца изображены на фиг. 1 на диаграмме температура — давление кривыми равной растворимости (изолитами). Построение основывается на данных табл. 2—4.

При анализе хода изолит на фиг. 1 (или изобар в системе $T-L$ координат и изотерм в системе $P-L$ координат, которые в диаграмме отдельно не показаны) напрашивается вопрос, нельзя ли с помощью уравнений описать ход кривых в широкой области переменных состояний, т. е. найти наконец в пространственной системе координат $T-P-L$ или для других соответствующим образом выбранных переменных состояния аналитическое выражение для поверхности растворимости кварца. Как будет показано ниже, это сделать возможно.

При выводе формулы интерполяции, которую с успехом можно использовать при температурах около 200—600° С и давлениях 100—2000 бар, получают уравнение, в котором, кроме переменных состояния температуры, плотности и растворимости, содержатся еще коэффициенты, называемые *параметрами состояния*. Таким образом, эту формулу можно рассматривать как уравнение состояния водной смешанной фазы внутри вышеназванной области температур и плотностей. Следовательно, используя таблицы «Температура — давление — плотность» по Кеннеди (Kennedy, 1950 б), можно также выразить величины растворимости в зависимости от температуры и давления.

Количественная теоретическая обработка величин растворимости в системе $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ стала возможна лишь благодаря предварительной экспериментальной работе. Автор считает своим долгом выразить глубочайшую признательность своему уважаемому учителю и коллеге Р. Наккену (Тюбинген), который предоставил автору возможность в течение многих лет участвовать в экспериментальных работах по исследованию кварца, С. ван Ньивенбургу, П. ван Зону, ранее работавшим в этой области, и американским исследователям Хессельгессеру, Дж. Кеннеди, Ф. Кису и Дж. Морею.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА СИСТЕМЫ

Система $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (с основным веществом β -кварц) состоит из труднолетучего компонента β -кварца и легколетучего компонента H_2O . Между 0 и 374,2° С система может быть трехфазной или двухфазной. В равновесии существуют или β -кварц + жидккая фаза + газообразная водная смешанная фаза, или β -кварц + + жидккая смешанная фаза соответственно β -кварц + газообразная смешанная фаза. Какое именно состояние имеется при изохорной работе, зависит от температуры и от степени заполнения реакционного пространства в автоклаве. Трехфазные

системы моновариантны и определены при установленной температуре или фиксированном давлении; двухфазные системы — бивариантны, и для их определения, кроме температуры, должны быть известны давление, соответственно плотность или, при изохорной работе, степень заполнения. Подробно см. у Мозебаха (Mosebach, 1952).

Рассмотрение термодинамических величин значительно облегчается вследствие относительно незначительных количеств кремневой кислоты, содержащейся в растворе, так как вместо таких величин водной смешанной фазы, как критическая температура, критическое давление, общее давление, удельный объем или плотность, можно с большим приближением использовать соответствующие величины чистого растворителя H_2O . В действительности же все давления одной смешанной фазы несколько меньше.

Принимая во внимание тот факт, что выше критической температуры (практически — воды) газообразная смешанная фаза и жидккая водная смешанная фаза становятся идентичными и что возможны затем непрерывные переходы из области этих фаз в области фаз, обычно называемых газообразными, соответственно жидкими, ниже мы будем говорить только о водных смешанных фазах. В области бивариантных систем имеется одна такая фаза, в моновариантной области трех фаз — две фазы. В последнем случае эти фазы называют *газообразной* и *жидкой смешанными фазами*, но можно было бы, пожалуй, для удобства говорить *смешанная фаза I* и *смешанная фаза II*. Состояния систем около критической температуры не рекомендуется называть «текучими», так как нет четкого ограничения этого понятия. Употребляя слово *вода*, имеют в виду не жидкое агрегатное состояние H_2O , а само вещество. В качестве единицы измерения концентрации рекомендуется растворимость L в граммах SiO_2 /кг H_2O . Данные всех экспериментаторов пересчитаны на эти единицы (табл. 1—7). Только в исключительных случаях используется доля моля γ .

Морей и Хессельгессер (Morey, Hesselgesser, 1951 a, b) провели ценные эксперименты при $575^{\circ}C$, т. е. выше температуры превращения β -кварца в α -кварц. Кеннеди (Kennedy, 1950 a) произвел два определения при $605^{\circ}C$ и 600 бар и при $610^{\circ}C$ и 1250 бар. В этом опыте, вероятнее всего, находится в основном α -кварц с соответствующим ему теоретическим изменением растворимости, которое должно проявляться в изменении хода характеристической кривой, например изотермы или изобары, соответственно изолите растворимости. Положение точек опыта на графике не позволяет заметить этого изменения, которое едва ли определимо при допустимом пределе ошибки. Можно лишь установить, что изменение растворимости, если оно появляется, не очень велико.

Выход интерполяционной формулы

Данные Кеннеди

Кеннеди (Kennedy, 1950 a) пытался облечь в формулу зависимость растворимости кварца от переменных состояния. Выражение

$$L = -A \cdot f(T) \lg \frac{1}{D} \quad (1)$$

(L — растворимость, T — температура, D — плотность водной смешанной фазы, A — константа) должно передавать с довольно большой точностью растворимость кварца до давлений в 1000 бар. Для получения этой формулы Кеннеди построил график, выражающий зависимость растворимости от логарифма удельного объема водной смешанной фазы (\sim воды), и получил в качестве изотерм почти прямые кривые.

В попытке Кеннеди выразить величину растворимости в виде формулы можно видеть значительный прогресс в использовании в этой формуле вместо давления удельного объема или его обратной величины плотности водной смешанной фазы. Если построить изотермы растворимости в зависимости от давлений, то эти изотермы имеют ход, который трудно выразить аналитически, так как они пересекаются в относительно узкой области поля давление — концентрация (ср. Morey и Hesselgesser, 1951 b, стр. 324, 1953; Mosebach, 1952, стр. 427). Изотермы же, нанесенные в зависимости от удельного объема или плотности водной смешанной фазы, не пересекаются, имеют довольно плавный асимптотический ход по отношению к обеим осям и приводят к более результативным формулам.

Выход новой формулы, установленной эмпирическим путем

Ниже рассматривается растворимость сначала только в зависимости от переменных состояния температуры и плотности водной смешанной фазы. Кроме этого упрощения, рекомендуется употреблять вместо давления плотность еще и потому, что при изохорной работе в автоклаве плотность довольно точно выражается через степень наполнения и, как показал Кеннеди, изменения объема, обусловленные нагреванием, в значительной степени элиминируются корректированием.

1. Изотермы растворимости в поле плотность — концентрация.

При построении изобар растворимости использовались экспериментальные данные Кеннеди (Kennedy, 1950 a), Морея и Хессельгессера (Morey, Hesselgesser, 1951 b), на основании которых были вычерчены изотермы растворимости и установлены величины последних в зависимости от плотности смешанной фазы (табл. 1).

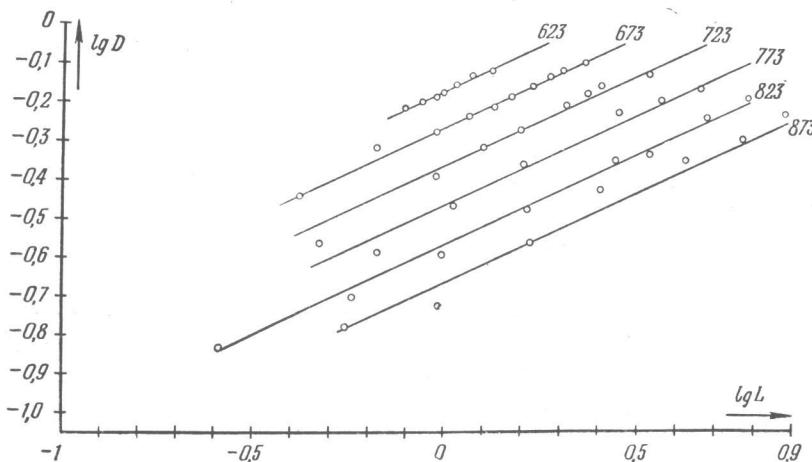
Таблица 1

Зависимость изотерм растворимости от давления H_2O или плотности H_2O — экспериментально найденная растворимость кварца; L_{b_1} — или L_{b_2} — растворимости вычислены по уравнениям (7) и (18в); D — плотность водной смешанной фазы; Δf_1 и Δf_2 — разности между L_e и L_{b_1} или L_{b_2}

Δf_1	$-0,06$	$-0,02$	$+0,04$	$+0,03$	$+0,08$	$+0,13$	$+0,21$	$-0,25$
	$0,47$	$1,05$	$1,48$	$1,85$	$2,46$	$2,85$	$3,14$	$3,58$
	$-0,01$	$+0,09$	$+0,20$	$+0,23$	$+0,35$	$+0,44$	$+0,45$	$+0,14$
(773)	D	$0,144$	$0,257$	$0,431$	$0,532$	$0,593$	$0,639$	$0,694$
	L_e	$0,26$	$0,675$	$1,075$	$1,64$	$2,38$	$3,06$	$3,74$
	L_{b1}	$0,19$	$0,89$	$1,06$	$1,70$	$2,60$	$3,22$	$3,74$
	Δf_1	$-0,07$	$+0,215$	$-0,015$	$+0,06$	$+0,22$	$+0,16$	0
	L_{b2}	$0,21$	$0,656$	$1,15$	$1,85$	$2,81$	$3,49$	$4,06$
	Δf_2	$-0,05$	$-0,02$	$+0,075$	$+0,21$	$+0,43$	$+0,43$	$+0,12$
(823)	D	$0,196$	$0,253$	$0,336$	$0,447$	$0,521$	$0,578$	$0,648$
	L_e	$0,58$	$1,00$	$1,66$	$2,525$	$3,82$	$4,84$	$6,15$
	L_{b1}	$0,56$	$0,93$	$1,64$	$2,90$	$3,95$	$4,85$	$6,10$
	Δf_1	$-0,02$	$-0,07$	$-0,02$	$+0,375$	$+0,13$	$+0,01$	$-0,05$
	L_{b2}	$0,56$	$0,93$	$1,64$	$2,90$	$3,94$	$4,84$	$6,08$
	Δf_2	$-0,02$	$-0,07$	$-0,02$	$+0,375$	$+0,12$	0	$-0,07$
(873)	D	$0,164$	$0,206$	$0,273$	$0,373$	$0,452$	$0,513$	$0,601$
	L_e	$0,56$	$0,98$	$1,70$	$2,60$	$4,29$	$6,02$	$7,65$
	L_{b1}	$0,62$	$0,98$	$1,71$	$3,20$	$4,70$	$6,05$	$8,32$
	Δf_1	$+0,06$	0	$+0,01$	$+0,60$	$+0,41$	$+0,03$	$+0,67$
	L_{b2}	$0,54$	$0,86$	$1,50$	$2,81$	$4,12$	$5,31$	$7,28$
	Δf_2	$-0,02$	$-0,12$	$-0,20$	$+0,21$	$-0,17$	$-0,71$	$-0,37$

Если принять за ординату растворимость L в граммах $\text{SiO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$, а за абсциссу — плотность водной смешанной фазы, то получаемые кривые будут изотермами растворимости. Изотермы, исходящие из точек кривой, ограничивающей область трех фаз — кварц — раствор — пар, имеют плавный, сходный с экспонентой ход.

При выборе, как это сделал Кеннеди, в качестве ординаты логарифма плотности, а в качестве абсциссы — логарифма растворимости получаются хорошие результаты (фиг. 2).



Фиг. 2. Изотермы растворимости в координатах плотность — концентрация.

Ось абсцисс — логарифм растворимости. Ось ординат — логарифм плотности. В пределах допустимой ошибки изотермы прямые.

Изотермы от $623^\circ T$ до $873^\circ T$ в допустимых пределах ошибки будут иметь вид параллельных прямых. Они удовлетворяют общему выражению

$$\lg L = a \lg D + b, \quad (2)$$

причем константа a определяет наклон всех логарифмических прямых, а b — положение отдельных изотерм (точнее, b соответствует ординате пересечения логарифмических прямых с осью ординат). Таким образом, для всех изотерм b есть функция температуры. Это уравнение можно также записать в следующем виде:

$$L = bD^a = f(T)D^a. \quad (3a)$$

Величину a можно определить эмпирическим путем из измеренных величин по (2).

Если L_1 и L_2 — растворимости из изотермы при плотностях D_1 и D_2 , то

$$a = \frac{\lg L_1 - \lg L_2}{\lg D_1 - \lg D_2}. \quad (3b)$$

Тщательное усреднение по возможности большего числа измерений в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ дает для этой константы величину $a \approx 2$. Выбор единицы измерения концентрации не играет роли, так как в формуле дано отношение концентраций или разность их логарифмов. Таким образом,

$$L = f(T)D^2. \quad (3b)$$

Можно сформулировать в качестве эмпирического вывода следующее: растворимость кварца в воде в гидротермальных условиях прямо пропорциональна квадрату плотности водной смешанной фазы.

Далее, из изотерм, как логарифмических кривых, видно, что изменение растворимости кварца, которое следует ожидать вследствие увеличивающегося (гидростатического) давления, должно быть относительно малым, так как оно не заметно внутри допустимых пределов ошибки. Условия, повышающие растворимость кварца, практически сводятся к увеличению количества воды. Вероятно, при усовершенствованных методах определения можно было бы обнаружить это изменение растворимости кварца. Поэтому в дальнейших рассуждениях можно пренебречь изменением растворимости кварца в зависимости от давления.

Если удастся определить для всего ряда изотерм функциональную зависимость b от температуры, то тогда будет найдено аналитическое выражение для поверхности растворимости кварца в диаграмме $T-D-L$.

Изохоры растворимости в поле температура — концентрация

Величины растворимости для изохорных систем, нанесенные на диаграмму с ординатой L и абсциссой T , дают кривые, имеющие экспоненциальный ход, подобный ходу изотерм растворимости.

Если нанести, как показано на фиг. 3, логарифмы растворимости против T , то получается ряд кривых, которые в пределах ошибки опыта параллельны друг другу в экспериментально проверенной области изохор от $D=0,2$ до $D=0,7$. Изохоры растворимости следуют уравнению

$$\lg L = nT + k, \quad (4)$$

где n — наклон логарифмических прямых, а k — расстояния до них. Иначе формулу (4) можно выразить в виде

$$L \equiv e^{\left(\frac{nT+k}{\lg e}\right)}. \quad (4a)$$

Если L_1 и L_2 —растворимости в двух точках на одной изохоре, а T_1 и T_2 —соответствующие им температуры, то

$$n = \frac{\lg L_1 - \lg L_2}{T_1 - T_2}. \quad (46)$$

Опять же выбор единицы измерения концентрации для n не играет роли. Так как в знаменателе стоит разность температур, то T может выражаться в градусах Цельсия или в абсолютных градусах. Однако ниже мы предпочитаем абсолютную температуру. От этой последней, так же как и от выбора единицы измерения концентрации, зависит величина константы k .

Уравнение поверхности в поле температура — плотность — концентрация

Вывод уравнения. Уравнение изотермы растворимости [(2) или (3а)] содержит константу b , которая зависит от температуры. Точно так же в уравнении изохоры растворимости [(4) или (4а)] k зависит от плотности. Если изобразить на графике зависимость b от T_{abc} , то получается прямая, имеющая следующее уравнение:

$$b = pT + q. \quad (5a)$$

Прямая получается и в том случае, если выразить зависимость от логарифма плотности смешанной фазы:

$$k = r \lg D + s. \quad (56)$$

Подставляя k в уравнение (4), получаем

$$\lg L = nT + r \lg D + s \quad (6a)$$

или

$$\ln L = \frac{nT + s}{\lg e} + r \ln D. \quad (66)$$

В другом виде

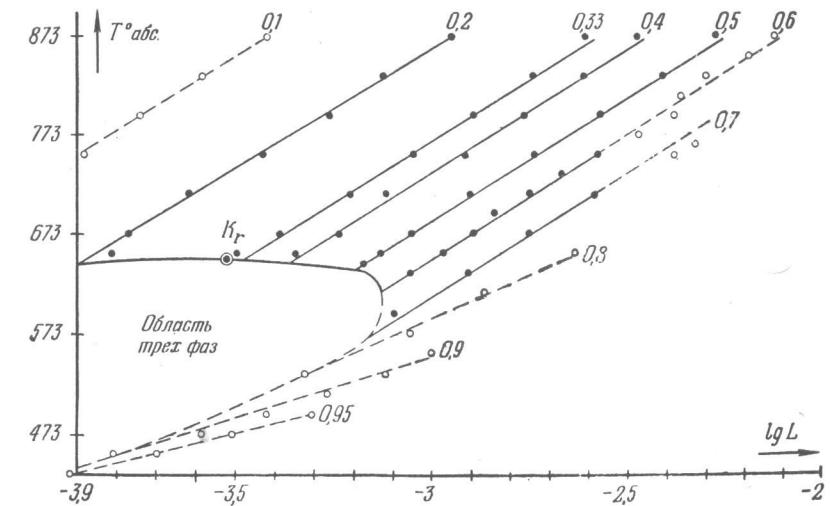
$$L = e^{\left(\frac{nT+s}{\lg e} + r \ln D\right)} = e^{r \ln D} e^{\left(\frac{nT+s}{\lg e}\right)} = D^r e^{\left(\frac{nT+s}{\lg e}\right)}$$

Сравнение с уравнением (3в) показывает, что

$$f(T) = e^{\left(\frac{nT+s}{\lg e}\right)},$$

где T —абсолютная температура, n —наклон логарифмических прямых (4б), s —легко определяемая эмпирическим путем константа и $r=a=2$. Формула в окончательном виде имеет вид

$$L = D^2 e^{\left(\frac{nT+s}{\lg e}\right)}. \quad (7)$$



Фиг. 3. Изохоры растворимости в координатах концентрация — температура.

Ось абсцисс — логарифм концентрации; ось ординат — температура в абсолютных градусах. Изохоры отвечаются за граничной кривой области трех фаз в сторону экспериментально проверенной области в виде ряда параллельных прямых. Черные кружки — экспериментально проверенные величины: светлые кружки — экстраполированные величины.

Используя экспериментальные данные, получаем $n=0,004$ и $s=-2,13$. Для вычислений удобнее использовать логарифмическую форму, которая после подстановки численных значений приобретает следующий вид:

$$\lg L = 2 \lg D + 0,004 T - 2,13. \quad (7a)$$

Подтверждение интерполяционной формулы и результаты ее использования. Величины растворимости для построения изотерм, изохор и изолит, которые, согласно фиг. 2 и 3, привели к формуле (7), определялись из диаграмм, построенных на основании экспериментальных данных. Для исключения любой ошибки при графическом интерполировании, а также субъективных ошибок необходимо, чтобы применимость и в то же время правильность уравнения (7) были подтверждены всеми экспериментальными

Таблица 2

Сравнение величин растворимости кварца в воде (L_e), экспериментально полученных по Кеннеди (Kennedy, 1950b), с величинами L_{b_1} и L_{b_2} ,

вычисленными по уравнениям (7) и (18в)

D — плотность водной смешанной фазы, по Кеннеди (Kennedy, 1950b);
 Δf_1 и Δf_2 — разности между L_e и L_{b_1} или L_{b_2}

Давление H_2O в барах	D	Температура		L_e	L_{b_1}	Δf_1	L_{b_2}	Δf_2
		$^{\circ}C$	$^{\circ}\text{абс.}$	в $\text{г SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$				
150	0,664	325	598	0,77	0,805	+0,035	0,72	-0,05
150	0,617	339	612	0,76	0,79	+0,03	0,75	-0,01
200	0,693	320	693	0,80	0,84	+0,04	0,73	-0,07
200	0,646	337	610	0,80	0,85	+0,05	0,80	0
200	0,600	350	623	0,80	0,83	+0,03	0,80	0
200	0,548	360	633	0,70	0,76	+0,06	0,76	+0,06
200	0,345	365	638	0,635	0,66	+0,025	0,34	-0,295
200	0,223	368	641	0,465	0,58	+0,115	0,14	-0,325
250	0,690	326	599	0,82	0,88	+0,06	0,79	-0,03
250	0,665	336	609	0,86	0,90	+0,04	0,834	-0,024
250	0,596	358	631	0,87	0,88	+0,01	0,88	+0,01
250	0,541	369	642	0,76	0,80	+0,04	0,825	+0,065
250	0,494	374	647	0,59	0,67	+0,08	0,73	+0,14
250	0,484	375	648	0,61	0,61	0	0,71	+0,10
250	0,440	380	653	0,46	0,59	+0,13	0,62	+0,16
250	0,238	389	662	0,16	0,19	+0,03	0,11	-0,05
300	0,751	300	573	0,77	0,82	+0,05	0,65	-0,12
300	0,751	300	573	0,77	0,82	+0,05	0,65	-0,12
300	0,703	325	598	0,88	0,90	+0,02	0,81	-0,07
300	0,667	341	614	0,91	0,94	+0,03	0,894	-0,016
300	0,629	355	628	0,97	0,95	-0,02	0,95	-0,02
300	0,615	360	633	0,97	0,96	-0,01	0,96	-0,01
300	0,581	369	642	0,90	0,92	+0,02	0,95	+0,05
300	0,569	372	645	0,89	0,91	+0,02	0,95	+0,06
300	0,525	381	654	0,78	0,84	+0,06	0,89	+0,11
300	0,497	385	658	0,73	0,785	+0,055	0,83	+0,10
300	0,462	390	663	0,635	0,71	+0,075	0,76	+0,125
300	0,451	391	664	0,61	0,68	+0,07	0,73	+0,12
300	0,388	397	670	0,48	0,535	+0,055	0,58	+0,10
300	0,271	408	681	0,29	0,29	0	0,317	+0,027
350	0,663	348	621	0,97	0,99	+0,02	0,964	-0,006
350	0,615	366	639	1,04	1,01	-0,03	1,03	-0,01
350	0,548	385	658	0,95	0,955	+0,005	1,01	+0,06
350	0,518	392	665	0,82	0,91	+0,09	0,98	+0,16
350	0,477	400	673	0,76	0,83	+0,07	0,90	+0,14
350	0,322	420	693	0,485	0,45	-0,035	0,505	+0,02
350	0,291	428	701	0,395	0,40	+0,005	0,446	+0,05
400	0,644	361	634	1,07	1,06	-0,01	1,06	-0,01
400	0,549	392	665	1,02	1,02	0	1,10	+0,08

Продолжение

Давление H_2O в барах	D	Температура		L_e	L_{b_1}	Δf_1	L_{b_2}	Δf_2
		$^{\circ}C$	$^{\circ}\text{абс.}$	в $\text{г SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$				
400	0,492	407	680	0,94	0,94	0	1,03	+0,09
400	0,369	430	703	0,655	0,655	0	0,73	+0,075
400	0,260	453	726	0,46	0,40	-0,06	0,45	+0,05
500	0,751	317	590	0,87	0,957	+0,087	0,824	-0,046
500	0,706	343	616	1,05	1,076	+0,026	1,06	+0,01
500	0,655	368	641	1,18	1,164	-0,016	1,19	+0,01
500	0,626	380	653	1,18	1,19	+0,01	1,25	+0,07
500	0,587	395	668	1,19	1,20	+0,01	1,30	+0,11
500	0,584	396	669	1,18	1,20	+0,02	1,30	+0,12
500	0,502	423	696	1,11	1,135	+0,025	1,265	+0,155
500	0,448	438	711	0,99	1,04	+0,05	1,16	+0,17
500	0,388	455	728	0,925	0,913	-0,01	1,02	+0,115
500	0,316	475	748	0,805	0,735	-0,07	0,807	+0,002
500	0,247	506	779	0,665	0,59	-0,075	0,64	-0,025
500	0,239	511	784	0,645	0,58	-0,065	0,62	-0,025
500	0,204	540	813	0,59	0,55	-0,04	0,56	-0,03
600	0,606	401	674	1,38	1,352	-0,028	1,47	+0,09
600	0,586	410	683	1,36	1,374	+0,014	1,51	+0,15
600	0,501	442	715	1,34	1,35	+0,01	1,514	+0,174
600	0,397	478	751	1,15	1,18	+0,03	1,31	+0,16
600	0,327	506	779	1,06	1,036	-0,024	1,12	+0,06
600	0,325	507	780	1,07	1,033	-0,037	1,11	+0,04
600	0,260	545	818	1,00	0,94	-0,06	0,94	-0,06
600	0,203	605	878	0,98	0,99	+0,01	0,86	-0,12
750	0,762	330	603	1,04	1,11	+0,07	1,01	-0,03
750	0,725	355	628	1,23	1,265	+0,035	1,26	-0,03
750	0,678	378	651	1,44	1,406	-0,034	1,44	0
750	0,627	410	683	1,54	1,574	+0,034	1,73	+0,19
750	0,574	436	709	1,60	1,675	+0,075	1,87	+0,27
750	0,545	449	722	1,59	1,70	+0,11	1,91	+0,32
750	0,423	504	777	1,635	1,70	+0,065	1,84	+0,205
750	0,326	553	826	1,66	1,59	-0,07	1,57	-0,09
750	0,323	559	832	1,67	1,65	-0,02	1,61	-0,06
1000	0,872	256	529	0,63	0,737	+0,107	0,44	-0,19
1000	0,847	280	553	0,78	0,867	+0,087	0,61	-0,17
1000	0,804	317	590	1,05	0,10	+0,05	0,95	-0,10
1000	0,785	333	606	1,19	1,21	+0,02	1,12	-0,07
1000	0,763	350	623	1,35	1,34	-0,01	1,31	-0,04
1000	0,719	382	655	1,61	1,60	-0,01	1,69	+0,08
1000	0,676	411	684	1,81	1,845	+0,035	2,03	+0,22
1000	0,669	416	689	1,86	1,89	+0,03	2,10	+0,24
1000	0,612	452	725	2,12	2,20	+0,08	2,47	+0,35
1000	0,545	492	765	2,34	2,53	+0,19	2,77	+0,43
1000	0,460	542	815	2,50	2,85	+0,35	2,90	+0,40
1250	0,733	394	667	1,89	1,854	-0,036	2,00	+0,11
1250	0,439	610	883	4,56	4,875	+0,315	4,14	-0,42

Продолжение табл. 2

Давление H ₂ O в барах	D	Температура		<i>L_e</i>	<i>L_{b1}</i>	Δf_1	<i>L_{b2}</i>	Δf_2
		°C	°абс.	в г SiO ₂ /кг H ₂ O				
1500	0,722	427	700	2,40	2,44	+0,04	2,72	+0,32
1500	0,720	429	702	2,71	2,47	-0,24	2,76	+0,05
1500	0,705	442	715	2,77	2,67	-0,1	2,99	+0,22
1750	0,761	413	686	2,55	2,38	-0,17	2,63	+0,08
1750	0,737	435	708	3,06	2,73	-0,33	3,06	0

величинами. Поэтому величины L_d , вычисленные по уравнению (7) в табл. 1, сравниваются (с указанием на ошибку) не только с графически интерполированными величинами изотерм L_e , но также с опубликованными данными различных авторов в табл. 2—4.

Вычисленные величины растворимости (табл. 2) частично очень хорошо совпадают с экспериментально полученными. Как правило, меняются лишь знаки разности. В области более низких

Таблица 3

Величины растворимости L_e вдоль границы области трех фаз: кварц + жидкий раствор + газ, определенные по Кеннеди (Kennedy 1950). Плотности взяты по д'Ансу и Е. Лаксу (D'Ans, Lax, 1943, стр. 1063—1064). L_{b1} и L_{b2} — величины, вычисленные по уравнениям (7) и (18 в); Δf_1 и Δf_2 — разности между L_e и L_{b1} или L_{b2} .

Давление H ₂ O в барах	D	Температура		<i>L_e</i>	<i>L_{b1}</i>	Δf_1	<i>L_{b2}</i>	Δf_2
		°C	°абс.	в г SiO ₂ /кг H ₂ O				
6,2	0,907	160	433	0,07	0,33	+0,26	0,064	-0,006
11,1	0,885	182	455	0,17	0,38	+0,21	0,104	-0,066
15,5	0,865	200	473	0,24	0,43	+0,21	0,15	-0,09
25,0	0,838	222	495	0,36	0,496	+0,136	0,22	-0,14
33,5	0,814	240	513	0,43	0,55	+0,12	0,29	-0,14
51,7	0,779	263	536	0,57	0,626	+0,056	0,39	-0,18
64,2	0,751	280	553	0,63	0,68	+0,05	0,48	-0,15
85,9	1,713	300	573	0,68	0,74	+0,06	0,59	-0,09
106,7	0,672	318	591	0,71	0,77	+0,06	0,67	-0,04
128,1	0,640	330	603	0,74	0,78	+0,04	0,71	-0,03
156,5	0,598	346	619	0,70	0,77	+0,07	0,74	+0,03
186,7	0,5244	360	633	0,57	0,69	+0,12	0,70	+0,13
186,7	0,5244	360	633	0,61	0,69	+0,08	0,70	+0,09
186,7	0,5244	360	633	0,56	0,69	+0,13	0,70	+0,14
205,1	0,466	368	641	0,465	0,59	+0,125	0,605	+0,14
221	0,400	373	646	0,23	0,455	+0,225	0,47	+0,24

Таблица 4

Сравнение экспериментально определенных величин растворимости кварца в воде (L_b), по Морею и Хессельгессеру (Morey, Hesselgesser, 1951 а, б), с величинами L_{b1} и L_{b2} , вычисленными по уравнениям (7) и (18 в)

Δf_1 и Δf_2 — разности между L_e и L_{b1} или L_{b2} ; D — плотности водной смешанной фазы

Давление H ₂ O в барах	D	Температура		<i>L_e</i>	<i>L_{b1}</i>	Δf_1	<i>L_{b2}</i>	Δf_2
		°C	°абс.	в г SiO ₂ /кг H ₂ O				
33	0,0130	400	673	0,001	0,0006	-0,0004	0,0007	-0,0003
33	0,0103	500	773	0,0038	0,001	-0,0028	0,001	-0,0028
67	0,0221	400	673	0,003	0,0025	-0,0005	0,002	-0,001
67	0,0206	500	773	0,014	0,004	-0,01	0,004	-0,01
133	0,0551	400	673	0,005	0,011	+0,006	0,012	+0,007
133	0,0424	500	773	0,017	0,006	-0,011	0,018	+0,001
333	0,627	360	633	0,85	0,99	+0,14	0,996	+0,146
333	0,437	400	673	0,64	0,58	-0,06	0,76	+0,12
333	0,134	500	773	0,22	0,17	-0,05	0,18	-0,04
333	0,0981	600	873	0,36	0,22	-0,14	0,194	-0,166
667	0,627	400	673	1,26	1,43	+0,17	1,56	+0,30
667	0,384	500	773	1,35	1,35	0	1,466	+0,116
1000	0,692	400	673	1,55	1,746	+0,194	1,90	+0,35
1000	0,532	500	773	2,60	2,60	0	2,81	+0,21
1000	0,373	600	873	2,96	3,20	+0,24	2,81	-0,15
1500	0,7525	400	673	2,06	2,066	+0,006	2,25	+0,19
1500	0,639	500	773	4,04	3,74	-0,30	4,06	+0,02
1500	0,513	600	873	5,59	6,05	+0,46	5,31	-0,28
2000	0,794	400	673	2,31	2,302	-0,008	2,51	+0,20
2000	0,694	500	773	4,99	4,42	-0,57	4,79	-0,20
2000	0,601	600	873	7,65	8,32	+0,67	7,28	-0,37

давлений эти абсолютные ошибки допустимы, так что уравнение (7) действительно также и в этой области. Даже при неблагоприятных условиях в области кривой, граничной с областью трех фаз (табл. 3), где из-за незначительной абсолютной растворимости относительная ошибка больше при той же самой точности эксперимента, совпадение, по крайней мере частично, очень близкое, что видно из табл. 4. В области повышенных давлений также наблюдается очень близкое совпадение; абсолютные ошибки при экстремально низких давлениях незначительны.

Также подвергались проверке и более старые, не приведенные здесь определения растворимости ван Нивенбурга, ван Зона, Наккена и др. Они отличаются от более поздних определений несколько больше, чем это ожидалось, что объясняется различными причинами, например: ошибкой в определении давления при

использовании других таблиц $P-T-D$, малой экспериментальной точностью и пр. Однако ход кривых растворимости передается по данным этих авторов сравнительно правильно.

В итоге можно сказать, что сравнение вычисленных по уравнению (7) данных с экспериментальными очень хорошо подтверждает применимость уравнения (7).

Внутри указанной области $T-D$ можно представить поверхность растворимости кварца в пространственной системе координат в виде плоскости, если оси D и L имеют логарифмическую шкалу, а ось T —линейную. Граница поверхности является границей области трех фаз. Изотермы, изохоры и изолиты являются логарифмическими прямыми. Для изолит можно найти аналитическое выражение. Если L_c —постоянная растворимость, соответствующая паре плотность—температура, то

$$D = L_c^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{nT+s}{2 \lg e}\right)} \quad (8)$$

или

$$\lg D = 0,5 \lg L_c - \frac{nT + s}{2}. \quad (8a)$$

При изображении изолит в поле $T-D$ получаются монотонно изменяющиеся кривые, которые приближаются асимптотически к осям $T-D$. Уравнение (8a) показывает, что эти кривые в случае, если D наносится на ось в логарифмической шкале, должны быть прямыми.

Конечно, уравнение (7) не указывает, где лежит граница областей двух и трех фаз. Однако ход граничной кривой легко может быть получен путем подстановки величин $T-P$ или равновесных величин плотности воды, например, по Д'Ансу и Е. Лаксу (D'Ans, Lax, 1943).

Как показано ниже, возможно термодинамическое и кинетическое объяснение зависимости растворимости от квадрата плотности водной смешанной фазы. Однако при попытке применить это объяснение к температурной зависимости возникает необходимость получить обратную функцию для T . Уравнение (3в) хорошо применимо, но является только приближенной функцией, так что уравнение (7) для опробованной области $T-D-P$ можно частично считать лишь простой интерполяционной формулой.

Выход уравнения состояния для водной смешанной фазы

Термодинамическое и кинетическое объяснение зависимости растворимости от квадрата плотности

Растворимость кварца в системе $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при повышенных температурах и давлениях можно рассматривать как гетерогенное газовое равновесие, причем применение понятия «газ» к вод-

ной смешанной фазе подчиняется вышеприведенным ограничениям. Если рассматривать изотермы растворимости как изотермы реакции, то по химическому закону действующих масс уравнение приобретает следующий вид:

$$\frac{(C_A)^x \cdot (C_B)^y}{(C_C)^z \cdot (C_D)^w} = K_T, \quad (9)$$

где A, B, C и D —молекулы, находящиеся в равновесии, экспоненты u, x, y, z —числа отдельных молекул, участвующих в реакции. Необходимо решить, какие из молекул должны быть представлены в уравнение равновесия реакции растворения кварца.

Если рассматривать в качестве исходных веществ находящиеся в водной смешанной фазе молекулы H_2O и SiO_2 , то продуктами их взаимодействия должны быть молекулы SiO_2 , связанные с молекулами H_2O . Нейтральные газы, такие, как гелий или азот, по-видимому, вряд ли влияют на растворимость кварца даже при таких высоких температурах и давлениях, так как они не дают соединений с кварцем. Изменение растворимости кварца в зависимости от квадрата плотности водной смешанной фазы при образовании молекул A , чья природа пока еще не выяснена, можно по уравнению (9) выразить через

$$\frac{\gamma_A^x}{\gamma_{(\text{SiO}_2)}^z \cdot \gamma_{(\text{H}_2\text{O})}^w} = K_T. \quad (10)$$

Единицей измерения концентрации служила доля моля. Формула справедлива, если приравнять $x=1, z=1, w=2$. Вместо доли моля воды в формулу можно подставить плотность воды, а для $\gamma(\text{SiO}_2)$ —молярную долю такого количества SiO_2 , которое соответствует нормальному давлению сублимации кварца при данной температуре; эта величина при изотермических условиях опыта постоянна и ее можно объединить вместе с константой равновесия K_T в константу K'_T . Тогда получим уравнение

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_{(\text{H}_2\text{O})}^2} = K'_T. \quad (11)$$

Для системы кварц—вода можно из этого уравнения вывести следующую схему реакции:



Эмпирически найденные величины растворимости позволяют сделать вывод о соединении растворенных молекул SiO_2 и H_2O в молекулы $[\text{Si}(\text{OH})_4]$. Общий процесс характеризуется как гетерогенная бимолекулярная газовая реакция, в которой количество

молекул монокремневой кислоты (ортокремневой кислоты) постоянно.

Вильштеттер (Willstätter, 1931) показал, что при определенных концентрациях монокремневая кислота устойчива в водных растворах также при нормальной температуре. Оптимум устойчивости лежит при pH около 3,2. Более или менее скоро кремневая кислота начинает медленно полимеризоваться с отщеплением H₂O через ди-, три-, тетракремневую в поликремневую кислоту. Только лишь когда полимеризация приводит к высокомолекулярной поликремневой кислоте, растворы начинают приобретать признаки коллоидов и, наконец, превращаются в гель кремневой кислоты. Более детальное описание см. у Weitz, 1950.

Если при гидротермальных опытах после окончания опыта охладить содержимое автоклава, то жидкость, сконденсировавшаяся над основным веществом — кварцем, будет иметь более или менее сильную опалесценцию, которая указывает на полимеризацию монокремневой кислоты, отмеченную Вильштеттером.

Например, при T=452°C (725° абс.) и D=0,612, по Кеннеди (Kennedy, 1950a), растворяется 2,12 г SiO₂/кгH₂O=3,39 г [Si(OH)₄]/кгH₂O.

Молярная доля равна

$$\gamma_{[\text{Si}(\text{OH})_4]} = \frac{\frac{3,39}{96,0912}}{\frac{3,39}{96,0912} + \frac{1000}{18,0156}} \sim \frac{3,39}{96,0912 \cdot 55,51} = 0,000\,6356.$$

Константа равновесия для изотермы реакции при T=725° абс. равна

$$K'_T = 1,696 \cdot 10^{-3}.$$

По Морею и Хессельгессеру (Morey, Hesselgesser, 1951 а, б), при 600°C (873° абс.) и D=0,373 растворяется 2,96 г SiO₂/кгH₂O=4,74 г [Si(OH)₄]/кгH₂O.

Молярная доля равна

$$\gamma_{[\text{Si}(\text{OH})_4]} = 0,0008879.$$

Для изотермы реакции 873° абс. K'_T=6,381·10⁻³. Практически безразлично, относится ли доля моля растворенного вещества к SiO₂ или к [Si(OH)₄], так как в обоих случаях получаются одни и те же константы реакции K'_T. Вследствие этого

$$\gamma_{(\text{SiO}_2)} = \gamma_{(\text{H}_2\text{O})}^2 K'_T = D^2 K'_T. \quad (13)$$

В табл. 5 приводится сопоставление констант равновесия для изотерм растворимости, рассчитанных по уравнению (4) и най-

денных экспериментально. Сравнение с константами равновесия, вычисленными по интерполяционной формуле (7), показывает правильность последней. Из указанных границ ошибок видно, что экспериментальные величины дают константы реакции, разброс которых лежит в пределах значительно ниже 10%.

Константы равновесия меняются с изменением температуры. Чтобы точнее определить этот температурный коэффициент, естественно применить уравнение реакции Вант-Гоффа, тем более что внутри рассматриваемой области температур в случае кварца речь идет о веществе, труднорастворимом в воде.

Таблица 5

Константы равновесия K'_T изотерм реакции и теплоты растворения Q, вычисленные по экспериментально полученным величинам табл. 1

Изотерма, °абс.	Константа равновесия K'_T		Теплота растворения Q кварца в воде, кал		Константа интегрирова- ния h, вычис- ленная по (17)
	экспериментально найденная по (11)	вычисленная по (7)	экспери- ментально найденная по (16)	интерполиро- вированная	
623	(6,85±0,13)·10 ⁻⁴	6,92·10 ⁻⁴	— 7 586	— 6 800	0,268
673	(1,08±0,04)·10 ⁻³	1,10·10 ⁻³	— 9 667	— 8 400	0,254
723	(1,80±0,15)·10 ⁻³	1,74·10 ⁻³	— 9 713	— 9 800	0,275
773	(2,76±0,19)·10 ⁻³	2,76·10 ⁻³	— 11 430	— 10 800	0,276
823	(4,34±0,28)·10 ⁻³	4,37·10 ⁻³	— 11 312	— 11 550	0,354
873	(6,54±0,47)·10 ⁻³	6,92·10 ⁻³		— 12 050	0,356
Средняя . . .			— 9 500	— 9 900	0,30

Зависимость растворимости от температуры.
Температурный коэффициент изохоры растворимости

Для константы реакции при изохорных условиях, по Вант-Гоффу, получается

$$d(\ln K'_T) = \frac{Q}{RT^2} dT, \quad (14)$$

если Q — дифференциальная теплота растворения.

Если Q принять постоянной, то интегрирование дает

$$\ln K'_T = \frac{Q}{R} \int \frac{dT}{T^2} = \frac{Q}{RT} + h \quad (15)$$

и

$$\ln K'_{T_2} - \ln K'_{T_1} = \frac{Q}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \text{ когда } T_2 > T_1; \quad (16a)$$

$$Q = R \frac{\ln K'_{T_2} - \ln K'_{T_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (16b)$$

Дифференциальная теплота растворения получается по уравнению (16б) из двух констант K_T для изохоры реакции, для чего не нужно знать константу интегрирования h . T —температура в абсолютных градусах, R —1,986 кал/град. Интегрирование возможно лишь не в слишком большом интервале температур, так как величина Q постоянна лишь в ограниченной области. В табл. 5 приведены величины Q , вычисленные по уравнению (16) из экспериментальных данных в интервале 50°, а также константа интегрирования. Если скомбинировать уравнение (16) с (13), то Q можно выразить через молярную долю, или через растворимость L :

$$Q = R \frac{\ln \left(\frac{\gamma_2}{D_2} \right) - \ln \left(\frac{\gamma_1}{D_2} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = R \frac{\lg \gamma_2 - \lg \gamma_1}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \lg e} = R \frac{\lg L_2 - \lg L_1}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \lg e}. \quad (16b)$$

Единица измерения концентрации при определении величины не играет роли. Из уравнения (15) получаем

$$h = \frac{Q}{RT} = \ln K'_T = \frac{Q}{RT} + \frac{\lg K'_T}{\lg e}. \quad (17)$$

Уравнение (15) представляет собой собственно уравнение состояния водной смешанной фазы, находящейся в равновесии с основным веществом, т. е.

$$\ln K'_T = \ln \gamma_{(\text{SiO}_2)} - \ln D^2 = \frac{Q}{RT} + h, \quad (15a)$$

$$\gamma_{(\text{SiO}_2)} = D^2 e^{\left(\frac{Q}{RT} + h \right)}. \quad (18)$$

Если хотят получить концентрацию в граммах $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$, принимают

$$L = \gamma_{\text{SiO}_2} \cdot 60,08 \cdot 55,51 = 3334 D^2 e^{\left(\frac{Q}{RT} + h \right)}. \quad (18a)$$

Для вычислений более удобна логарифмическая форма

$$\lg L = 2 \lg D - \frac{Q}{RT} \lg e + h \lg e + 3,523. \quad (18b)$$

Из табл. 5 видно выдержанное постоянство значения h и, на-против, изменение Q с увеличением температуры. Если в уравнение (18б) подставить среднюю теплоту растворения \bar{Q} в области температур 200–600° С, равную 9470¹ кал, и константу \bar{h} , равную 0,362¹, то оно принимает следующую удобную в обращении форму:

$$\lg L = 2 \lg D - \frac{2071}{T} + 3,68 (\text{г SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}). \quad (18b)$$

Независимыми переменными в уравнении (18) являются абсолютная температура и плотность водной смешанной фазы, а функцией этих величин—концентрация. Параметрами состояния будут дифференциальная теплота растворения Q , в среднем принятая постоянной, и константа h , определяющая абсолютную величину растворимости. Дифференциальная теплота растворения внутри рассматриваемой области температур и давлений равна в среднем $Q=9470$ кал на моль SiO_2 .

Таким образом, уравнение (18в) представляет собой уравнение состояния водной смешанной фазы, находящейся в равновесии с основным веществом—кварцем.

Свойства и применение уравнения состояния

Экспериментальное подтверждение уравнений

Применение уравнения (18в) ко всем экспериментальным точкам табл. 1–4 в рассматриваемой области температур, давлений или плотностей дает величины удовлетворительно, а частично очень хорошо совпадающие с величинами, полученными по уравнению (7). Если нанести в системе координат по оси ординат логарифмы экспериментально найденных констант K по отношению к $\frac{1}{T}$, то получим прямую, по обе стороны которой точки будут находиться в границах принятого ранее предела ошибки. Экспериментально нельзя обнаружить существенных изменений дифференциальной теплоты растворения Q , так что величина Q

¹ Значения \bar{Q} и \bar{h} вычислялись, кроме Кеннеди (Kennedy, 1950), Морреем и Хессельгессером (Morey, Hesselgesser, 1951, a, b) как средние величины отдельных измерений (см. табл. 5). Разность средних величин, указанная в табл. 5, а также в уравнении (18в), укладывается в пределах ошибки опыта.

с полным правом может считаться постоянной величиной не только в экспериментальной области, но также в области более низких и более высоких температур, где возможна экстраполяция K'_T .

Все же можно сказать, что в формуле интерполяции (7) экспериментальные данные выражены, по крайней мере частично, еще точнее, чем уравнение состояния (18), которое полностью объясняется с точки зрения законов термодинамики. Причины этого будут изложены на стр. 60, в разделе «Давление—переменная состояния». На основании сказанного можно заключить следующее.

Гидротермальной реакции в системе β -кварц—вода в области температур 200—600°С и давлений 100—2000 бар можно дать количественное выражение посредством уравнения состояния в пределах ошибок, обусловленных техникой эксперимента. Уравнение состояния получают путем применения закона действующих масс, а также изохоры реакции Вант-Гоффа. Все это относится к бимолекулярной газовой реакции, которой отвечает уравнение реакции (12).

Сравнение хода изотерм, изохор и изолит растворимости, полученных по уравнению (18), с полученными по интерполяционной формуле (7)

Изотермы. Дифференцируя записанное в логарифмической форме уравнение состояния (18б) по плотности при постоянной T , получаем

$$\left(\frac{\partial \lg L}{\partial D} \right)_T = 2. \quad (19)$$

Наклон логарифмических прямых в системе координат $\lg L - \lg D$ тот же, что и прямых, полученных по уравнению (3в).

Изохоры. Частная производная по температуре будет

$$\left(\frac{\partial \lg L}{\partial T} \right)_D = \frac{Q}{RT^2} \lg e. \quad (20)$$

Эта формула в соответствии с выводом уравнения состояния идентична написанному в логарифмической форме дифференциальному уравнению (14) изохоры реакции Вант-Гоффа. Таким образом, уравнение изохоры реакции можно также записать в следующем виде:

$$\lg L = \frac{Q}{RT^2} \lg e + C, \quad (21)$$

где

$$C = 2 \lg D + h \lg e + 3,523.$$

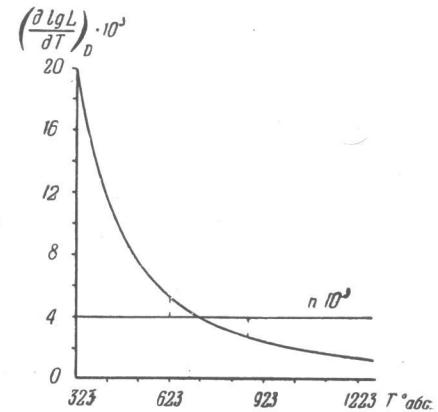
При сравнении видно, что величина n в интерполяционной формуле (4) должна соответствовать выражению $\frac{Q}{RT^2} \lg e$ уравнения (21). Однако n может быть не постоянной величиной, а функцией от T

$$|n| \sim \left| \frac{Q}{RT^2} \lg e \right|. \quad (22)$$

Эта зависимость выражена на фиг. 4.

В интервале температур $T=623-873^\circ$ абс. n изменяется от 0,005 до 0,003, так что $n=0,004$ есть удовлетворительная средняя величина. К этому можно добавить, что при постоянно принятой средней величине ошибка при пониженных температурах не оказывается столь сильно, так как абсолютная величина растворимости незначительна. Величина Q , вычисленная из констант равновесия K'_T для T около 823 и 873° абс., несколько больше, чем экспериментально определенная теплота растворения Q , что, возможно, обусловлено ошибками опыта или превращением β -кварца в α -кварц. Завышенное значение Q элиминирует влияние завышенных значений n , так что величина L_b формулы (7) лучше, чем величина L_{b2} уравнения (18), что, собственно говоря, неверно.

Величина константы s , отличная от h , обусловлена тем, что в интерполяционную формулу подставляют $\lg L = nT + k$ вместо $\lg L = -nT + k$. Величина $\left(\frac{\partial \lg L}{\partial T} \right)_D$ в уравнении (20) от абсолютной температуры в сравнении с постоянной величиной. Ось абсцисс — температура в абсолютных градусах; ось ординат $-\left(\frac{\partial \lg L}{\partial T} \right)_D \cdot 10^3$. Экспериментально проверенная область ограничена вертикальными пунктирными линиями.

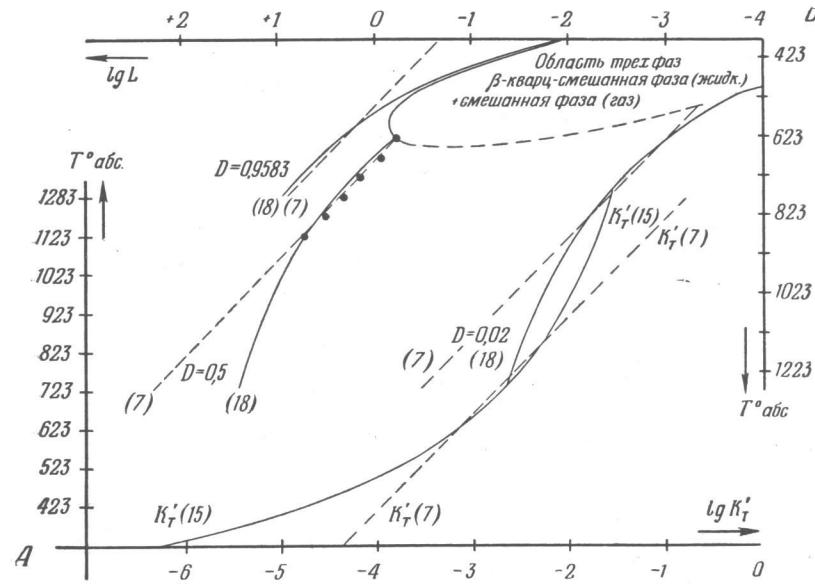


Фиг. 4. Зависимость $\left(\frac{\partial \lg L}{\partial T} \right)_D$ в уравнении (20) от абсолютной температуры в сравнении с постоянной величиной.

Как показано на фиг. 5, А, выше 623 и 873° абс. изменение $\frac{\partial \lg L}{\partial T}$ проявляется резче. Поэтому не имеет значения, правильны или нет значения K'_T , экстраполированные из логарифмических прямых в области более низких и более высоких температур.

Уравнение (21) в диаграмме $\lg L - T$ не дает прямой. Ее получают, если вместо T выбирают абсциссой $\frac{1}{T}$. По этой прямой

экстраполяцией можно найти K'_T для более низких и высоких температур с известной долей вероятности ее правильности. По табл. 6 сравниваются найденные таким образом константы равновесия K'_T с константами, полученными из уравнения (4), а также



Фиг. 5. А — изменение константы равновесия K'_T в зависимости от температуры.

Ось абсцисс — логарифм K'_T ; ось ординат — температура в абсолютных градусах; сплошные кривые: K'_T — по уравнению (15) пересекается K'_T по уравнению (7). В области средних температур 623—873° обе кривые почти пересекаются. По направлению к более низким и повышенным температурам они значительно отклоняются в своем ходе друг от друга.

Б — изохоры растворимости 0,02, 0,5, 0,9583, вычисленные по уравнению (7) (пунктирные линии).

Ось абсцисс — логарифм растворимости. Очевидно, что кривые имеют ход, представляющий собой зеркальное отражение хода кривых K'_T на фиг. 7. А. Отсюда становится понятным, почему данные, полученные по уравнениям (7) и (18), похожи в области эксперимента и значительно разнятся при повышенных температурах, как и предполагалось. Черные кружки — экспериментально определенные величины растворимости у изохоры 0.5.

вычисленные из них величины растворимости для изохор 0,02, 0,5 и 0,9 между 323 и 1273° абс. Как показано на фиг. 5 Б, при более высоких температурах величины растворимости значительно меняются, причем концентрации, вычисленные по уравнению (18), наиболее вероятны.

Таблица 6

Константы равновесия K_T изохор растворимости, экстраполированные на повышенные и низкие температуры и вычисленные по интерполяционной формуле (7) и по изохоре реакции Вант-Гоффа (15)

Для сравнения приведены величины растворимости L_b , вычисленные по уравнениям (7) и (18). L_e — экспериментально определенная величина растворимости

$\bullet T, \text{°abc.}$	K'_T по (7)	K'_T по (15)	Изохорная растворимость в $\text{g SiO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$				$D=0.9583$
			$D=0.02$		$D=0.5$	$D=18$	
	L_{b_1} по (7)	L_{b_2} по (18)	L_{b_1} по (7)	L_{b_2} по (18)	L_e	$L_{b_1} n(7)$	$L_{b_2} n(18)$
323	$4,37 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-7}$					
373	$6,92 \cdot 10^{-5}$	$4,04 \cdot 10^{-6}$					
423	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$					
473	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$4,96 \cdot 10^{-5}$					
523	$2,72 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^{-4}$					
573	$4,37 \cdot 10^{-4}$	$3,51 \cdot 10^{-4}$					
623	$6,92 \cdot 10^{-4}$	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$9,21 \cdot 10^{-4}$	$9,10 \cdot 10^{-4}$	$0,58$	$0,55$	
673	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$0,91$	$1,00$	
723	$1,74 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$1,45$	$1,64$	
773	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$2,29$	$2,51$	
823	$4,37 \cdot 10^{-3}$	$4,34 \cdot 10^{-3}$	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$5,84 \cdot 10^{-3}$	$3,64$	$3,65$	
873	$6,92 \cdot 10^{-3}$	$6,45 \cdot 10^{-3}$	$9,21 \cdot 10^{-3}$	$8,13 \cdot 10^{-3}$	$5,76$	$5,08$	
923	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$7,77 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$9,13$	$6,82$	
973	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$14,46$	$8,92$	
1023	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-2}$	$22,91$	$11,33$	
1073	$4,37 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$5,81 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$36,30$	$14,06$	
1123	$6,92 \cdot 10^{-4}$		$9,21 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-2}$	$57,60$	$17,14$	
1173	$1,08 \cdot 10^{-1}$		$1,46 \cdot 10^{-1}$	$3,28 \cdot 10^{-2}$	$91,20$	$20,51$	
1223	$1,74 \cdot 10^{-1}$		$2,82 \cdot 10^{-2}$	$3,88 \cdot 10^{-2}$	$144,60$	$24,27$	
1273	$2,72 \cdot 10^{-1}$		$3,31 \cdot 10^{-2}$	$4,52 \cdot 10^{-2}$	$229,10$	$27,55$	

То же относится и к более низким температурам. По уравнению (4) в воде при температуре 50° С с плотностью 0,9881 должно было бы раствориться 0,225 г SiO₂/кг H₂O, в то время как по уравнению (18) эта величина составляет 0,0018 г SiO₂/кг H₂O. Экспериментальные данные, согласно которым кварц при 200° С практически нерастворим, говорят в пользу второй формулы. За то же говорят и более строгие величины для пониженных температур и давлений, вычисленных по уравнению (18) и представленных в табл. 5.

Изолиты. Для кривых равной растворимости из уравнения (18) получают следующее уравнение:

$$D = \gamma^{\frac{1}{2}} e^{-\left(\frac{Q}{2RT} + \frac{h}{2}\right)}. \quad (23)$$

Для вычислений и при концентрации SiO₂, выраженной в граммах на килограмм H₂O, и температуре в абсолютных градусах, более пригодна логарифмическая форма

$$\lg D = 0,5 \lg L + \frac{1035,5}{T} - 1,84. \quad (23a)$$

Изолиты на диаграмме ($\lg D$)— T не являются прямыми линиями. На фиг. 6 показан их ход в диаграмме D — T .

Давление—переменная состояния

До сих пор в интересах упрощенной аналитической трактовки в качестве переменных состояния использовались температура и плотность. Однако, чтобы иметь возможность оценить растворимость кварца, которая становится заметной в области критической температуры или выше этой температуры, необходимо также представить и зависимость растворимости от давления H₂O.

Итак, очень трудно представить в виде формулы изменение растворимости $L = f(PT)$, даже если вместо давления водной смешанной фазы подставлять давление воды, так как для этой области еще нет достаточно точного и четкого уравнения состояния воды. Однако из соответствующего уравнения $L = f(TD)$ при помощи таблиц давление — плотность — температура, по Кеннеди (Kennedy, 1950 b), кривые можно построить точно.

Ход изобар растворимости. Кривые построены на основании уравнения (18). При подстановке в это уравнение величин температуры и плотности, взятых по Д'Ансу и Е. Лаксу (D'Ans, Lax, 1943, стр. 1063), получается граничная кривая области трех фаз (табл. 7). На фиг. 7 показан ход изобар растворимости между 473—1273° абс., 225—1000 бар и частично при 2000—5000 бар; на фиг. 7, А в уменьшенном виде показана общая картина хода

Фиг. 6. Кривые равной растворимости (изолиты) в координатах плотность — температура, вычисленные по уравнению (23а).

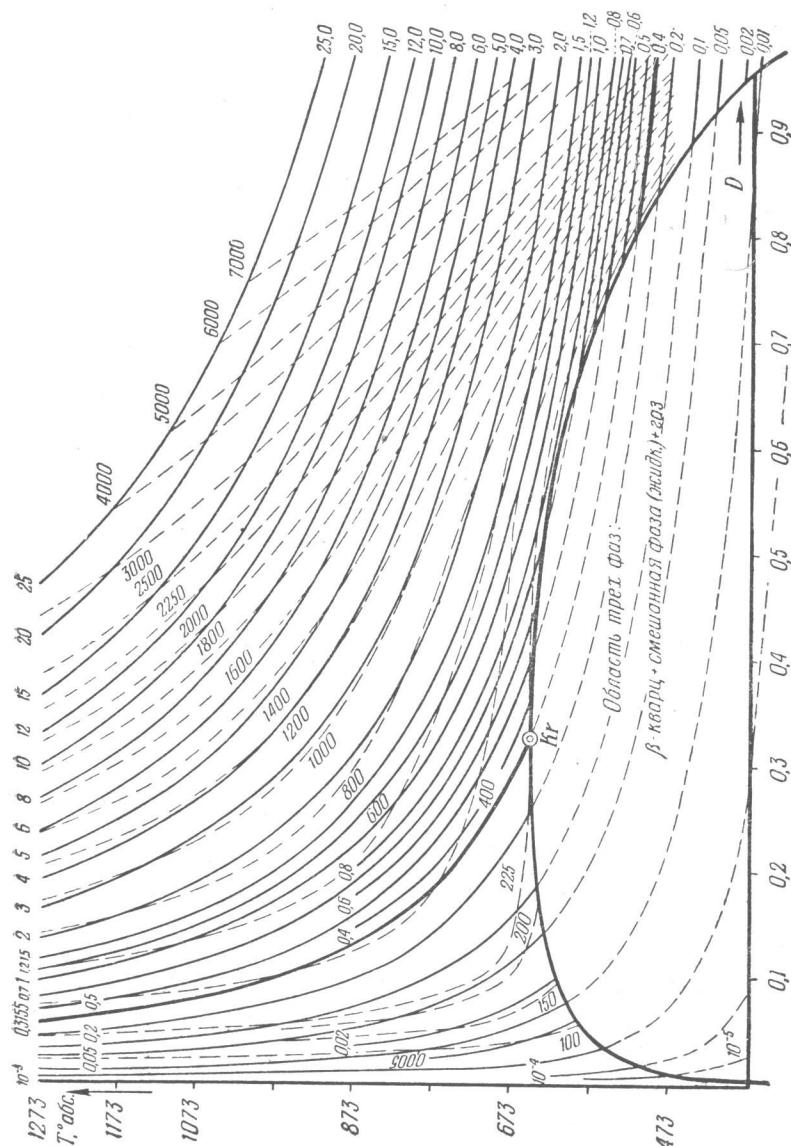


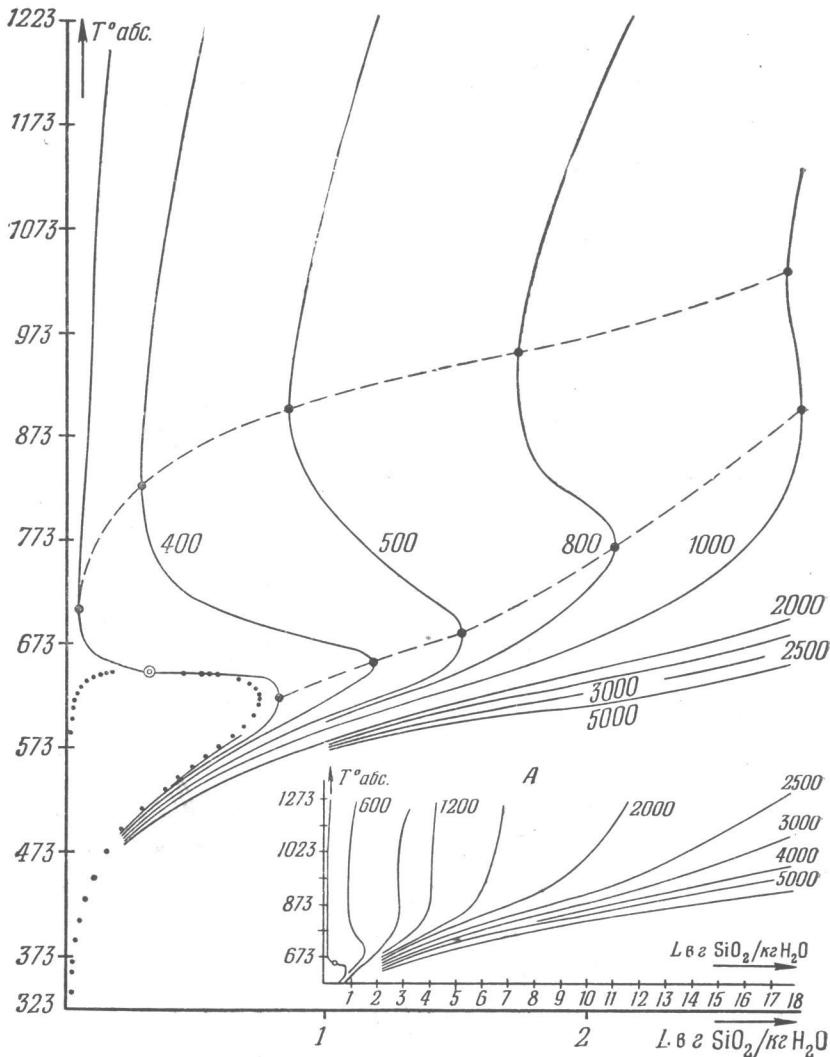
Таблица 7

Растворимость кварца в области трех фаз, вычисленная по уравнению (18 в) при помощи величин P , T -воды, по Д'Ансу и Е. Лаксу (D'Ans, Lax, 1943)

L_1 — растворимость кварца в жидкой смешанной фазе.

L_2 — в газообразной смешанной фазе

T °C	P , атм	D_1	D_2	L_1	L_2
				в г $\text{SiO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$	в г $\text{SiO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$
50	323	0,1258	0,9881	0,00181	$1,3 \cdot 10^{-11}$
70	343	0,3177	0,9770	0,00414	$1,7 \cdot 10^{-10}$
90	363	0,7149	0,9654	0,0088	$1,7 \cdot 10^{-9}$
100	373	1,0332	0,9583	0,005977	$4,8 \cdot 10^{-9}$
120	393	2,0245	0,9431	0,01122	$3,2 \cdot 10^{-8}$
140	413	3,685	0,9261	0,001967	$1,8 \cdot 10^{-7}$
160	433	6,302	0,9074	0,00326	$8,4 \cdot 10^{-7}$
180	453	10,225	0,8869	0,005157	$3,4 \cdot 10^{-6}$
200	473	15,857	0,8647	0,007857	$1,2 \cdot 10^{-5}$
220	493	23,659	0,8403	0,01161	$4,1 \cdot 10^{-5}$
240	513	34,14	0,8136	0,01675	$1,2 \cdot 10^{-4}$
260	533	47,87	0,7840	0,02374	$3,5 \cdot 10^{-4}$
270	543	56,14	0,7679	0,02811	$0,43$
280	553	65,46	0,7507	0,03322	$5,8 \cdot 10^{-4}$
290	563	75,92	0,7323	0,03918	$9,5 \cdot 10^{-4}$
300	573	87,61	0,7125	0,04624	$0,54$
310	583	100,64	0,6906	0,05464	$0,59$
320	593	115,13	0,6671	0,06479	$0,685$
330	603	131,18	0,6402	0,0772	$0,72$
340	613	148,96	0,6094	0,0929	$0,744$
345	618	158,54	0,5910	0,1024	$0,743$
350	623	168,63	0,5724	0,1136	$0,74$
355	628	179,24	0,5513	0,1270	$0,73$
360	633	190,42	0,5244	0,1436	$0,703$
365	638	202,21	0,493	0,1650	$0,66$
370	643	214,68	0,448	0,200	$0,58$
371	644	217,3	0,435	0,210	$0,55$
372	645	219,9	0,420	0,222	$0,52$
373	646	222,5	0,400	0,239	$0,477$
374	647	225,2	0,358	0,274	$0,3155$
374,2	647,2	225,5	0,3262	0,3262	$0,3155$



Фиг. 7. Изобары растворимости в координатах концентрация — температура.

Кривые определены по уравнению (18) подстановкой в него значений давлений, взятых из таблиц Кеннеди (Kennedy, 1950). Две пунктирные линии ограничивают область убывающей растворимости. Точками обозначена граница области трех фаз, которая вычислена так же, как граничная кривая на фиг. 8. На фиг. 7, А дана общая картина в уменьшенном масштабе хода изобар до 1273° abs. при более высоких давлениях и растворимостях. При этом не ясно, насколько реальны кривые при более высоких температурах и давлениях, так как еще не известен ход кривой плавления в этой области.

изобар в интервале $573—1273^\circ$ abs. и в интервале давлений $225—7000$ бар. Величины давлений взяты из таблиц Кеннеди (Kennedy, 1950). Из этих же таблиц экстраполированием получены давления выше 2500 бар. При обсуждении хода кривых следует принимать во внимание, что экспериментально проверена лишь область до 873° abs. и для давлений до 2000 бар. При более высоких концентрациях (водная смешанная фаза становится двухтранзитной) давления будут несколько ниже, чем давления чистого компонента H_2O . Далее несомненно влияние превращения β -кварца в α -кварц и при повышенной температуре превра-

щение α -кварца в α -тридимит. Однако, несмотря на эти ограничения, ход кривых имеет, по-видимому, теоретический интерес.

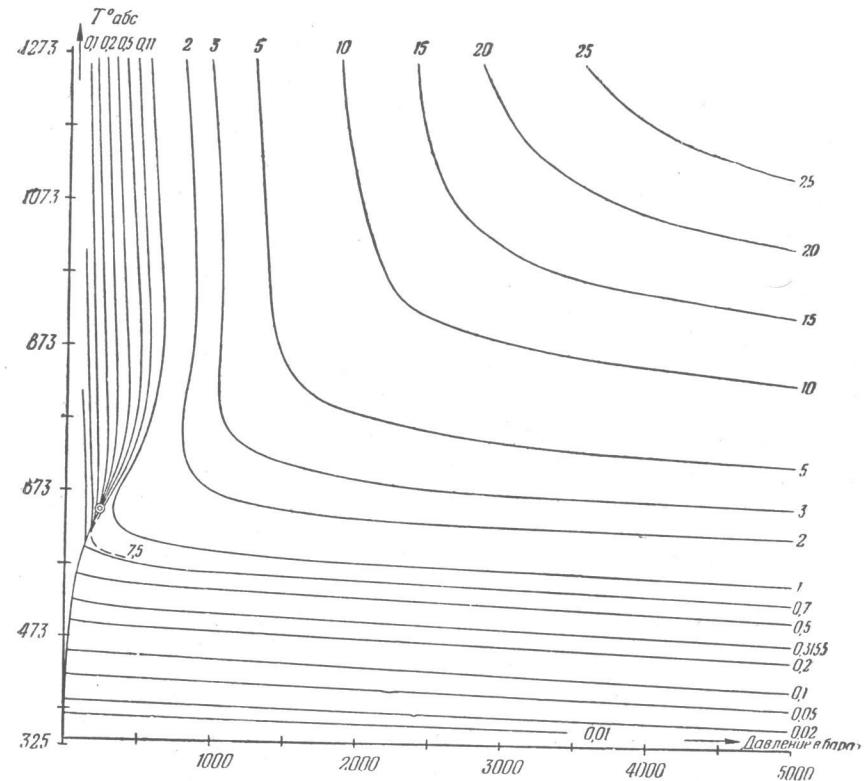
Ход изобар определялся по увеличению растворимости при увеличении температуры и по уменьшению растворимости в квадрате при уменьшении плотности. Таким образом, следует различать максимум растворимости при давлениях до 1000 бар и минимум растворимости, лежащий при повышенных температурах. Если соединить все максимумы и минимумы линиями (на фиг. 7—пунктирные), то область, заключенную между этими линиями, можно выделить как область убывающей (retrograder) растворимости кварца в воде. Ниже этой области при повышении температуры растворимость возрастает, внутри области — падает и выше области — с повышением температуры растворимость вновь возрастает.

Если внутри данной области температур при изобарных условиях, понижая температуру, дать возможность кварцу выкристаллизоваться в автоклавах, то кварц будет кристаллизоваться в более нагретых местах. Подобный эксперимент успешно проводился Наккеном (Nacken, 1950) и Кеннеди (Kennedy, 1950 а). Конечно, при кристаллизации в изохорных условиях с понижением температуры нельзя говорить о равновесном давлении. Существование такой области пониженной растворимости имеет огромное значение при обсуждении минералогических вопросов и вопросов породообразования, особенно процессов метаморфизма.

Изолиты на диаграмме давление — температура. На фиг. 6, диаграмме температура — плотность, изображен ход кривых равной растворимости в области температур 373—1273° абс. и давлений до 7000 бар. Согласно уравнению (23), изолиты — это экспоненциальные кривые, которые плавно падают от более высоких к более низким температурам. Кривые малой растворимости, т. е. изолиты малых величин, приблизительно до 0,75 г $\text{SiO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$, два раза пересекают граничную кривую области трех фаз. Критическая растворимости 0,75 г $\text{SiO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ касается граничной кривой при температуре около 613° абс. и плотности 0,61. Изолиты, соответствующие более высоким растворимостям, больше не пересекают граничную кривую при более высоких температурах и давлениях и принимают форму, подобную гиперболе.

Чтобы показать, что изолиты малой растворимости при высоких плотностях и низких температурах являются продолжением соответствующих кривых при низких давлениях и повышенных температурах, их воображаемая часть между обеими точками пересечения обозначена в области трех фаз пунктирной линией. Интересно отметить, что изолиты критической растворимости не касаются граничной кривой, а пересекают ее при критической температуре и плотности около 520° абс. и плотности 0,805 второй раз. Кроме того, на диаграмме температура — плотность

(фиг. 6) пунктиром показаны изобары воды. Как можно судить по графическому изображению, изобары растворимости в области более низких давлений имеют сложный ход. Точно так же изолиты принимают на диаграмме температура — давление другую форму.



Фиг. 8. Ход кривых равной растворимости в координатах давление — температура, вычисленных по уравнению (3а). Ось абсцисс — давление в барах; ось ординат — температура в абсолютных градусах. При сравнении с кривыми фиг. 1 видно замечательное совпадение с данными, полученными по уравнению (18).

На фиг. 8 слева показана кривая давления пара воды от 323 до 647° абс. От кривой давления пара воды, которая здесь приравнивается кривой давления пара водной смешанной фазы, как и на фиг. 1, кривые равной растворимости ответвляются неодинаково. При этом кривые малой растворимости порядка 0,01—0,75 г $\text{SiO}_2/\text{kg H}_2\text{O}$ с увеличением температуры круто поднимаются близ критической точки при малых давлениях. Эти кривые иден-

тичны соответствующим кривым в области пониженных температур, но при больших давлениях. От 0,75 г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$ изолиты уже не пересекают или не касаются кривой давления пара. Имея более или менее крутой ход в области высоких температур, изолиты приблизительно до 3 г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$ проходят минимум, о котором уже говорилось, и потом направляются почти параллельно оси абсцисс в сторону высоких давлений. Выше $L=5$ г $\text{SiO}_2/\text{кг H}_2\text{O}$ в рассматриваемой области кривые имеют однообразный характер и своей формой напоминают гиперболу.

Рассматриваемую диаграмму изолит можно узнать по нескольким кривым вблизи критической температуры, где небольшое различие в температуре вызывает большое изменение растворимости, что делает эту область пригодной для выращивания кристаллов кварца. Метод, развитый Наккеном и др., пригоден для данной области температур и давлений.

Сравнение фиг. 8, которую получают, используя только уравнение (23а), с фиг. 1, построенной на основе экспериментальных определений, показывает совпадение уравнения состояния (18) с экспериментальными данными. До 873° абр. это совпадение можно считать доказанным, а выше 873° абр. до 1273° абр.—лишь вероятным.

Изотермы на диаграмме давлений и на диаграмме растворимости, вычисленные по уравнению (18), построены так же, как и изотермы Морея и Хессельгессера (Morey, Hesselgesser, 1951 б, стр. 824), Морея (Morey, 1953) и автора (Mosebach, 1952, стр. 427).

Для разбавленной смешанной фазы в гидротермальных условиях можно, по крайней мере формально, вычислить парциальное давление растворенного SiO_2 или Si(OH)_4 . Если для смешанной фазы считать применимым закон идеальных газов, то

$$P_{\text{SiO}_2} \cdot v = nRT.$$

Можно вычислить и осмотическое давление смешанной фазы в гидротермальных условиях по формуле $\Delta\pi \cdot v = \gamma RT$. В обоих случаях v означает молекулярный объем смешанной фазы, вместо которого в данном случае можно брать молекулярный объем $\text{H}_2\text{O} \cdot v = \frac{M}{D}$, где M —молекулярный вес воды, D —ее плотность, γ —молярная доля растворенного SiO_2 . Видно, что парциальное и осмотическое давления должны получаться численно равными.

Если молярная доля растворенного SiO_2 при 725° абр., $D=0,612$ и $P=1000$ бар составляет $\gamma_{\text{SiO}_2}=0,0006356$, то осмотическое давление $\Delta\pi=1,29$ бар. По Морею и Хессельгессеру (Morey, Hesselgesser 1951, а, б), молярная доля растворенного SiO_2 $\gamma_{\text{SiO}_2}=0,0008879$ для $T=873$ ° абр., $P=1000$ бар и $D=0,373$. Осмотическое давление $\Delta\pi$ и, следовательно, парциальное давле-

ние P_{SiO_2} равно 1,317 бар. Если по данным тех же авторов при $T=873$ ° абр., $D=0,601$ и $P=2000$ бар молярная доля составляет $\gamma_{\text{SiO}_2}=0,0020945$, то для осмотического (парциального) давления получается значительная величина $P_{\text{SiO}_2}=3,40$ бар.

Также возможно без использованных ранее формул перевести в проценты число молей в водной смешанной фазе, откуда затем определить процентное содержание для общего давления в 1000 или 2000 бар. Таким образом, для первого примера давление равно 0,64 (1,29), 0,9 (1,32) и 4,52 (3,4) бар. Это различие в давлениях можно объяснить тем, что в данном случае, как и ранее, принимали действительным закон идеальных газов, что для нахождения общего давления водной смешанной фазы неверно. Морея и Хессельгессер (Morey, Hesselgesser, 1951 а, б) вычислили также для своих определений растворимости парциальное давление. Они получили бы для обоих приведенных примеров те же величины, если бы их данные умножить на частное от деления молекулярного веса воды на молекулярный вес кремневой кислоты, однако по недосмотру ими это было опущено. Весьма отчетливо видно, как в гидротермальной области вследствие близости критической точки исчезает не только различие между газообразной и водной смешанной фазами, но точно так же и различие между осмотическим давлением, характеризующим раствор, и парциальным давлением, определяющим соотношение в газовой фазе.

Другой тип системы с водой в качестве легко- летучего компонента

Кеннеди (Kennedy, 1950 а) поставил вопрос, выражает ли формула типа уравнения (1) только растворимость кварца в системе кремневая кислота—вода или она может служить в качестве общего выражения для растворимости труднолетучих веществ в легколетучих растворителях. Уравнение Кеннеди, по существу, более общее, чем выведенные выше уравнения (7) и (18).

Теоретически можно сказать, что увеличение растворимости от плотности в квадрате можно ожидать только тогда, когда мы имеем схему реакции, подобную схеме (12). Во всех других случаях растворимость, по-видимому, зависит от степени плотности; экспонента растворимости получается из применяемого в зависимости от условий выражения закона действующих масс. Правда, тогда изотермы реакции при нанесении логарифма концентрации должны были бы иметь вид прямых линий. Воплощением этого предположения о таком поведении является осуществление данного уравнения реакции, а следовательно, соответствующего выражения, согласно закону действующих масс для общей области температур и плотностей.

В некоторых случаях эксперимент говорит об обратном. Морей и Хессельгессер (Morey, Hesselgesser, 1951 b) опубликовали количественные определения в двух системах: силикат—вода и $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. В системе натриевый полевой шпат—вода известны три точки, в системе калиевый полевой шпат—вода—две и в системе сульфат натрия—вода—четыре точки изотермы 500°C . Если нанести точки определения системы натриевый полевой шпат—вода в систему координат плотность (ось ординат)—концентрация (ось абсцисс) в логарифмической шкале, то тогда эти точки можно связать не прямой, а кривой линией. Для этого случая возможны два объяснения.

Сначала нужно учесть, достигнуто ли во всех случаях состояние равновесия. Так как изотермы $400, 500, 600^\circ\text{C}$ в системе $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, одновременно опубликованные Мореем и Хессельгессером, хорошо совпадают с определениями других авторов, то нельзя здесь оспаривать достижение равновесия. Если равновесие наступило, то бимолекулярная газовая реакция, как и в системе кварц—вода, невозможна. Вероятно, происходит гидролитическое расщепление натриевого и калиевого полевых шпатов, причем процесс расщепления изменяется с повышением давления H_2O . Судя по ходу изотерм, происходит лишь общее увеличение растворимости в зависимости от плотности водной смешанной фазы. Сказать что-либо о температурных коэффициентах вследствие недостатка данных о других изотермах еще нельзя. К этому вопросу мы вернемся подробнее в других работах.

ВЫВОДЫ

Гидротермальная реакция в чистой системе SiO_2 (кварц)— H_2O при растворении основного тела состоит в образовании водной смешанной фазы или в области трех фаз—образовании двух водных смешанных фаз в результате растворения основного вещества. Принимая во внимание прежние количественные определения растворимости, можно представить схему реакции, по которой SiO_2 находится в водной смешанной фазе в виде монокремневой кислоты.

Для описания соотношений растворимости выведены интерполяционная формула (7) и уравнение состояния (8), которые хорошо удовлетворяют внутри предела ошибок, соответствующего трудности количественных определений в гидротермальной области, экспериментальным данным различных авторов. Доказательства этого приводятся в каждом отдельном случае в таблицах.

Уравнение состояния (18), пригодное в экспериментально проверенной области, дает величины растворимости для более низких и повышенных температур и позволяет изобразить в главных чертах характеристические кривые (изотермы в поле плот-

ность—концентрация или в поле давление—концентрация, изолиты в поле температура—давление). Также возможно получить граничную кривую области трех фаз.

Внутри данной области гидротермальная растворимость кварца может быть описана как гетерогенная бимолекулярная газовая реакция, которая с большой точностью отвечает схеме реакции (12). Для дифференциальной теплоты растворения кварца в воде получается $Q = -9500 \text{ кал/моль SiO}_2$.

Высказанные соображения для системы SiO_2 (кварц)— H_2O не могут быть непосредственно перенесены на другие системы труднолетучих веществ с водой.

ЛИТЕРАТУРА

- D'Ans J., Lax E., 1943. Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer), Berlin, 1896.
 Gillingham T. E., 1948. The solubility and transfer of silica and other nonvolatiles in steam, *Econ. Geol.*, 43, 242—271.
 Наппай J. B., Hogarth J., 1880. On the solubility of solids in gases, I, *Proc. Royal Soc.*, 29, 324—326; 30, 178—188, London, 1879.
 Наппай J. B., Hogarth J., 1879—1880. On the solubility of solids in gases, II, *Proc. Royal Soc.*, 30, 484—489.
 Кеннап J. H., Keyes F. G., 1936. Thermodynamic properties of steam, J. Wiley & S., New York.
 Kennedy G. C., 1944. The hydrothermal solubility of silica, *Econ. Geol.*, 39, 29—36.
 Kennedy G. C., 1950 a. A portion of the system silica-water, *Econ. Geol.*, 45, 629—653.
 Kennedy G. C., 1950 b. Pressure-, volume-temperature relations in water at elevated temperatures and pressures, *Am. J. Sci.*, 248, 540—564.
 Keyes F. G., 1933. Methods and procedures used in the Massachusetts Institute of Technology program of investigation of the pressures and volumes of water to 460°C , *Am. Acad. Arts. Sci. Proc.*, 68, 505—564.
 Keyes F. G., Smith L. B., Gergy H. T., 1936. The specific volumes of steam in the saturated and superheated condition together with derived values of enthalpy, entropy, heat capacity and Joule Thompson coefficients, *Am. Acad. Arts. Sci. Proc.*, 70, 286—314.
 Морей G. W., 1942. Solubility of solids in water vapor, *Am. Soc. Test. Mat. Proc.*, 42, 980—988.
 Морей G. W., 1953. Hydrothermal Synthesis, *J. Am. Cer. Soc.*, 36, 279—285.
 Морей G. W., Ingerson E., 1937. *Econ. Geol. Suppl.*, 32, 607—761.
 Морей G. W., Hesselgesser J. M., 1951 a. The solubility of quartz and some other substances in superheated steam at high pressures, *Am. Soc. Engrs. Trans.*, 73, 865—875.
 Морей G. W., Hesselgesser J. M., 1951 b. The solubility of some minerals in superheated steam at high pressures, *Econ. Geol.*, 46, 821—835.
 Mosebach R., 1952. Zur Kenntnis und petrologischen Bedeutung des Systems $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, *Geologie*, 1, 415—435.
 Nacken R., 1950. Hydrothermale Mineralsynthese zur Züchtung von Quarzkristallen, *Chem. Z.*, 74, 745—749.
 Nieuwenburg C. J., van Zon P. M., van, 1935. Semi-quantitative

- tative measurements of the solubility of quartz in supercritical steam,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 54, 129—132.
- Niggli P., 1912. Das Magma und seine Produkte, I, Physikalisch-chemische Grundlagen, 379 (Leipzig), 1937, Siehe auch, *Z. Anorg. Chem.*, 75, 161; 77, 321.
- Smith L. B., Keyes F. G., 1934. The volumes of unit mass of liquid water and their correlation as a function of pressure and temperature, *Am. Acad. Arts. Sci. Proc.*, 69, 286—314.
- Smits A., 1930. Das System Wasser-Siliziumdioxid, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 49, 962—966.
- Weitz E., Franck H., Schuchard H., 1950. Über die Kieselsäure und die Silikate, *Chem.-Z.*, 74, 256—257.
- Willstätter R., 1931. Über Kieselsäurewanderung und Verkieselung in der Natur, *Natur u. Museum*, 61, Frankfurt a. M.

УГЛЕКИСЛОТА И КАРБОНАТЫ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РН И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ¹

В. С. КРАМБЕЙН И Р. М. ГАРРЕЛС

Краткое содержание

Химические осадки морского происхождения делятся на три основных класса: осадки нормальных морских бассейнов со свободной циркуляцией, осадки замкнутых бассейнов в условиях гумидного («эвксинского»)² климата и осадки замкнутых бассейнов в условиях аридного климата. Кратко рассмотрены характерные особенности этих условий; принято, что концентрация водородных ионов рН и окислительно-восстановительный потенциал Eh представляют собой два главных фактора, которые в основном определяют типы конечных химических продуктов, образованных как путем неорганических, так и биохимических процессов.

Показаны условия образования карбоната кальция, минералов железа, марганца, фосфатов, органического вещества и продуктов испарения в зависимости от изменений рН и Eh среды. Отложение одних конечных продуктов зависит главным образом от того или другого фактора, других — от обоих. Предложена классификация химических осадков, на основании которой установлена их связь с рН и Eh и которая служит для решения вопросов о генетических соотношениях между конечными химическими продуктами.

На диаграмме Eh — рН суммированы поля, в которых обычно встречаются различные конечные химические продукты. На этой диаграмме показаны пределы значений Eh и рН,ываемые в обсуждаемых условиях. В поддержку теоретических представлений приведены наблюдаемые минеральные ассоциации типичных химических осадков. Указано также влияние постгенетических изменений на первоначальные ассоциации минералов. Авторы пришли к заключению, что, исходя из изучения минеральных ассоциаций конечных химических продуктов, присутствующих в осадке, можно реконструировать характерные физико-химические особенности среды образования многих древних химических осадков.

ВВЕДЕНИЕ

К химическим осадкам относятся карбонаты (известняки и доломиты), сульфаты (ангибит и гипс), хлориды (галит и сильвин), кремнезем (кремнистые образования), соединения железа

¹ W. C. Krumbein, R. M. Garrels, Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *Econ. Geol.*, 60, No. 1, 1—33 (1952).

² Понт Эвксинский — древнегреческое название Черного моря. Авторы этим прилагательным хотели указать на климатические условия, близкие к условиям побережья Черного моря, т. е. теплого влажного климата. Ниже мы сохраняем этот термин. — Прим. ред.

(гематит и сидерит), фосфаты (фосфорит), соединения марганца (родохрозит) и органические отложения (угли и битумы). Химические осадки встречаются в виде сравнительно чистых образований, представленных, например, кальцитовыми известняками или ангидритом, или в виде смесей с обломочным материалом или другими химическими осадками.

С точки зрения классификации осадков чистые осадки могут рассматриваться как конечные химические продукты, описанные и обсуждавшиеся Крининым (Krynine, 1948), Петиджоном (Petridjohn, 1949) и Крамбейном и Слоссом (Krambein, Sloss, 1951). На этом основании при изучении взаимоотношений различных составов конечных химических продуктов или взаимоотношений между химическими и обломочными конечными продуктами могут быть использованы треугольные или тетраэдрические диаграммы. Для поставленных задач, в которых главное внимание обращается на химические конечные продукты, смеси химических и обломочных конечных продуктов могут рассматриваться как загрязнение химических осадков химически инертным обломочным материалом, как бы «разбавление» последними химических конечных продуктов.

Хотя фактически любой конечный химический продукт может встречаться в смеси с любым количеством обломочного материала, нахождение двух или нескольких конечных химических продуктов в одном осадке приводит к определенным ограничениям. Например, некоторые такие соединения, как карбонат кальция, могут находиться в тесной ассоциации почти с любыми другими химическими продуктами — в битуминозных известняках, гипсодержащих известняках, сидеритсодержащих известняках и т. д. С другой стороны, такие ассоциации, как пиритсодержащие ангидриты, встречаются редко, если вообще где-либо встречаются.

Химические осадки могут формироваться в очень разнообразных условиях — от рассолов до пресных вод, представляющих все переходы от нормальных условий с свободной циркуляцией до застойных. Например, продукты испарения морского происхождения связаны непосредственно с осаждением из концентрированных растворов. Следовательно, они представляют собой химические осадки, образованные в определенных ограниченных условиях. Точно так же и осадки, богатые органическим веществом и пиритом, характеризуют другие типы ограниченных условий: обычно это условия застойных вод. С другой стороны, некоторые химические осадки, такие, как известковый ил, могут образовываться в богатых кислородом водах с свободной циркуляцией.

Вследствие разнообразия условий, при которых образуются химические осадки, было принято рассматривать каждый их тип как отдельный класс, не прибегая к классификации, в которой бы отразились взаимоотношения между этими осадками. Описа-

ния и классификации химических осадков основываются прежде всего на составе и как на второстепенном признаке — структуре, хотя, например, известны многочисленные структурные группы известняков. Всеобъемлющие генетические классификации химических осадков ограничиваются отчасти неполным знанием тех условий среды, при которых происходит осаждение, и отчасти сложностью физико-химических и биохимических реакций, способствующих этому отложению.

Несмотря на трудность, связанную с установлением взаимоотношений между химическими осадками, имеется большое количество данных по минеральным ассоциациям осадков, по интерпретации условий их образования и по полям устойчивости конечных химических продуктов. Таким образом, любая предложенная классификация или интерпретация химических осадков должна удовлетворять этим накопленным знаниям. Цель настоящей работы состоит в обзоре этих общих понятий под различным углом зрения и в предложении основы для классификации химических осадков, которая бы обобщила наблюдаемые соотношения между конечными химическими продуктами.

УСЛОВИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

Настоящая статья ограничивается главным образом описанием химических осадков морского происхождения. Их делят по двум главным типам условий осадкообразования. К первому типу относятся нормальные морские условия с свободной циркуляцией, как, например, открытое море. К второму обширному типу относятся условия, способствующие развитию замкнутых бассейнов, в которых физико-географические, тектонические и биологические факторы контролируют циркуляцию, содержание кислорода и концентрацию растворенных солей. Эти бассейны в свою очередь делятся на замкнутые бассейны в условиях гумидного климата, когда образуются «эвксинские» осадки, и на замкнутые бассейны в условиях аридного климата, способствующего образованию продуктов испарения.

Нормальные морские условия со свободной циркуляцией

Характерные особенности условий открытого моря детально описаны и обсуждены Флемингом и Ревеллом (Fleming, Revelle, 1939), Свердрупом, Джонсоном и Флемингом (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942) и Кьюненом (Киепен, 1950). Из этих источников взяты главным образом сведения, подчеркивающие условия образования химических осадков.

Некоторые из характерных особенностей морских условий с свободной циркуляцией представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характерные особенности нормальных морских условий со свободной циркуляцией

Параметр	Среднее значение	Примечание
Температура	Поверхность: 0 — 25°C	Изменяется с широтой, глубиной и в зависимости от течений
Давление	Поверхность: 1 атм Дно (см. примечание)	Давление увеличивается на 1 атм на каждые 30 футов с глубиной Максимальное давление на дне океана около 1000 атм
Степень солености	$35 \cdot 10^{-3}$	Колеблется от $33 \cdot 10^{-3}$ до $37 \cdot 10^{-3}$ как функция широты, максимальная в тропиках
Ионы в растворе	Постоянные ($1 \cdot 10^{-3}$) Cl^- 19,34 SO_4^{2-} 2,70 Na^+ 10,72 Mg^{++} 1,30 Ca^{++} 0,42 K^+ 0,38 Переменные ($1 \cdot 10^{-6}$) Фосфор 0,001—0,1 Железо 0,002—0,02 Кремний 0,02—4,0 Марганец 0,001—0,01	Заметно не зависят от организмов; колебания наблюдаются вблизи устьев рек и т. д. Сильно зависят от биологической деятельности
Растворенные	Кислород Поверхность: 6 куб. см/л Дно: 1 куб. см/л на глубине 1000 футов	Колеблется приблизительно от 4,9 до 9,0 куб. см/л

Продолжение

Параметр	Среднее значение	Примечание
Растворенные	Двухокись углерода Поверхность: куб. см/л	Поверхностные воды в равновесии с атмосферой: количество является функцией фотосинтеза и т. п.
	Дно: переменные количества (обычно дополняя O_2) Сероводород Поверхность: 0 Дно: 0	Обычно в этих условиях не встречается
Концентрация водородных ионов pH Окислительно-восстановительный потенциал Eh	Поверхность: 8,2 Дно: 7,8 Поверхность: 0,2—0,4 Дно: 0,1—0,3	Пределы от 7,5 до 8,4 Морская вода в целом — слабоокислительная среда.

Как можно видеть, температура изменяется в более широких пределах близ поверхности, чем на глубине, и в любом случае незначительно. Соленость морской воды почти одинакова на всем земном шаре и не изменяется с глубиной. В морской воде было найдено около 44 элементов, но количественно наиболее важны из них только 10. Твердые вещества, растворенные в морской воде, распадаются на две группы. Железо, кремнезем, марганец, фосфаты и соединения азота находятся в переменных количествах, так как они входят в состав продуктов питания организмов, тогда как другие ионы, такие, как натрий, магний, хлор и сульфат, не концентрируются организмами и поэтому остаются почти в неизменном количестве.

Из газов, растворенных в морской воде, также одни содержатся в относительно постоянных количествах, а содержание других сильно колеблется. Поверхностные воды, по существу, «насыщены» кислородом, углекислотой и азотом; они находятся в равновесии с атмосферой. Содержание азота предположительно остается постоянным, тогда как содержание кислорода и углекислоты изменяется в зависимости от органических процессов.

Химическое состояние воды, т. е. ее кислотность и щелочность и восстановительная или окислительная природа, также

довольно однообразно для открытого моря. Концентрация водородных ионов pH колеблется от 7,8 до 8,4, что соответствует слабощелочным условиям. Окислительно-восстановительный потенциал Eh имеет небольшую положительную величину, что указывает на слабоокислительные условия¹.

Флеминг и Ревелл (Fleming, Revelle, 1939) подчеркивают, что океан является единым телом, в котором все части взаимно связаны и взаимно зависимы. Никакие твердые границы не отделяют одну его часть от другой; в нем всегда развиты условия для поддержания однообразной среды с точки зрения физических, химических и биологических процессов. К одному из следствий этого однообразия относится влияние события, произшедшего в любой части океана, отражающегося на значительном расстоянии. Поэтому нормальная морская среда с свободной циркуляцией представляет собой область широкого распространения мало отличающихся друг от друга химических осадков; их незначительные изменения отражают небольшие локальные колебания контролирующих условий.

Характерные особенности открытого моря (табл. 1) обычно отражаются на поверхности отложения, а ниже этой поверхности физико-химические условия могут изменяться. Эти изменения выражаются в истощении кислорода и уменьшении Eh до отрицательных значений. Величина pH остается около 8, так что еще можно говорить о нормальных щелочных условиях. Переход от щелочных окислительных к щелочным восстановительным условиям может заметно повлиять на устойчивость химических соединений, образовавшихся выше этого уровня. Однако отрицательные значения Eh указывают только на восстановительную тенденцию системы. Реальное восстановление зависит от восстанавливющей способности среды; скорее именно эта способность, а не потенциал определяет, будет ли протекать восстановительная реакция. С глубиной интенсивность восстановительных реакций уменьшается и можно ожидать, что конечные химические продукты, прошедшие через верхнюю часть среды диагенеза без изменений, не будут более восстанавливаться.

Песчаное дно в водах, богатых кислородом, имеет положительные значения Eh ниже поверхности отложения (ZoBell, 1946), так что конечные химические продукты, которые оказались устойчивыми в окислительных условиях на поверхности отложения, по-видимому, не подвергаются резкому химическому изменению, когда они попадают в эти условия. Отдельные случаи влияния последующих изменений на конечные химические продукты будут описаны ниже.

¹ Детальные описания определений и методов измерений Eh и pH см. ZoBell, 1946.

Замкнутые бассейны в условиях гумидного («эвксинского») климата

Многочисленные ограничения циркуляции, налагаемые различными факторами, могут изменить или вообще препятствовать течениям, изменить содержание и природу растворенных газов и солей и вообще вызвать заметные изменения pH и Eh вод. В этом обзоре будет рассмотрен простейший случай ограничения течений барьерами, который уже описывался Флемингом и Ревеллом (Fleming, Revelle, 1939), Стрёмом (Ström, 1939), Свердрупом, Джонсоном и Флемингом (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942) и Кюненом (Kuenen, 1950).

Если барьер, который препятствует циркуляции, узкий и погружен глубоко, то поверхностные воды могут протекать через порог в одном направлении, а более глубокие — в противоположном, как происходит, например, в Гибралтаре. Если барьер широкий и расположен неглубоко, течение происходит преимущественно в одном направлении. Этот наиболее простой случай будет здесь рассмотрен ввиду того, что он равнозначен для замкнутых бассейнов как гумидного, так и аридного климатов.

Условия замкнутых бассейнов гумидного климата характеризуются, по крайней мере частично, застойностью в бассейне, отгороженным барьером и водами с нормальным содержанием кислорода на поверхности. При гумидном климате, когда приток речных вод превышает испарение, поверхностные воды разбавляются впадающими реками, а избыток стекает через барьер в море, не смешиваясь с более глубокими водами этого замкнутого бассейна. В табл. 2 приведены некоторые характерные особенности застойных бассейнов гумидных областей, в основном описанные в работах Флеминга и Ревелла (Fleming, Revelle, 1939) и Стрёма (Ström, 1939).

Эти данные относятся к норвежским фьордам, и к приводимым нами средним значениям следует относиться как к приблизительным. Тем не менее при сравнении табл. 2 с 1 выявляется несколько заметных различий. Вместо довольно однородной водной массы, характерной для открытого моря, поверхностные и глубинные воды застойных бассейнов заметно отличаются друг от друга. К наиболее значительным из этих отличий в фьордах относится истощение кислорода на средних глубинах и увеличение концентрации растворенного сероводорода с глубиной. Другое заметное отличие — увеличение солености от поверхности вглубь. С глубиной меняется не только концентрация растворенных ионов, но может изменяться и природа их. Так, концентрация фосфат-иона, незначительная на поверхности, может быть относительно высокой в придонных частях.

Таблица 2

Характерные особенности замкнутых бассейнов в условиях гумидного («эвксинского») климата

Параметр	Среднее значение	Примечание
Температура	Поверхность: 16° С Дно: 6° С	Значения для норвежских фьордов (в тропиках более высокие значения)
Давление	См. табл. 1.	
Степень солености	Поверхность: $19 \cdot 10^{-3}$ Дно: $30 \cdot 10^{-3}$	Вероятны широкие пределы от почти пресных вод на поверхности до нормальной солености на глубине
Ионы в растворе	Постоянные Относительные количества ионов могут оставаться такими же, как указано в табл. 1, за исключением перехода SO_4^{2-} в S^{2-} Переменные Фосфат-ион обычно имеет высокое содержание: 0,3 мг/л (в фьордах) Кислород Поверхность: 6 куб. см/л Дно: 0	
Растворенные газы	Двуокись углерода Поверхность: 46 куб. см/л Дно: 46 куб. см/л Сероводород Поверхность: 0 Дно: 9,14 куб. см/л Поверхность: 8,0 Дно: 7,0	Максимальное содержание, наблюдавшееся в фьордах, 40 куб. см/л В некоторых фьордах в придонных частях pH ниже 7,0, что указывает на определенно кислые условия
Концентрация водородных ионов pH	Поверхность: 0,1 Дно: -0,3	
Окислительно-восстановительный потенциал Eh		

Химическое состояние воды, характеризуемое значениями pH и Eh, также заметно отличается от состояния воды открытого моря. На поверхности Eh имеет небольшие положительные значения, которые уменьшаются до нуля до той глубины, на которой исчезает кислород. Ниже этой глубины значение Eh становится отрицательным и может достичь значения -0,3 в придонных частях. Значение pH, по существу нормальное на поверхности, уменьшается приблизительно до 7,0 в придонных частях, а в некоторых фьордах наблюдались значения даже меньше 7,0, что указывает на определенно кислые условия.

Замкнутые бассейны в условиях аридного климата

Замкнутые бассейны аридных областей развиваются, когда испарение значительно превышает количество атмосферных осадков и приток речных вод. Из современных примеров таких условий можно указать на Красное море, Средиземное море, внутреннюю часть Калифорнийского залива и на залив Кара-Богаз-Гол. Последний пример относится к классическим.

Свердруп, Джонсон и Флеминг (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942) указывают, что максимальная интенсивность испарения происходит зимой, когда поверхностная плотность значительно возрастает, в результате чего возникают вертикальные конвекционные потоки. Эти потоки обновляют содержание кислорода в придонных водах, вследствие чего в бассейне устанавливается плотность в целом большая, чем в морской воде в условиях хорошей циркуляции по другой сторону препятствующего течению порога. Если проход через порог достаточно глубокий, вода с более высокой плотностью вытекает из бассейна, а морская вода меньшей плотности течет в обратном направлении над нею. Эти условия характерны для описанных трех типов бассейнов.

Залив Кара-Богаз-Гол представляет собой исключительный случай; в нем препятствующий течению порог расположен настолько близко к поверхности, что потока вытекающей плотной воды вообще нет. Здесь течение происходит только в одном направлении — из Каспийского моря в залив. В результате соленость в заливе очень высока, до $164 \cdot 10^{-3}$ (1902 г.).

Авторы настоящей статьи не смогли найти для аридных условий данных о значениях большинства параметров, перечисленных в табл. 1 и 2, особенно для значений pH и Eh морской воды, концентрируемой в процессе испарения. Если действительно придонные воды обновляются вертикальными потоками,казалось бы вероятным, что показатель Eh должен был бы иметь небольшие положительные значения. Стрём (Ström, 1939) приводит примеры соленых озер с загрязненными придонными водами и черными илами, развитыми ниже самосадочной соли, образующей на дне

Таблица 3

Предполагаемые характерные особенности условий замкнутых бассейнов аридного климата

Параметр	Среднее значение	Примечание
Температура	$\leq 30^{\circ}\text{C}$	Присутствие ангидрита и других зависимых от температуры солей указывает, что температура может превысить 40°C
Давление	См. табл. 1	Возрастание плотности до 1,2 незначительно увеличивает давление
Степень солености	$\geq 335 \cdot 10^{-3}$	Галит начинает отлагаться, когда объем морской воды уменьшится приблизительно в 10 раз
Ионы в растворе ($1 \cdot 10^{-3}$)	$\text{Na}^+ \geq 100 \pm$ $\text{K}^+ 4$ $\text{Mg}^{++} 12$ $\text{Ca}^{++} 1$ $\text{SO}_4^{--} 15$ $\text{Cl}^- 180$ $\text{Br}^- 1$	Приблизительные значения основаны на данных Усиглио (Clarke, 1924, стр. 220)
Растворенные газы	<i>Кислород:</i> $1-2 \text{ куб. см/л}$ <i>Двухокись углерода:</i> $5-10 \text{ куб. см/л}$ <i>Сероводород:</i> 0	Значения, основанные на учете действия количества растворенных солей и температуры на растворимость газа
Концентрация водородных ионов pH	8—9	Ограниченные данные указывают на увеличение pH с возрастанием солености; раствор, вероятно, является слабым буфером
Окислительно-восстановительный потенциал Eh	От 0,0 до +0,1	Высокие температуры уменьшают содержание кислорода и, по-видимому, могут понижать Eh

бассейна корку. Значение pH раствора, вероятно, может изменяться во время испарения, особенно после того, как осадится некоторое количество солей. Вообще полагают, что концентрированные растворы должны быть более щелочными, чем первичная морская вода. Присутствие в древних отложениях, образованных в результате испарения, чаще соединений железа окисного, чем закисного, подтверждает вывод о положительных значениях Eh, а обычное преобладание нормальных солей в эвапоритах¹ говорит о нейтральных или слабощелочных условиях.

Температуры в бассейнах, в которых происходит интенсивное испарение, в среднем, вероятно, более высокие, чем в бассейнах, развитых в областях с нормальными условиями открытого моря. Присутствие первичного ангидрита в большинстве древних эвапоритов позволяет предполагать температуру порядка 30°C или выше. С другой стороны, встречается также и первичный гипс, характеризующий условия образования эвапоритов при более нормальных температурах.

В табл. 3 авторы пытались суммировать наблюдаемые и предполагаемые условия, господствующие в замкнутых бассейнах аридных областей, при которых отлагается соль (галит). Значения, указанные для некоторых параметров условий испарения, противопоставляются их значениям для нормальных условий открытого моря и условий замкнутых бассейнов гумидного климата.

ЗАВИСИМОСТЬ СЕДИМЕНТАЦИИ ОТ ЗНАЧЕНИЯ Eh, pH И ПРОИЗВЕДЕНИЙ АКТИВНОСТИ

Отложение химических осадков в условиях открытого моря или замкнутых бассейнов может быть результатом органических и неорганических процессов. Вероятно, содействующие осаждению органические агенты (организмы, образующие раковины, бактерии, водоросли и т. д.) имеют большее значение, чем неорганические процессы в нормальных условиях открытого моря. С другой стороны, очень высокая степень солености в бассейнах, в которых господствуют процессы испарения, препятствует жизнедеятельности организмов, и, по-видимому, в насыщенных растворах протекают процессы неорганического осаждения.

Из-за большого разнообразия неорганических химических процессов и биохимических реакций, которые приводят к образованию химических осадков, трудно ожидать выделения осадков в результате действия какого-либо одного процесса. Карбонат кальция, например, может образовываться различными путями, и однозначная идентификация агента, который привел к образованию данного древнего известняка, вообще невозможна. Поэтому

¹ Продукты испарения. — Прим. ред.

авторы полагают более логичным выбрать те общие факторы, контролирующие химическое осаждение, которые включают и биохимические и неорганические процессы. При таком подходе описание каждой реакции не является необходимым и можно установить достаточно широкие критерии, чтобы охватить все химические осадки.

Авторы приняли, что значения pH и Eh среды обуславливают общий контроль химического осадкообразования, который включает и неорганические реакции и биохимические процессы. Можно показать, что поведение конечных химических продуктов зависит от одного или обоих этих факторов, что относится как к реакциям неорганическим, так и к реакциям, включающим деятельность организмов.

Осаждение карбоната кальция

Ни один химический или органический конечный продукт не образуется при столь разнообразных условиях и не имеет столь широкого круга минералов-спутников, как карбонат кальция. Одной из причин его повсеместного распространения является независимость иона кальция и карбонат-иона от значения Eh раствора. Окислительно-восстановительные потенциалы, достаточные для восстановления или окисления этих ионов до другого валентного состояния, не встречаются в морской воде; поэтому застойность с очень низкими значениями Eh воды, так же как и высокое содержание кислорода, не препятствуют образованию кальцита. С другой стороны, поведение карбонат-иона сильно зависит от величины pH и высокая растворимость кальцита в кислых растворах объясняется переходом карбонат-иона в бикарбонат-ион и угольную кислоту при низких значениях pH. Грубо говоря, завышенные значения pH способствуют осаждению кальцита, а в среде с низким значением pH вряд ли достигается насыщение.

По мнению авторов, величина pH — наиболее важный фактор отложения. Другие факторы либо второстепенны, либо действуют посредством этой величины. Например, повышение температуры вызывает осаждение кальцита из насыщенного раствора морской воды, но это в значительной степени происходит вследствие увеличения pH в результате потери CO₂ (Emegey, 1946). Колебания давления CO₂ в атмосфере действуют таким же образом. Действие организмов во многих случаях весьма сложный процесс, но авторы считают в соответствии с своей прежней точкой зрения, что никакой органический механизм не вызывает осаждения карбоната кальция в среде, которая не находится в равновесии с кальцитом; поэтому величину pH авторы по-прежнему считают и в этом случае pH-контролирующим фактором. Растворимость может ме-

няться из-за изменения солености при постоянном значении pH, а также и под влиянием давления, но действие этих переменных мало по сравнению с значением pH даже для предельных колебаний этих факторов. Таким образом, независимость поведения иона кальция и карбонат-иона от окислительно-восстановительных потенциалов объясняет отложение кальцита в широких пределах условий от богатых кислородом до застойных вод. Зависимость же поведения карбонат-иона от величины pH обуславливает осаждение карбоната кальция главным образом вследствие увеличения pH, каков бы механизм ни был, органический или неорганический, и кислую среду (pH 7,0 или меньше), неблагоприятную для образования известняков. Но это совсем не значит, что большая часть известняков имеет химическое происхождение.

Факторы осаждения фосфатов

Контролирующие факторы осаждения фосфатов (в основном трикальциевого фосфата) очень близки к факторам отложения карбоната кальция. Поведение как иона кальция, так и фосфат-иона не зависит от изменений Eh в природных условиях; но на поведение фосфат-иона сильно влияет pH. Следовательно, растворимость фосфоритов в условиях морской воды уменьшается с увеличением pH, а его кривая растворимости, по существу, параллельна кривой карбоната кальция, хотя она и проходит через значительно меньшие абсолютные значения. Согласно Дитцу, Эмери и Шепарду (Dietz, Emery, Shepard, 1942), вода океана, как правило, насыщена фосфатом, что указывает на ежегодное осаждение его в количествах, равных привносу в океан.

Если кальцит и фосфорит осаждаются вместе вследствие увеличения pH, отношение количеств первого ко второму будет очень высоким. Как карбонат-ион, так и фосфат-ион находятся в морской воде в равновесии с одним и тем же количеством иона кальция. Так как абсолютная растворимость фосфата кальция значительно меньше растворимости кальцита и кривые растворимости — pH почти параллельны, то осаждение их при увеличении pH морской воды, насыщенной обоими соединениями, даст в результате осадок, состоящий почти нацело из кальцита и только со следами фосфорита.

Отложения, богатые фосфатом кальция и бедные карбонатами, могут образоваться только при условиях, при которых и происходит непрерывное удаление кальция из раствора в виде фосфата, а производство активности карбоната при этом не превышается. Это могло бы происходить в замкнутом бассейне при относительно низких значениях pH (7,0—7,5). В этих условиях карбонат кальция вряд ли будет образовываться. Содержание карбонат-иона остается низким и постоянным вследствие его зависи-

мости от величины рН и парциального давления CO_2 в атмосфере. Фосфат-ион может попадать в такой бассейн в виде «растворимого фосфата» натрия или других катионов. Концентрация его легко могла бы достичь значения, достаточного для осаждения фосфорита, так как она не имеет верхнего предела, обусловленного равновесием с газовой фазой, как в случае карбонат-иона.

Таким образом, поведение фосфат-иона не зависит от Eh, но его содержание в осадке увеличивается с возрастанием рН. Осаждение фосфорита из нормальной морской воды (насыщенной кальцитом и фосфоритом) в результате увеличения рН, по всей вероятности, даст отложения с очень небольшим содержанием фосфора. Фосфориты могут быть осадками замкнутых бассейнов с относительно низкими показателями рН.

Система гематит — сидерит — пирит

Предыдущее обсуждение контролирующих факторов карбоната и фосфата кальция было качественным. Возможно, однако, рассмотреть систему взаимосвязанных групп минералов по крайней мере полуколичественно и построить диаграммы их полей химической устойчивости как функции рН и окислительно-восстановительных потенциалов. Чтобы детально показать метод построения таких диаграмм, в качестве примера была выбрана группа минералов железа (гематит, сидерит и пирит).

В морской воде с постоянной степенью солености и температурой осаждение этих минералов зависит от активностей ионов закисного и окисного железа, карбонат-иона, сульфат-иона и гидроксила. Если известны достаточно точные значения этих активностей и произведений активности для этих минералов при данной температуре, то можно рассчитать поля устойчивости Eh — рН для этих соединений. Произведения активности при температуре 25°С следующие (Latimer, 1938, стр. 309—317):

$$\text{Гематит} \dots (a_{\text{Fe}^{++}})(a_{\text{OH}^-})^3 = 4 \times 10^{-38},$$

$$\text{Сидерит} \dots (a_{\text{Fe}^{++}})(a_{\text{CO}_3^{--}}) = 2,1 \times 10^{-11},$$

$$\text{Пирит}^1 \dots (a_{\text{Fe}^{++}})(a_{\text{S}^{--}}) = 1 \times 10^{-19}.$$

Вообще говоря, весьма вероятно, что произведение активности гематита в растворе с высокими показателями Eh и рН превышается, так как этот раствор характеризуется высоким значением отношения $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ и высокой концентрацией гидроксила.

¹ Пирит FeS_2 определено менее растворим, чем FeS , поэтому известное для последнего произведение активности представляет максимальное значение для пирита. (См. стр. 12. — Ред.)

Для образования сидерита были бы благоприятны растворы с низкими значениями Eh и высокими рН, что вызывает высокое отношение $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ и высокую концентрацию карбонат-иона. Для пирита благоприятны также растворы с низкими показателями Eh и высокими рН, так как такие условия способствуют образованию Fe^{++} и S^{--} . Если выбрана какая-либо пара значений Eh и рН, можно рассчитать, какой из этих трех минералов будет осаждаться, и, таким образом, оконтурить их поля устойчивости как функции Eh и рН. Эти поля, по существу, не зависят от концентрации.

1. Отношение окисное — закисное железо. Отношение окисное — закисное железо контролируется только величиной Eh и определяется следующим уравнением (Castano, Garrels, 1950):

$$\text{Eh} = E_0 + 0,06 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}},$$

где Eh — окислительный потенциал системы (морская вода) и E_0 — стандартный электродный потенциал для полуэлемента $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$. Член $0,06 \lg$ — численное значение при температуре 25°С члена $(RT/nF) \ln$. Значение $E_0 = 0,77$ в при 25°С (Latimer, 1938, стр. 296); следовательно, отношение $a_{\text{Fe}^{+++}}/a_{\text{Fe}^{++}}$ можно рассчитать при любом данном Eh, или, наоборот, зная это отношение, можно определить Eh.

2. Концентрация карбонат-иона. Главный фактор, контролирующий концентрацию карбонат-иона, был рассмотрен в предыдущем разделе. Значения концентрации карбонат-иона в морской воде можно непосредственно получить из диаграмм Свердрупа (Sverdrup, 1942, стр. 201). Главными факторами являются соленость, общее содержание CO_2 (ΣCO_2) и рН. Значения, использованные в расчетах в этом разделе, взяты для нормальной морской воды. Аномальные соленость и парциальное давление CO_2 в атмосфере изменили бы эти значения, но поля устойчивости, как будет показано, изменяются мало.

3. Концентрация сульфид-иона. Концентрация сульфид-иона зависит от общего содержания в морской воде сульфид плюс сульфат и от величины отношения $\text{SO}_4^{--}/\text{S}^{--}$. Значения общего содержания, использованные здесь, взяты для нормальной морской воды. В дальнейшем опять будет показано, что границы полей устойчивости практически нечувствительны даже к значительным колебаниям этого значения.

Величина отношения сульфид — сульфат зависит от величины Eh и рН. Ридж (Ridge, 1949) рассмотрел несколько урав-

нений, описывающих окисление сульфид-иона до сульфата, и получил



$$E_0 = +0,14 \text{ e}.$$

Для Eh

$$\text{Eh} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{\text{SO}_4^{---}} - a_{\text{H}^+}^8)}{(a_{\text{S}^{--}})}.$$

Подставляя численные значения E° и RT/nF и используя десятичные логарифмы, мы получим

$$\text{Eh} = 0,14 + 0,0075 \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{---}} - a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{S}^{--}}};$$

отношение $a_{\text{SO}_4^{---}}/a_{\text{S}^{--}}$ можно теперь рассчитать для любых значений Eh и pH.

4. Определение полей устойчивости. Зная величину отношения $a_{\text{Fe}^{+++}}/a_{\text{Fe}^{++}}$, концентрации CO_3^{---} -иона и S^{--} -иона как функции Eh и (или) pH, мы можем вернуться к произведениям активности гематита, сидерита и пирита и оконтурить их поля устойчивости.

а) Гематит — сидерит. Рассмотрим сначала соотношения гематита и сидерита:

$$(a_{\text{Fe}^{+++}})(a_{\text{OH}^-})^3 = 4 \times 10^{-38},$$

$$(a_{\text{Fe}^{++}})(a_{\text{CO}_3^{---}}) = 2,1 \times 10^{-11}.$$

При любом принятом значении pH величины $a_{\text{CO}_3^{---}}$ и a_{OH^-} фиксируются. Например, при pH 8 значение a_{OH^-} равно 10^{-6} , а значение $a_{\text{CO}_3^{---}}$ равно $4,4 \times 10^{-6}$ (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942, стр. 201). Подставляя эти значения в уравнения произведений активности, получим

$$a_{\text{Fe}^{+++}}(10^{-6})^3 = 4 \times 10^{-38},$$

$$a_{\text{Fe}^{++}}(4,4 \times 10^{-6}) = 2,1 \times 10^{-11}.$$

На границе между полями устойчивости гематита и сидерита оба соединения находятся в равновесии, т. е. их растворимость

одинакова, и должны удовлетворяться оба уравнения. Разделив первое уравнение на второе, будем иметь

$$\frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} = \frac{4 \times 10^{-20}}{4,8 \times 10^{-6}} = 8,3 \times 10^{-15}.$$

При этом значении отношения можно рассчитать Eh из уравнения

$$\text{Eh} = E_0 + 0,06 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}}.$$

Подставляя, получим

$$\begin{aligned} \text{Eh} &= 0,77 + 0,06 \lg 8,3 \times 10^{-15}, \\ \text{Eh} &= -0,08. \end{aligned}$$

В результате серии таких расчетов Eh при произвольно выбранных значениях pH можно определить границу сидерита и гематита в координатах Eh—pH. Рассчитанные значения даны в табл. 4.

Таблица 4

Значения Eh и pH, при которых гематит и сидерит находятся в равновесии с морской водой при температуре 25°C

pH	Eh	$a_{\text{Fe}^{+++}}$	$a_{\text{Fe}^{++}}$
6	+0,16	4×10^{-14}	7×10^{-4}
7	+0,03	4×10^{-17}	$8,8 \times 10^{-5}$
8	-0,08	4×10^{-20}	$4,8 \times 10^{-6}$
9	-0,22	4×10^{-23}	$1,5 \times 10^{-6}$

б) Сидерит — пирит. Сначала нужно показать, что произведение активности пирита не превышает границу гематита и сидерита, а затем рассмотреть границу пирита и сидерита.

При pH 8 и Eh = -0,08 произведение активности сидерита достигается при активности иона закисного железа $4,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Если эти значения Eh и pH подставить в уравнение для определения отношения $\text{SO}_4^{---}/\text{S}^{--}$, то можно получить, что

$$\text{Eh} = +0,14 + 0,0075 \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{---}} - a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{S}^{--}}}, \quad (1)$$

$$-0,08 = 0,14 + 0,0075 \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{--}}}{a_{\text{S}^{--}}} 10^{-64},$$

$$\lg \frac{a_{\text{SO}_4^{--}}}{a_{\text{S}^{--}}} = 34,7,$$

$$\frac{a_{\text{SO}_4^{--}}}{a_{\text{S}^{--}}} = 10^{34,7}.$$

Следовательно, если общее содержание сульфат плюс сульфид (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942, стр. 166) приблизительно равно $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, то активность сульфид-иона равна

$$a_{\text{S}^{--}} = 6 \times 10^{-37}$$

и тогда произведение активности ионов закисного железа и сульфида получит следующее цифровое выражение:

$$4,8 \times 10^{-6} \times 6 \times 10^{-37} = 2,9 \times 10^{-42},$$

т. е. произведение активности пирита (10^{-19}) не достигается.

Граница сидерит — пирит лежит при таких значениях Eh — pH, при которых произведения активностей этих соединений достигаются одновременно; так,

$$a_{\text{Fe}^{++}} a_{\text{CO}_3^{--}} = 2,1 \times 10^{-11},$$

$$a_{\text{Fe}^{++}} a_{\text{S}^{--}} = 1 \times 10^{-19}.$$

Разделив первое уравнение на второе, имеем

$$\frac{a_{\text{CO}_3^{--}}}{a_{\text{S}^{--}}} = 2,1 \times 10^8.$$

При данном pH, которое определяет величину $a_{\text{CO}_3^{--}}$, можно рассчитать значение Eh, при котором достигается концентрация сульфид-иона, достаточная для образования пирита.

При pH 8 величина $a_{\text{CO}_3^{--}}$ равна $4,4 \cdot 10^{-6}$; тогда активность сульфида, необходимая для образования пирита, будет

$$a_{\text{S}^{--}} = \frac{4,4 \times 10^{-6}}{2,1 \times 10^8} = 2,1 \times 10^{-14}.$$

Так как общее содержание сульфид плюс сульфат равно $3 \cdot 10^{-2}$, то $a_{\text{S}^{--}}$ будет равным величине $2,1 \cdot 10^{-14}$, когда

$$\frac{a_{\text{SO}_4^{--}}}{a_{\text{S}^{--}}} = \frac{(3 \times 10^{-2}) - (2,1 \times 10^{-14})}{(2,1 \times 10^{-14})},$$

$$\frac{a_{\text{SO}_4^{--}}}{a_{\text{S}^{--}}} = 1,4 \times 10^{12}.$$

Подставляя в уравнение (1), мы получаем:

$$\text{Eh} = 0,14 + 0,0075 \lg (1,4 \times 10^{12}) \times (10^{-64}),$$

$$\text{Eh} = -0,22.$$

Подобные расчеты при других значениях pH можно произвести на основании данных, приведенных в табл. 5.

Таблица 5
Значения Eh и pH, при которых пирит и сидерит находятся в равновесии с морской водой при 25°С

pH	Eh	$a_{\text{CO}_3^{--}}$	$a_{\text{S}^{--}}$
6	-0,11	3×10^{-8}	$1,4 \times 10^{-16}$
7	-0,18	$2,4 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-15}$
8	-0,25	$4,4 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-14}$
9	-0,31	$1,4 \times 10^{-5}$	7×10^{-14}

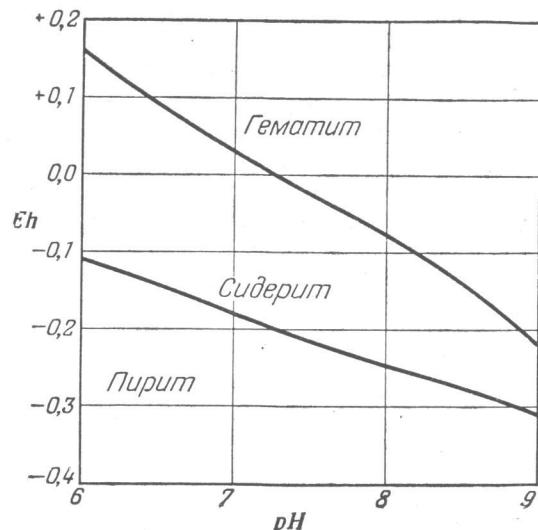
Значения этой таблицы и предыдущей можно объединить и построить диаграмму полей устойчивости гематита, пирита и сидерита (фиг. 1).

5. Влияние других переменных на границы полей устойчивости. Для полного анализа влияния температуры, давления и состава на границы полей устойчивости минералов железа нет достаточных данных. Но до некоторой степени действие этих факторов оценить можно.

а) Влияние давления. Действие гидростатического давления на границы полей очень мало. Изменение давления от 1 до 1000 бар, по-видимому, увеличит константы равновесия не более чем в 8 раз (Owen, Brinkley, 1941, стр. 472). Кроме того, изменение различных констант равновесия и произведений активности не будет идти в одном направлении. Повышение давления, например, увеличивает растворимость сидерита вследствие увеличения его произведения растворимости и уменьшает ее в результате дополнительного образования карбонат-иона из бикарбонат-

иона. Следовательно, в то время как действие давления изменяет растворимость менее чем в 10 раз, изменение окислительного потенциала на 0,1 единицы Eh вызовет изменение растворимости приблизительно в 10^{10} раз; поэтому давление не представляется переменной, имеющей какое-либо значение.

б) Влияние температуры. Пределы колебаний температуры, предполагаемые в нормальной морской среде с свободной



Фиг. 1. Поля устойчивости гематита, сидерита и пирита.

циркуляцией, не очень велики — приблизительно от 0 до 25°C . Температурные коэффициенты всех рассмотренных здесь равновесий неизвестны, но для известных реакций действие такого колебания температуры сравнимо с увеличением давления на 1000 бар, т. е. не более чем в 10 раз. Увеличение температуры в основном вызывает увеличение произведений активности или констант равновесия, но для тех соединений, для которых это влияние известно количественно, порядок величин не меняется. Это действие незначительно по сравнению с действием Eh и pH. Например, растворимость гематита изменится в 10^3 раз при изменении pH на 1.

в) Влияние состава. Отчасти оказалось неожиданным, что границы полей для соединений железа, по существу, не зависят от концентрации компонентов. Соотношения между гематитом и сидеритом например, зависят от активности иона закисного железа, активности иона окисного железа и гидроксила.

Активность последнего, конечно, целиком определяется величиной pH. Активность карбонат-иона является функцией pH, солености и общего содержания CO_2 в растворе. На эту активность не особенно сильно действует степень солености, а содержание CO_2 в атмосфере довольно постоянно. Отношение закисного и окисного железа постоянно при данном Eh; увеличение общего содержания железа вызвало бы увеличение количества осажденных гематита и сидерита, но не переход одного соединения в другое.

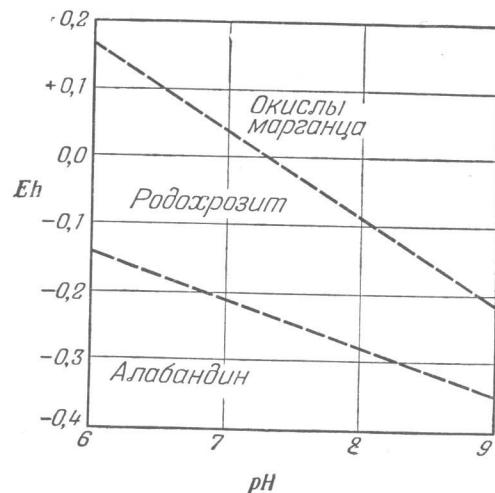
6. Выводы. По-видимому, границы между полями устойчивости пирита, сидерита и гематита, оконтуренные на диаграмме в координатах Eh и pH, по существу, не зависят от температуры, давления и состава морской воды, из которой они осаждаются, а максимальное действие второстепенных переменных, вероятно, может вызвать появление на диаграмме узких зон перехода на границах полей устойчивости. Возможно, следует подчеркнуть, что количество отдельного осаждающегося минерала зависит от количества компонента в растворе, но смена одного минерала другим может быть только при изменении значений Eh и pH среды.

Окислы марганца: система родохрозит — алабандин

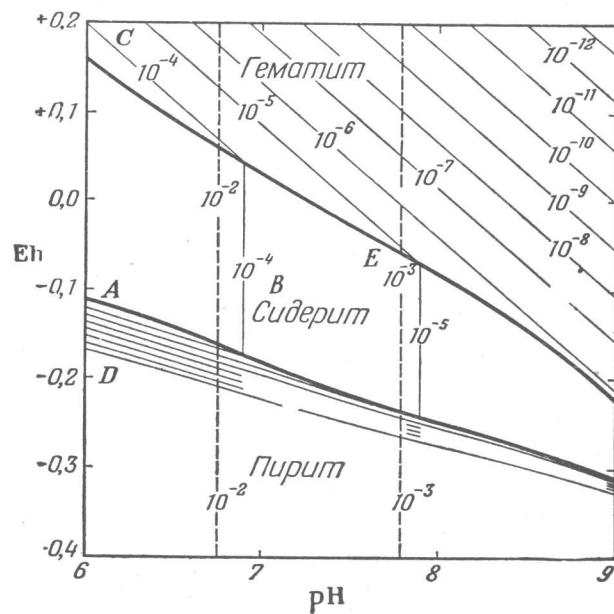
Условия образования минералов марганца очень близки к условиям образования минералов железа. Произведения активности карбоната и сульфида имеют величины того же порядка, что и произведения активности соответствующих соединений железа. К сожалению, данных о произведениях активности многочисленных встречаемых в природе окислов марганца имеется мало. По-видимому, диаграмма Eh—pH подобна диаграмме для минералов железа. На фиг. 2 показаны предполагаемые соотношения минералов марганца. Точное положение пограничных линий между полями спорно, но, какое бы истинное значение ни было, эти линии должны быть параллельны указанным. Граница между сульфидом и карбонатом марганца, по-видимому, лежит значительно ниже соответствующей линии на диаграмме железных минералов, как это следует из того факта, что сульфид марганца не упоминается среди минералов осадочных пород.

Минералы железа: система известняка

Чтобы ответить на вопрос об относительных количествах минералов железа, осаждаемых при данном изменении условий среды, знаний полей устойчивости этих минералов недостаточно. Для решения этой задачи необходимо знать реальные активности. Эти активности минералов железа были нанесены на фиг. 3 в виде изолиний на диаграмму Eh—pH. На ней указаны также поля устойчивости. Кроме того, здесь же нанесены изолинии активно-



Фиг. 2. Приблизительные поля устойчивости окислов марганца, родохрозита и алабандина.



Фиг. 3. Диаграмма устойчивости гематита, сидерита и пирита с нанесенными активностями общего железа (закисное + окисное) (тонкие линии) и активностями иона кальция (пунктирные линии), выраженные в молях на литр.

Пояснение к буквам А – Е см. в тексте.

сти иона кальция. Так как ни поведение карбонат-иона, ни поведение иона кальция не зависят от величины Eh, изолинии растворимости кальцита¹ идут параллельно оси Eh. Поведение карбонат-иона, однако, сильно зависит от величины pH. Фактически поверхность растворимости кальцита параллельна поверхности растворимости сидерита, хотя порядок этой величины для кальцита приблизительно в 200 раз больше.

На фиг. 3 можно исследовать условия осаждения любого минерала железа, одного или вместе с известняком. Например, раствор, насыщенный железом и кальцием в точке А, должен содержать приблизительно 10^{-1} моль/л кальция и 10^{-3} моль/л железа. Если этот раствор начнет двигаться в направлении от А к В, то будут осаждаться и сидерит и кальцит; в точке В раствор содержит приблизительно 10^{-2} моль/л кальция и 10^{-4} моль/л железа. Другими словами, такое изменение условий вызовет осаждение сидерита и кальцита с постоянным их отношением: 100 моль кальцита на 1 моль сидерита. Если же условия изменятся от А до С, кальцит не будет осаждаться и концентрация кальция в растворе останется постоянной, тогда как концентрация железа уменьшится приблизительно от 10^{-3} до 10^{-5} моль/л. Кроме того, никакой минерал железа не начнет осаждаться, пока не достигнется граница сидерит–гематит, после чего станет образовываться только гематит. Если раствор, насыщенный в точке А, перейдет в условия D, то опять кальцит не будет осаждаться; вместо него образуется пирит, а содержание железа уменьшится до остаточной концентрации, меньшей 10^{-10} моль/л.

Можно проследить изменения состояния системы почти при любых условиях. Например, если раствор в точке А насыщен железом (10^{-3} моль/л), а концентрация кальция составляет только 0,1 концентрации насыщения и если условия изменяются от А до B, то будет образовываться сидерит, пока раствор переходит от А до B, а кальцит начнет выделяться только в точке B. Если условия среды изменятся дальше, по направлению к точке E, то начнут осаждаться одновременно сидерит и кальцит с отношением около 100:1.

Таким образом, пользуясь этой диаграммой, можно исследовать различного типа условия отложения железа и образования сидерит-, пирит- и гематитсодержащих известняков. К одному из наиболее важных соотношений относится, возможно, существование относительно ограниченных пределов условий, при которых

¹ «Растворимость карбоната кальция», показанная на этой диаграмме, не является истинной стехиометрической концентрацией карбоната кальция, а скорее представляет собой активность иона кальция. Значения верны лишь относительно активности железа, однако реальные растворимости имеют приблизительно такое же отношение.

могут переноситься значительные концентрации железа. Они лежат почти целиком в пределах условий поля сидерита, и особенно в той части его, где значения рН 7 или меньше. Любой раствор с параметрами, лежащими за этими пределами состава, не может переносить свыше 10^{-4} моль/л железа. Следовательно, железо должно переноситься в истинном растворе в среде с указанными параметрами, тогда как эффективный перенос кальция (с 10^{-4} моль/л как максимальным значением) может иметь место в любой части диаграммы. Следует особо подчеркнуть, что это заключение не касается железа, переносимого в виде коллоидного раствора.

Исходя из вышесказанного, отчасти можно понять относительную редкость нахождения чистых осадочных минералов железа, будь то сидерит, пирит или гематит. Транспортирующая среда, по-видимому, должна иметь рН 7 или меньше, а значение Eh должно находиться приблизительно в пределах от -0,1 до +0,3. Кроме того, чтобы происходило осаждение, условия должны изменяться в сторону предотвращения осаждения карбоната кальция. Обычно это происходит при увеличении величины рН, одновременном заметном увеличении или уменьшении Eh и при растворе, первоначально ненасыщенном кальцием.

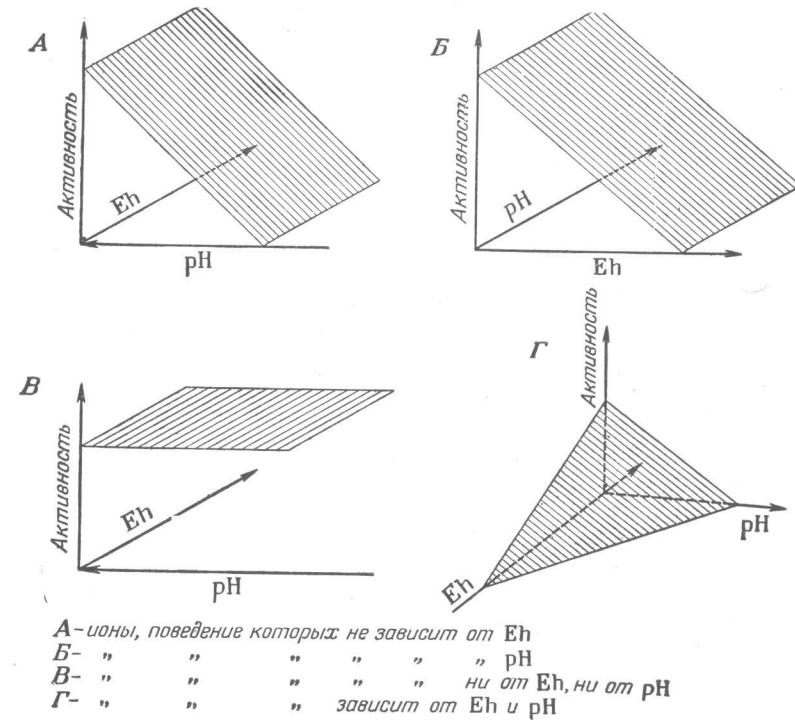
Можно сделать также некоторые предположения относительно предполагаемых диагенетических изменений. Обычно действие диагенеза должно вызвать уменьшение Eh и относительно небольшое изменение рН. Если первичные отложения гематита попадают в условия, при которых Eh понижается и переходит в поле сидерита, то можно ожидать присутствия по крайней мере небольшого количества сидерита, замещающего гематит. Если же падение Eh сильное и система попадает в поле пирита, то можно обнаружить даже пирит, развивающийся по гематиту. Однако данных о скорости таких изменений в уже осажденном материале известно мало. При низких растворимостях есть основание сомневаться относительно возможности достижения равновесия при таких процессах. С другой стороны, в первичных отложениях из истинных растворов равновесие, по-видимому, должно сохраняться и образованные минералы должны как-то отражать условия осаждения.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ОТ ЗНАЧЕНИЙ EH И pH

Поведение ионов, присутствующих в морской воде, при изменении Eh и pH можно подразделить на четыре типа:

А. Соединения, поведение которых не зависит от величины Eh и pH. Концентрации этих соединений не подвержены непосредственно действию изменений Eh и pH в при-

родных условиях. Они не образуют никаких комплексов с водородным или гидроксильным ионами, поэтому их поведение не зависит от величины pH; значительное количество соединений другой валентности может образовываться только при изменениях Eh, значительно больших, чем в природе.



Фиг. 4. Диаграммы различных типов поведения ионов относительно Eh и pH.

На диаграммах даны положительные направления осей. Различные виды ионов см. в табл. 6.

Б. Соединения, поведение которых зависит от величины pH. Концентрации этих ионов очень чувствительны к изменениям pH, так как они образуют очень прочные комплексы с водородом или гидроксил-ионом. С другой стороны, они нечувствительны к изменениям Eh в пределах природных условий.

В. Соединения, поведение которых зависит от величины Eh. Концентрации этих ионов в растворе очень чувствительны к изменениям Eh (в пределах природных условий), но они не зависят от действия pH. При высоких окислительно-восстановительных потенциалах ион закисного железа в основ-

ном переходит в ион окисного железа и доля закисной формы в общем железе в растворе делается исключительно малой. С другой стороны, ион закисного железа нечувствителен к изменениям pH, так как он не образует заметного количества растворимых комплексов ни с водородом, ни с гидроксидом.

Г. Соединения, поведение которых зависит от величины Eh и pH. Концентрации этих ионов контролируются как Eh, так и pH. В качестве характерного примера можно привести соотношения сульфата и сульфида. Отношение сульфида к сульфату увеличивается с уменьшением Eh и с понижением pH. Реакция этого изменения может быть дана в следующем виде:



Таким образом, это отношение контролируется частично окисительно-восстановительным потенциалом, а частично — концентрацией водородных ионов.

Таблица 6

Поведение различных ионов как функция Eh и pH¹

Ион	Зависимость от Eh	Зависимость от pH
Na ⁺	0	0
K ⁺	0	0
Ca ⁺⁺	0	0
Mg ⁺⁺	0	0
Cl ⁻	0	0
Br ⁻	0	0
I ⁻	0	0
CO ₃ ⁻⁻	0	X
PO ₄ ⁻⁻	0	X
OH ⁻	0	X
Fe ⁺⁺	X	0
Fe ⁺⁺⁺	X	0
Mn ⁺⁺⁺	X	0
Mn ⁺⁺⁺	X	0
Mn ⁴⁺	X	0
S ⁻⁻	X	X
SO ₄ ⁻⁻	X	X

¹ Знак X указывает на зависимость, а 0 — на отсутствие зависимости.

В табл. 6 показано поведение различных ионов, а на фиг. 4 представлены типы их поведения в виде плоскостей в трех взаимно-перпендикулярных координатах.

Соединения на диаграмме А имеют плоскость, параллельную оси Eh, тогда как соединения на диаграмме Б параллельны оси pH. Для соединений, поведение которых не зависит ни от pH, ни от Eh, плоскость параллельна плоскости Eh—pH, как показано на диаграмме В. Наконец, соединения, поведение которых зависит от обоих факторов (диаграмма Г), имеют плоскость, пересекающую все три оси. Представленные соотношения весьма схематичны: на диаграмме А показано лишь, что в данном растворе карбонат- или фосфат-ион увеличиваются в количестве с возрастанием pH, но их содержание остается постоянным, если изменяется Eh при постоянном значении pH. Причиной такого поведения является выделение их из комплексов с водородным ионом по мере того, как уменьшается концентрация последнего.

СООТНОШЕНИЯ EH, pH И КОНЦЕНТРАЦИИ (СОЛЕНОСТИ) В УСЛОВИЯХ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

Минеральные ассоциации, обычно наблюдаемые в химических осадках, подтверждают выводы предыдущего раздела относительно зависимости или независимости поведения различных конечных химических продуктов от значений Eh, pH и концентрации осадкообразующей среды. Исследования известняков, черных сланцев и эвапоритов показали, что наиболее обычные ассоциации в каждом типе осадков хорошо интерпретируются в терминах Eh и pH среды.

Морские известняковые ассоциации

Класс «нормальных морских известняков», по Крамбейну и Слоссу (Krumbein, Sloss, 1951), включает слабо окрашенные тонко- и среднезернистые массивные или слоистые известняки с четкими, ровными плоскостями напластования. Обломки окаменелостей могут не сохраняться, хотя иногда встречаются обильные, хорошо сохранившиеся остатки организмов. Полагают, что эти известняки образовались путем осаждения карбоната кальция в результате химического или биохимического процесса в относительно неглубоких водах с свободной циркуляцией. Обычными диагенетическими изменениями в них являются доломитизация и окремнение. Другие известняки, которые, как считают, образовались в нормальных морских условиях с свободной циркуляцией, включают обломочные типы, содержащие различные окаменелости (ракушечные, криноидные, фораминиферовые, биотермальные известняки и др.). Они могут быть косослоистыми и вообще обладать

признаками селективной сортировки и разрушения остатков организмов. Следовательно, эти осадки были перенесены водными потоками перед окончательным их захоронением. По Петтиджону, они составляют часть класса «кластических известняков» (Pet-
tijohn, 1949).

Наиболее распространенным первичным конечным химическим продуктом в известняках является кальцит. Кроме того, в них присутствует в среднем около 0,4% железа в виде сидерита, гематита или лимонита; встречаются также следы марганца и фосфата кальция. Главнейшие вторичные конечные химические продукты — доломит и кремень. Большая распространенность кальцита указывает на pH как на основной фактор, контролировавший в этом случае седиментацию. В предполагаемых пределах pH при концентрациях, встречаемых в морской воде, железо не должно осаждаться. Однако, если присутствует достаточное количество иона железа, отношение кальцита к сидериту или гематиту будет приблизительно 100:1, что точно отвечает порядку содержания железа в известняках. Авторы считают, что соединения железа осаждаются в более нормальных условиях только в прибрежных областях, куда реки привносят железо. Нормальные морские известняки, образованные в удалении от берега, вероятно, содержат мало или совсем не содержат сидерита и гематита.

Первичные пирит, органическое вещество и гипс или ангидрит в нормальных морских известняках встречаются очень редко. Для осаждения пирита и сохранения органического вещества обычно необходимы условия среды с отрицательными значениями Eh, что не характерно для нормальных морских условий с свободной циркуляцией. А для образования гипса и ангидрита необходимы значительно более высокие концентрации, чем те, которые характерны для нормальной морской воды.

Ассоциация черных сланцев

Класс черных сланцев включает многочисленные конечные химические продукты, которые встречаются в тесной ассоциации друг с другом, переслаиваясь или перемешиваясь с обломочными конечными продуктами. К наиболее обычной химической ассоциации относятся кальцит, фосфат кальция, пирит, родохрозит, органическое вещество и кремень. Когда бывает обилен кальцит, это означает, что величина pH осадкообразующей среды была, вероятно, больше 7,8. Пирит, родохрозит и органическое вещество указывают на восстановительные условия с отрицательными значениями Eh. Фосфат относительно независим от значения Eh, и для образования его требуются либо более высокие концентрации по сравнению с нормальной морской водой,

либо более низкие значения pH, чем те, при которых происходит образование кальцита. Поведение кремнезема, по-видимому, не зависит ни от величины Eh, ни от pH, что следует из его весьма широкого распространения в самых разнообразных осадках, о чем будет сказано ниже.

Хотя кальцит и фосфат кальция могут встречаться совместно, обычно богатые фосфатом осадки не содержат большого количества карбонатного материала. Это позволяет предполагать более низкие значения pH, чем те, которые необходимы для осаждения кальцита, и эти более низкие значения способствуют более высоким концентрациям фосфат-иона. Пока величина Eh отрицательна (но при pH более 7,0), минералами железа могут быть сидерит и пирит (фиг. 1), а минералами марганца родохрозит и алабандин (фиг. 2). При исключительно высоких значениях pH могут переходить в осадок и более высоковалентные формы этих элементов.

На основании обычного отсутствия гематита в «эвксинских» осадках полагают, что pH не превышало 8,2; когда в большом количестве присутствует кальцит, значение pH, вероятно, было не ниже 7,8; обилие же фосфата говорит нам о значении pH около 7,0.

Присутствие кремния в черных сланцах и фосфатных осадках до сих пор еще не получило своего объяснения. Возможно, что иногда накопление кремния в пиритсодержащих отложениях можно объяснить исключительно низкой растворимостью сульфида железа в сильно восстановительных условиях. В таких случаях любое количество присутствующего железа могло осаждаться в виде сульфида, но при этом кремнезем должен был осаждаться в виде кремния. Шамозит, глауконит или другие силикаты могут образовываться в менее восстановительных условиях или при меньших содержаниях сероводорода. Это следует из диаграммы фиг. 3, на которой показано резкое понижение границы поля пирита по мере понижения Eh.

Ассоциация эвапоритов

К конечным химическим продуктам эвапоритов относятся гипс, ангидрит, галит, кальцит, первичный доломит, гематит, полигалит, сильвин и многие другие. Однако, за исключением первых шести минералов, они в эвапоритах морского происхождения встречаются в сравнительно подчиненных количествах (Twenhofel, 1950). Соединениями, позволяющими расшифровать значения Eh и pH условий осадкообразования, являются кальцит, доломит и гематит, которые характеризуют щелочные и окислительные условия, хотя гематит и может образовываться при отрицательных значениях Eh в сильно щелочной среде (фиг. 1).

Однако, по мнению авторов, можно предположить наличие конвекционных потоков, обусловленных температурой и плотностью, распределяющих кислород по всему раствору. В результате значения Eh, хотя бы и положительные, должны быть малы, что обязано более высокой температуре по сравнению с температурой открытого моря.

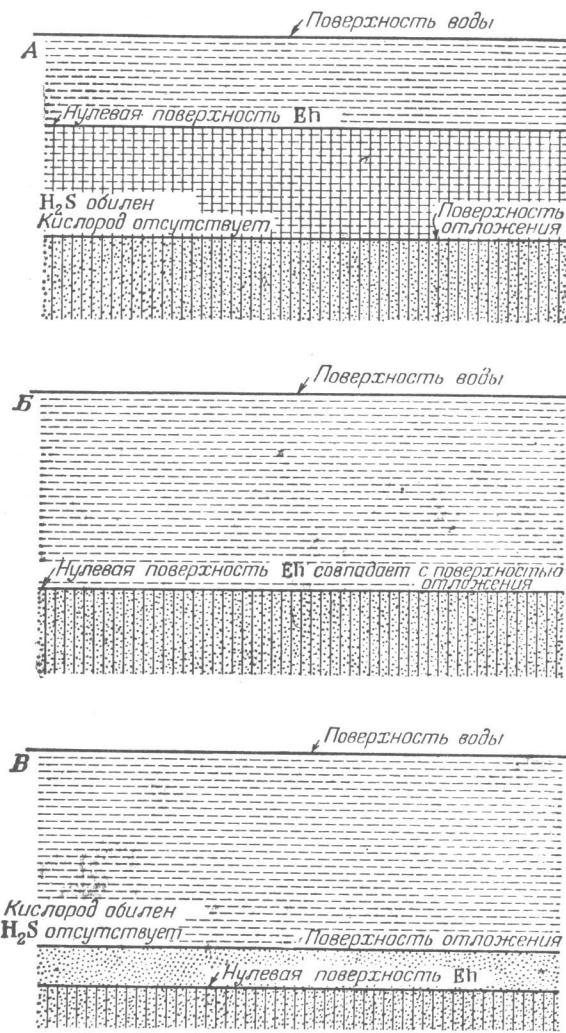
Важной проблемой является нахождение эвапоритов в тесной ассоциации с черными, богатыми сульфидами илами и сланцами. Примером таких месторождений служат высыхающие озера в Иране, где корка соли образована на черном органическом иле, богатом сульфидами (Ström, 1939, стр. 363); примеры же древних осадков — эвапориты и черные сланцы формации Парадокс (Пенсильвания), развитые на востоке центральной части штата Юта.

Определяющее влияние Eh на органическое вещество и сульфиды плюс решающее влияние высоких концентраций на организмы заставляет предполагать, что эти два типа условий обычно не встречаются одновременно в одной и той же среде. Авторы полагают, однако, что это очевидное противоречие может быть разрешено, если рассмотреть положение нулевой поверхности Eh (восстановительный уровень) в древних условиях. В нормальных условиях с свободной циркуляцией значение Eh положительно на поверхности отложения и может стать отрицательным ниже этой поверхности. В последнем случае нулевая поверхность Eh совпадает с поверхностью отложения. В условиях застойных водоемов поверхностные воды могут иметь нормальное содержание кислорода с положительными значениями Eh, но придонные воды имеют отрицательные значения потенциала. При этом нулевая поверхность Eh лежит где-то на промежуточной глубине. В некоторых озерах донный ил в определенные сезоны имеет положительные значения Eh (Hayes, Coffin, 1951), т. е. в этих случаях нулевая поверхность лежит ниже поверхности отложения.

На фиг. 5 представлены описанные три случая, когда нулевая поверхность Eh лежит выше поверхности отложения, ниже ее или совпадает с ней. Положение этой поверхности не зависит от концентрации в том смысле, что любой из этих трех случаев может встречаться в пресных, солоноватых и нормальных морских водах, так же как и в концентрированных растворах, что зависит от ограниченной циркуляции или других факторов, которые могут препятствовать образованию горизонтальных или вертикальных потоков.

Отсутствие среди ассоциаций эвапоритов конечных химических продуктов, которые образовывались бы при отрицательных значениях Eh, означает, что испаряющиеся растворы имели положительные значения Eh, по крайней мере на поверхности отло-

жения. Однако можно предположить, что в результате изменения климата испарение в каком-нибудь бассейне прекратилось. Если ограничения циркуляции остаются, нулевая поверхность Eh может



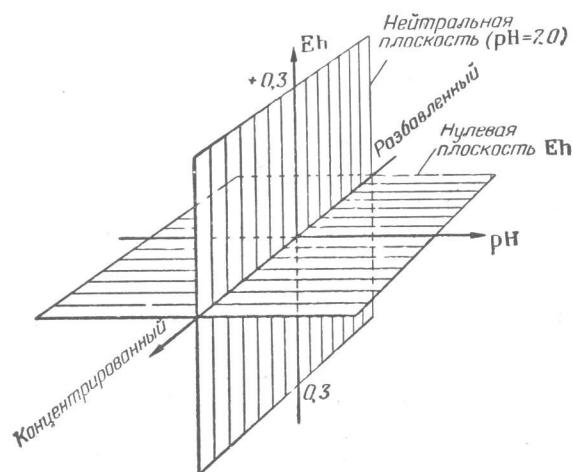
Фиг. 5. Диаграмма соотношения нулевой поверхности Eh и поверхности отложения.

подняться выше поверхности отложения, в результате чего придонные воды будут иметь отрицательные значения Eh. Любое органическое вещество, присутствующее в этой среде, будет иметь

тенденцию сохраняться, и если активны сульфат-восстанавливающие бактерии, то в ассоциации с черными илами могут образоваться сульфиды. Вполне допустимо предположить, что таким образом могут возникать особого рода «эвксинские» условия с концентрацией солей выше нормальной, которые вызвали бы отложение конечных химических продуктов «эвксинского» типа совместно с эвапоритами. Возможно, что такие условия могли быть повторяющимися.

Переходы между нормальными морскими условиями, «эвксинскими» и условиями образования эвапоритов

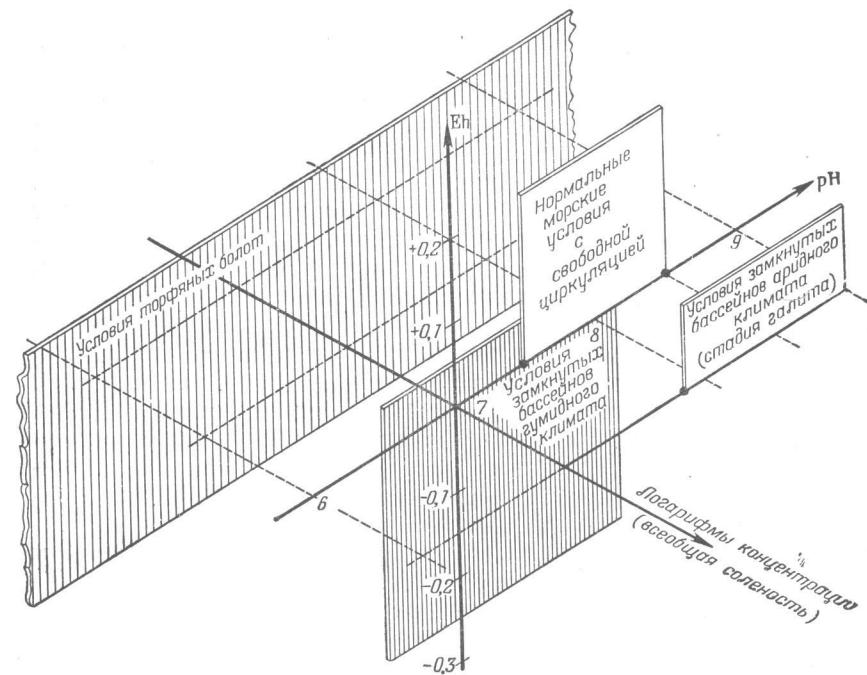
Переменное влияние изменений Eh, pH и концентрации (общей солености) на конечные химические продукты, образующиеся в осадочных условиях, заставляет предполагать, что могут быть



Фиг. 6. Схематическая диаграмма нулевой плоскости Eh, нейтральной плоскости pH и оси солености

полные переходы от одних крайних условий к другим. На фиг. 6 показаны три взаимно-перпендикулярные координатные оси (Eh, pH и общая соленость). Они пересекаются при Eh=0, pH=7,0 и солености= $35 \cdot 10^{-3}$, т. е. близко к значениям этих переменных в нормальной морской воде. На фигуре отмечены две плоскости — нулевая плоскость Eh и нейтральная плоскость (pH7). Эти плоскости делят пространство на четыре блока, для которых характерны условия: в верхней левой части — окислительные кислые, в верхней правой части — окислительные щелочные, в нижней левой части — восстановительные кислые, в нижней правой части — восстановительные щелочные.

ные, в нижней правой части — восстановительные щелочные и в нижней левой части — восстановительные кислые. Условия каждого блока включают как пресные воды в тыловой части диаграммы, так и концентрированные растворы в передней части.



Фиг. 7. Обобщенная диаграмма положения некоторых условий в пространстве, представленном на фиг. 6

Условия, выбранные для обсуждения, лежат внутри пространства, представленного диаграммой. Обычную группу восстановительных условий можно условно представить как объемное тело, расположенное ниже нулевой плоскости Eh. Это тело охватывает условия от пресноводных до высококонцентрированных растворов; в его пределах могут колебаться значения Eh и pH от предельных до значений, зависящих от температуры, концентрации и природы растворенных ионов. Форму этого условного тела нельзя точно описать на основании имеющихся данных, но известны его кислые и щелочные условия и известно также, что Eh местами достигает значения —0,3. Аналогично условия с свободной циркуляцией можно представить в виде объемного блока, расположенного выше нулевой плоскости Eh. При низких зна-

чениях концентрации в этом блоке значения Eh колеблются в широких пределах, но в природных условиях, как полагают авторы, это тело должно суживаться вправо за счет повышения нижнего предела концентраций, так как концентрация морской воды имеет тенденцию возрастать с увеличением pH. Верхний предел Eh должен также отчасти изменяться в результате колебаний температуры, которая контролирует содержание кислорода в среде осадкообразования.

В пространстве, изображенном на фиг. 6, можно выделить некоторые представительные условия. Это показано в упрощенной форме на фиг. 7, на которой изображены те же три оси, что и на фиг. 6. Плоскостями показаны средние положения в этих координатах некоторых условий осадкообразования. Нормальные морские условия с свободной циркуляцией имеют приблизительные пределы pH 7,5–8,5 и Eh от 0,10 + 0,2 (см. табл. 1). Положение по оси солености совпадает с точкой пересечения осей, которая была выбрана для нормальной морской воды.

Средние «эвксинские» условия, основанные на значениях табл. 2, имеют пределы pH около 6,8–8,2 и Eh от 0 до –0,3. Положение по оси концентраций указывает на несколько меньшее содержание солей, чем в нормальной морской воде. Условия испарения показаны в виде среднего положения условий отложения галита с концентрацией, в 10 раз превышающей концентрацию морской воды, и с pH около 8,0–9,0, как было предположено ранее (см. табл. 3). Значения Eh принимаются в пределах от 0 до + 0,1.

На заднем плане рисунка показана плоскость, представляющая условия пресноводных болот с очень низкой концентрацией растворенных солей, с отрицательными значениями Eh и с различными значениями pH.

В природе, как было сказано, эти средние условия, вероятно, переходят друг в друга, но, по мнению авторов, различия, связанные с изменениями условий Eh от положительных к отрицательным, имеют большее влияние на ассоциации конечных химических продуктов, чем переход от кислых условий к щелочным.

Влияние диагенеза

Интерпретация осадков усложняется процессом диагенеза. Ниже поверхности осадкообразования кислород обычно отсутствует и любое органическое вещество, находящееся в осадке, подвергается действию анаэробных бактерий, что обычно сопровождается образованием сероводорода (ZoBell, 1946). Следовательно, даже несмотря на то, что условия на поверхности осадкообразования имеют положительные значения Eh, присутствие органического вещества обуславливает отрицательные значения потен-

циала уже на несколько сантиметров ниже этой поверхности. Значение pH обычно изменяется не сильно.

Из этого следует, что максимальное действие диагенеза может ожидаться там, где имеет место довольно быстрое осаждение в условиях положительного значения Eh с захватом обильного органического материала. Наоборот, минимальное действие диагенеза должно быть в условиях, противоположных этому оптимальному случаю. К последнему относятся «эвксинские» условия, которые характеризуются сильно восстановительной средой уже на поверхности отложений, так что захоронение не вызывает заметных изменений; кроме того, минимальное действие диагенеза бывает также в отложениях, по тем или иным причинам бедных органическим материалом. Когда органическое вещество отсутствует, недостаток кислорода может возникнуть ниже поверхности отложения; но, даже несмотря на то, что величина Eh становится отрицательной, реальной восстанавливющей способности системы не приобретает вследствие отсутствия органического материала, и первичные минералы не изменяются. Железорудные отложения типа Клинтон представляют собой подобные химические осадки; гематит не подвергался изменению при захоронении, так как первичные отложения, по существу, не содержали органического вещества.

Вероятно, максимальные диагенетические изменения происходят в шельфовых условиях открытого моря при умеренных скоростях отложения. Условия на поверхности осадкообразования здесь слабоокислительные, но при быстрой седиментации может накапливаться большое количество органического вещества. Химические осадки, которые были стабильны на поверхности, должны иметь тенденцию восстанавливаться ниже ее. Общее действие понижения Eh недостаточно хорошо известно. Появление зеленоватых пятен вокруг органических центров там, где органические остатки присутствовали в умеренных количествах, и развитие пиритизации остатков растений относятся к явным результатам этого процесса.

Несомненно, действие диагенеза охватывает обширные пространства, и многие соотношения замещения, наблюдаемые между минералами с элементами различной валентности, могут быть результатом этого процесса. Образование обильного сероводорода в интерстиционной воде захороненного донного ила понижает нормальные значения концентрации водородных ионов (pH 8) на несколько десятых единицы, в результате чего создается среда, в которой кальцит становится неустойчивым. Такой раствор, если бы он проходил через отложения, содержащие большое количество карбоната, имел бы тенденцию растворять кальцит, увеличивая тем самым пористость и проницаемость породы, реагировать с силикатами железа с образованием по ним пирита, с осво-

бождением кремнезема и переотложением его в виде кремня. Эта картина является лишь весьма ориентировочным упрощением некоторых из сложных реакций, которые могут происходить здесь. Однако с большой долей вероятности можно предположить, что на основании обычного заметного уменьшения значения Eh и слабого понижения величины pH можно построить по крайней мере рабочую схему для детального исследования таких трудных для объяснения диагенетических изменений, как окремнение, доломитизация и пиритизация.

Авторы полагают, что обычно можно провести различие между первичными химическими конечными продуктами и минералами, возникшими при диагенезе, хотя в некоторых случаях различить их трудно. В целом на опыте доказано, что действие диагенеза, достаточно сильное, чтобы затушевать условия Eh—pH седиментации, среди большой массы обычных осадочных пород встречается сравнительно редко. Это действие больше всего затрудняет интерпретацию происхождения осадков, при образовании которых или после их образования господствовали сильно восстановительные или сильно окислительные условия. Как было сказано выше, авторы считают, что ассоциации, наблюдаемые в типичных «эвксинских» отложениях, почти полностью сохранили свой первичный облик.

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

Химические осадки обычно классифицируются согласно составу, с подразделением на кремневые, железистые, фосфатные, марганецодержащие и другие типы. К неизбежному следствию такого подразделения относится следующее: химические конечные продукты,ываемые в сходных условиях, попадают в разные группы, и их соотношения бывают трудно определимыми. Другие классификации основаны на происхождении осадков, в которых в качестве руководящих признаков взяты условия и агенты переноса. В некоторых случаях генетические классификации страдают отсутствием достаточного количества данных об условиях образования осадков, что не позволяет полностью интерпретировать химическое происхождение древних пород. Из современных классификаций следует назвать классификации, данные Петтиджоном (Pettijohn, 1949), Твенхофелем (Twenhofel, 1950), Крамбейном и Слоссом (Krumbein, Sloss, 1951).

В последние годы контролирующая роль Eh и pH при образовании химических осадков, которая позволяет подвести логическую основу под классификацию, получает все большее признание. Этот вопрос исследовался Ранкамой и Сахамой (Rankama, Sahama, 1950, стр. 198); они предложили следующую геохимическую классификацию осадков (измененная схема Гольдшмидта): 1) остаточные продукты (неразложившийся материал—гравий и

пески); 2) гидролизаты (частично и нацело разложенный материал, дающий начало образованию бокситов, глин и пр.); 3) оксидаты (гидроокислы железа и марганца, образующиеся в богатых кислородом озерах и морях); 4) осадки, образованные в восстановительных условиях (сульфидные и другие отложения, образованные в застойных условиях); 5) продукты осаждения (осадки, образованные путем неорганического осаждения в результате превышения произведения растворимости); 6) эвапориты (осадки, образованные при испарении растворов); 7) биолиты (осадки, образованные органическим путем).

Химические осадки, рассматриваемые в настоящей статье, включают классы 3—7 приведенной классификации. Согласно этой классификации, известняки делятся на образованные только неорганическими реакциями (класс 5) и образованные органическими агентами (класс 7); на то же указывают Ранкама и Сахама. Авторы настоящей статьи не делают различия между органическими и неорганическими химическими осадками, а относят их к общей группе на основе условий Eh—pH их образования. Таким образом, биолиты, в которые входят органогенные известняки, фосфатные осадки, диатомовые сланцы, угли и битумы, могут быть отнесены частично к нормальным условиям с свободной циркуляцией, а частично—к условиям восстановления.

Новая классификация химических осадков, основанная на показателях Eh и pH и солености (концентрации) раствора, может быть построена в терминах положительных и отрицательных значений Eh, кислотности и щелочности и разбавленных и концентрированных растворов. Если основное подразделение делается на основе величины Eh, то два главных класса должны представлять собой окислительные и восстановительные условия. Следующее подразделение может производиться на основе величины pH с двумя классами, разделенными значением pH = 7,0 или каким-либо другим значением. Дальнейшее подразделение возможно по степени солености с вероятными тремя или четырьмя классами, представляющими пресные воды (соленость $\geq 0,1 \cdot 10^{-3}$), солоноватые воды (соленость $\geq 10 \cdot 10^{-3}$), нормальные морские воды (соленость $35 \cdot 10^{-3}$) и рассолы (соленость $> 200 \cdot 10^{-3}$).

Тогда классификация получает следующий вид:

1. Eh > 0
 - A. pH < 7
 1. Пресные воды.
 2. Солоноватые воды.
 3. Нормальные морские воды.
 4. Рассолы.
 - B. pH > 7
 - 1—4, как и в классе I, A.

- II. $Eh < 0$
- $pH < 7$
1—2, как и в классе I, A.
 - $pH > 7$
1—4, как и в классе I, A.

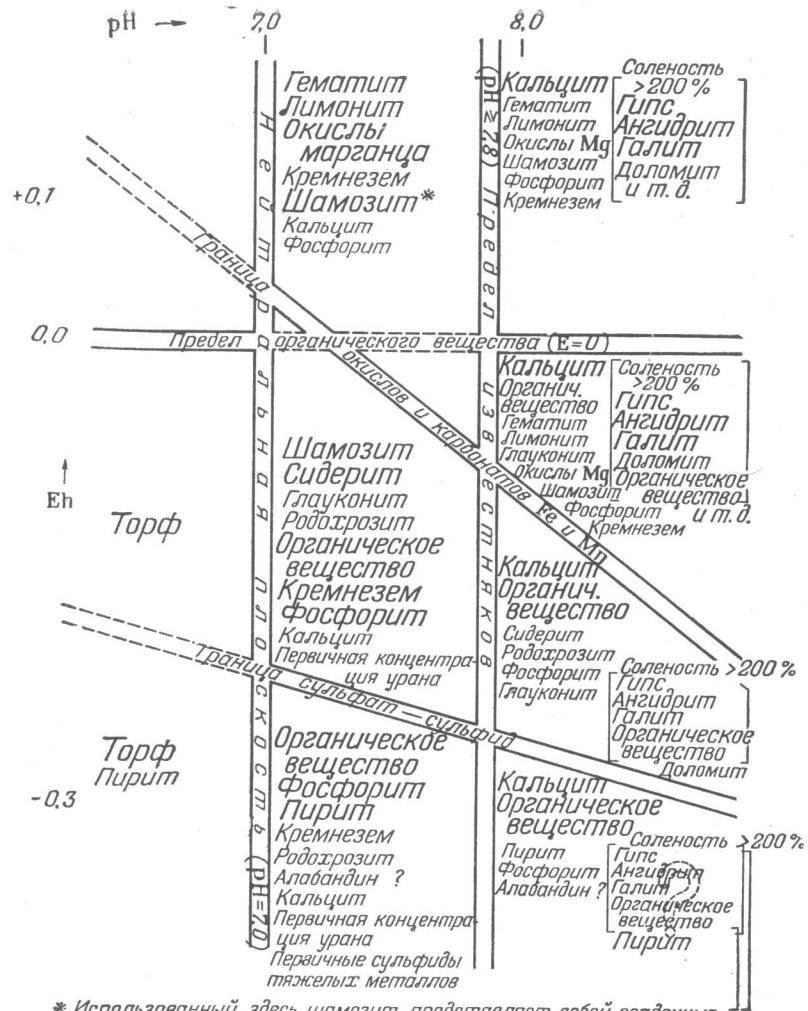
Такое построение, каким бы оно логичным ни было, не соответствует точно пределам условий. Авторы предпочитают полуграфическое изображение конечных химических продуктов, основанное на некоторых природных пределах. Эти природные пределы условий частично предполагаются на фиг. 1 и 2 и включают различные переменные факторы, такие, как нормальные пределы pH для образования кальцита и нормальные пределы Eh для сохранения органического вещества. Нанося на диаграмму Eh — pH некоторые «пределы», можно выделить на более естественной основе категории условий, представленных типичными ассоциациями конечных химических продуктов.

Поля образования конечных химических продуктов

Фиг. 8 представляет собой диаграмму, на которой показаны поля распространения типичных ассоциаций конечных химических продуктов в координатах Eh и pH . Главные поля диаграммы ограничены значениями pH 7,0 и 7,8, Eh 0, наклонной линией, которая отделяет окислы железа и марганца от карбонатов, и наклонной линией, отделяющей сульфаты от сульфидов. Граница pH 7,9 обозначена как «предел известняков», так как она является приблизительно нижним пределом образования основной массы кальцита. Нулевая линия Eh —«предел органического вещества», а другие пределы—границы между некоторыми окислами и карбонатами, сульфатами и сильфидами.

Границы этих десяти полей на диаграмме служат приблизительными пределами указанных ассоциаций. Эти ассоциации, обозначенные наиболее распространенными (крупный шрифт) конечными членами, присутствующими в заметных количествах (средний шрифт), и акцессорными (мелкий шрифт), представляют собой предполагаемые группы минералов, образованные при соответствующих условиях. Диаграмма основана на допущении, согласно которому средний состав осадкообразующей среды близок к составу морской воды, несмотря на то, что диаграмма и применяется к широким пределам солености—от пресных вод до рассолов.

Верхнее правое поле, ограниченное пределами известняков и органического вещества, представляет нормальные морские условия с свободной циркуляцией. Кальцит является здесь наиболее распространенным конечным членом, а минералы, показанные



* Использованный здесь шамозит представляет собой осадочные силикаты железа

Фиг. 8. Ассоциации осадочных конечных химических продуктов в зависимости от значений Eh и pH среды осадкообразования.

Ассоциации, показанные в квадратных скобках, относятся к рассолам.

мелким шрифтом, встречаются как акцессорные в очень незначительных количествах. Если эта среда становится более концентрированной, до солености, превышающей $200 \cdot 10^{-3}$, начинают осаждаться соединения — эвапориты (данные курсивом и поставленные в квадратные скобки). Эта ассоциация эвапоритов, включающая первичный доломит, как полагают, является характерной группой, образующейся в условиях замкнутого внутриконтинентального бассейна в области аридного климата.

Следующее поле, ниже верхнего правого, отражает «эвксинские» условия с частичной застойностью. Поле ограничено пределами известняков, органического вещества и границей окислов и карбонатов железа и марганца. Известняки, образованные в этих условиях, еще преобладают (частично битуминозные), но уже не содержат первичного пирита. Когда условия переходят в следующее поле, ниже этого, значение Eh становится еще меньшим, количество органического вещества может возрастать, а роль первичного пирита увеличиваться. Изменяющиеся условия отражаются на диаграмме сменой указанных главных конечных членов.

Если застойность наблюдается в среде, уже превысившей соленость порядка $200 \cdot 10^{-3}$, или выпаривающаяся среда имеет отрицательные значения Eh в придонных водах, то образующиеся в таких условиях эвапориты будут, вероятно, обогащены органическим веществом и сульфидами. Условия в трех нижних полях правой части диаграммы, поставленные в квадратные скобки, лишь предположительные, так как авторы не смогли найти необходимых сведений о столь неспецифических условиях. Стрём (Ström, 1939) упоминает о соленных озерах и лагунах в тропиках, имеющих почти всегда загрязненные придонные воды. В таких условиях даже при высокой солености в воде могут обитать разнообразные бактерии, которые поставляли бы органическое вещество в осадок. В этих же бассейнах при отсутствии перемещивания химические конечные продукты могут быть смешаны с тонкозернистым обломочным материалом.

В противоположность полям, расположенным в правой части диаграммы, химические осадки, образующиеся в условиях с pH между 7,0 и 7,8, как правило, содержат кальцит, обычно в подчиненных количествах. В самом верхнем поле в этой группе, с положительными значениями Eh, преобладают окислы и силикаты железа. Когда величина Eh среды становится отрицательной, увеличивается роль фосфоритов и органического вещества. Ниже границы сульфат—сульфид начинает преобладать пирит; кроме того, здесь, по-видимому, широко распространен кремнезем.

Поля в левой части диаграммы представляют кислые условия. Авторам известны отложения, образующиеся в таких условиях в окислительной области. Ниже предела органического вещества,

и особенно в разбавленных растворах, типичным «химическим» конечным продуктом является торф. Торф также может встречаться и вправо от границы pH 7, но там он включен в более общий термин «органическое вещество».

Влияние общей солености на конечные химические продукты, по-видимому, невелико, пока не достигается высокая концентрация. Это значит, что условия образования групп конечных продуктов, показанных в отдельных полях, незначительно изменяются от пресных вод через солоноватые до морских вод нормальной солености. Для верхней правой группы кальцит является преобладающим конечным продуктом в пресноводных условиях; вместе с ним могут образовываться акцессорные минералы, указанные на диаграмме. Действительно, структура и содержание фауны пресноводных известняков будут отличаться от его морского аналога, но на ассоциацию самих конечных химических продуктов абсолютная соленость, по-видимому, оказывает слабое действие.

Поэтому в известном смысле фиг. 8 представляет собой проекцию фиг. 6 на плоскость Eh—pH при солености, отвечающей точке пересечения Eh=0 и pH=7 с осью солености. С целью выделить изменения конечных продуктов при высокой солености ассоциации эвапоритов показаны в квадратных скобках. Заслуживает внимания и тот факт, что образование большинства эвапоритов, согласно теории, по существу, не зависит от величины Eh: они развиты как в области с положительными, так и с отрицательными значениями потенциала и образуются в растворах, по-видимому, несколько более щелочных, чем нормальная морская вода.

Классификация, выраженная графически на фиг. 8, составлена для условий, так или иначе связанных с морской водой: она может иметь нормальную соленость, может быть разбавлена пресной водой с образованием вод различной степени солености или может быть концентрирована при испарении. В противоположность этой группе условий имеются другие воды с заметно иным первичным составом: к ним относятся хлоридные, сульфатные и карбонатные озера (Clarke, 1924). По-видимому, в каждом из этих различных основных типов относительная распространенность конечных химических продуктов будет отличаться от распространенности их, рассмотренной в этой статье. Авторы считают, однако, что подобные диаграммы солености Eh—pH можно также построить и для этих типов и нет причин, которые бы ограничили применение к ним «пределов», указанных на фиг. 8.

ПРИМЕРЫ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Предложенная классификация ассоциаций осадочных химических конечных продуктов была построена в очень большой степени на теоретических соотношениях и отражает лишь теорети-

ческое представление о возможных ассоциациях. Предварительное рассмотрение природных образований показало, что они в общем соответствуют этой классификации, но предстоит еще большая работа по проверке ее общей применимости и тем самым—ценности. Для иллюстрации интерпретации условий осадкообразования, исходя из природных минеральных ассоциаций, было выбрано несколько примеров различных условий. В качестве некоторых примеров взяты промышленные месторождения химического происхождения. Использование этих минералов в качестве критерия условий осадкообразования не ограничивается месторождениями с высокой концентрацией того или другого соединения, а равно применимо и к отложениям, где эти соединения встречаются в небольших количествах. Немногочисленные зерна первичного пирита в сланцах или песчаниках или очень низкое отношение кальцита к сидериту, даже если они оба присутствуют в малых количествах, могут быть так же показательны, как и в ассоциациях, в которых они были бы обильны.

1. *Гуронские железорудные формации Мичигана.* Джеймс (James, 1951) подразделил богатые железом породы, развитые в районе реки Айрон-Ривер северного полуострова Мичигана, на четыре типа: сульфидные, карбонатные, силикатные и окисные фации.

К сульфидным фациям относятся графитовые, богатые пиритом сланцы, содержащие до 40% пирита и 10% органического углерода, главным образом графита. На основании наличия обильных сульфидов и углеродистых соединений и отсутствия кальцита выдвинуто предположение, согласно которому условия образования этих пород имели пределы pH от 7,0 до 7,8 и были ниже границы сульфат—сульфид. Джеймс говорит о точно таких же условиях, за исключением того, что он прямо не указывает значения pH и считает эти сульфидные фации образованием застойных бассейнов.

К карбонатным фациям главным образом относятся сидерит и кремнистые образования. Джеймс дает следующий их количественный минералогический состав: 62% карбоната, 32% кремния, 2% графита и остальные—небольшие количества фосфата, хлорита и т. д. Присутствие значительных количеств сидерита, меньшее содержание графитового материала, чем в пиритовых фациях, и меньшее содержание карбоната кальция позволяют поместить эти отложения в блок между pH 7,0—7,8 и между пределом органического вещества и границей сульфат—сульфид. По следам пирита устанавливается положение этой фации, т. е. в нижней части блока. По Джеймсу, условия образования этих осадков хорошо соответствуют такому выводу. Он пишет: «Придонное перемешивание достаточно для удаления большей части органического

материала. Нужно отметить, однако, что условия восстановления еще доминируют, как об этом свидетельствует присутствие почти 2% графита».

Силикатные фации состоят из сидерита, магнетита, железистых хлоритов и кремнистых образований. Джеймс предполагает, что этот минералогический состав является метаморфическим эквивалентом сидерит-шамозитовой породы. Такой состав отвечает блоку карбонатных фаций, но, по-видимому выше предела органического вещества. На это положение указывает отсутствие в породе органического материала (или графита) и пирита и наличие силикатов железа, которые встречаются обычно в равновесии с гематитом, так же как и сидеритом. Ранее предполагалось (Castano, Garrels, 1950), что шамозит стабилен в окислительных условиях при значениях pH несколько меньших, чем соответствующие значения, при которых происходит оптимальное осаждение гематита.

Окисные фации не рассматриваются подробно в статье Джеймса, но они состоят почти нацело из переслаивающихся гематита и кремнезема. Джеймс (личное сообщение) считает их фациями первичных осадков, как это хорошо видно в верхней части формации Негони в желобе Маркетт. Эта ассоциация попадает в наиболее верхний блок между pH 7 и 7,8.

Суммируя, можно сказать, что все эти четыре фации соответствуют предугаданным ассоциациям. Кроме того, имеется грубая связь между их стратиграфическим положением и Eh среды их образования. Последовательность фаций, т. е. снизу вверх — сульфидные, карбонатные и силикатные фации, соответствует прогрессивному увеличению окислительной тенденции среды. Это говорит о том, что с течением времени бассейн становился все более открытым. В области Маркетт такие сульфидные фации не развиты, но нижнюю часть формации Негони можно рассматривать как карбонатную фацию, тогда как ее верхняя часть соответствует окисным фациям, что указывает на такую же тенденцию увеличения Eh вверх по разрезу.

2. *Марганцевые отложения Мануэлс-Брук, Ньюфаундленд.* Дэйл (Dale, 1915) описал на юго-восточном берегу залива Консепшен в Ньюфаундленде часть кембрийских осадков с высоким содержанием минералов химического происхождения. Прослои сланцев содержат переменные концентрации родахрозита, фосфата и пирита. Прослои с пиритом богаты органическим веществом, а марганецсодержащие и фосфоритовые прослои значительно беднее им. По-видимому, между этими прослоями условия изменились от нижнего блока при pH 7,0—7,8 до блока, находящегося непосредственно над ним, причем прослои с пиритом образовывались при более низких значениях Eh, а марганецсодержащие и фосфоритовые — при более высоких. В целом эта ассоциация говорит

об отрицательных значениях Eh во время всего процесса осадкообразования.

3. Железные руды Клинтон, Нью-Йорк. Железные руды Клинтон состоят главным образом из гематита, шамозита (Alling, 1947) и значительного количества кальцита. Эта ассоциация минералов попадает в верхнее поле между pH 7,0 и 7,8. На основании большого количества кальцита можно заключить, что условия среды большую часть времени находились правее предела известняков (фиг. 8). Величина Eh, по-видимому, увеличивалась все время, как и в железных рудах Мичигана, так как в нижних рудных горизонтах отмечается некоторое количество сидерита.

4. Фосфорные отложения Вайоминга и Айдахо. Оолитовые фосфоритовые прослои и фосфатные сланцы пермской фосфорной формации попадают, по-видимому, в поле между pH 7,0 и 7,8, как раз под предел органического вещества. Органический материал в умеренных количествах присутствует в фосфоритах (Mansfield, 1927), что позволяет предположить об образовании отложений в условиях отрицательных значений Eh. Даже несмотря на то, что органическое вещество не очень обильно, условия, может быть, были довольно сильно восстановительными, так как, согласно Мансфилду, скорость осаждения была исключительно низкой. Кальцит присутствует в умеренных количествах в фосфоритах; другие «индикаторные минералы» неожиданно редки, так что точное положение условий до некоторой степени сомнительно. Нормальные морские известняки, представляющие часть этой формации, наводят на мысль, что среда имела величину pH выше 7,8 и положительные значения Eh. Очевидно, фосфориты этой формации соответствуют условиям с ограниченной циркуляцией, с более низкими pH и отрицательными Eh.

5. Примеры обычных нормальных морских ассоциаций и ассоциаций эвапоритов. Интересно заметить, что основная масса обычных конечных химических осадков образовалась, очевидно, вправо от предела известняков (фиг. 8). Почти любая ассоциация органогенно-обломочных известняков может быть названа в качестве примера самого верхнего поля правой части диаграммы. Мы полагаем, что основная масса эвапоритов внутри кратонных бассейнов (Krumbein, 1951), таких, как силурийский мичиганский бассейн, образовалась в этом же поле, но в условиях повышенной солености. Доломит, указанный с эвапоритами на фиг. 8, считается первичным.

Некоторые слабобитуминозные известняки и глауконитовые известняки, очевидно, представляют поле с pH более 7,8 и с отрицательными значениями Eh между пределом органического вещества и границей окислов и карбоната железа. Утверждение, что для формирования известняков действительно необходимы отрицательные значения Eh в среде, расположенной непосред-

ственно над донными отложениями, спекулятивно; поэтому условия со слабоограниченной циркуляцией могли возникнуть в этом поле в результате отклонения от нормальных морских условий с свободной циркуляцией. Авторы считают, что наиболее трудны для понимания некоторые аридные «эвксинские» условия в нижней правой части диаграммы фиг. 8. Формация Парадокс, развитая на востоке штата Юта, является примером одного из таких полей.

Развитие известняков Гринхорн, Вайоминг (Rubey, 1930), содержащих пирит и органическое вещество, также представляет затруднение для интерпретации условий их образования. Как указал Руби, известняки содержат раковины фораминиферы, что означает нормальные морские мелководные условия. С другой стороны, для образования органического вещества и пирита необходимы отрицательные значения Eh. Руби предположил условия открытого моря с быстрым захоронением, в которых возможно сохранение органического материала и которые, таким образом, благоприятны для образования сульфидов. В известном смысле при этой интерпретации предполагаются условия диагенеза, способствующие образованию пирита. Интересно, однако, что самый нижний класс в правой части диаграммы является именно такой ассоциацией первичного происхождения. Но более вероятно предположить, что в таких случаях кальцит должен быть скорее химическим осадком, чем органогенным (фораминиферовым).

6. Примеры «эвксинских» ассоциаций. Типичные «эвксинские» условия, как, например, в норвежских фьордах, должны лежать влево от предела известняков и ниже границы сульфат—сульфид. Разнообразные, богатые органическим материалом пиритсодержащие черные сланцы представляют собой примеры осадков, образовавшихся в таких условиях. Многие тонкие сланцеватые глины пенсильванского цикла, которые содержат органическое вещество, пирит, некоторое количество фосфатов и иногда небольшое количество, по-видимому, первичного кремнезема, относятся к типичным образованиям. Широко распространенные в геологической колонке черные сланцы типа Чаттануга, очевидно, соответствуют условиям образования в пределах полей между pH 7,0 и 7,8 и ниже предела органического вещества. Индикаторными минералами, позволяющими более детально расшифровать условия генезиса этих пород, являются сидерит, глауконит, пирит, а также кальцит.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Настоящая статья представляет собой результат многочисленных дискуссий между авторами и их коллегами в Северо-Западном университете, особенно с Дэпплсом, Хаулендом и Слоссом.

Из этих дискуссий стало очевидным, что вопросы условий образования осадочных руд и осадочных пород одинаково интересуют геологов, петрологов-осадочников и стратиграфов. В результате исследования конечных химических продуктов наметился некоторый путь к решению этих проблем.

Вследствие большого количества работ, посвященных значениям Eh и pH в самых разнообразных областях науки и опубликованных в последние годы, авторы, конечно, не могли охватить все те, что имеют отношение к рассматриваемой проблеме. Однако они надеются, что просмотрели достаточное количество литературы, касающейся настоящей статьи. Очевидный недостаток необходимых данных о некоторых особых условиях может быть объяснен не игнорированием этого предмета геологами, биологами, химиками, океанологами и другими учеными, а тем, что авторы не смогли найти соответствующий материал.

Главное, что хотят подчеркнуть авторы, это полная применимость некоторых физико-химических законов к интерпретации геологического материала. Благодаря этим законам стало возможным предсказать ассоциации минералов, которые могут быть найдены в самых разнообразных осадках. При реальном исследовании осадочных пород, однако, не такой простой проблемой оказалось отличить первичные от вторичных осадочных минералов, как это предполагалось теоретически. Авторы намеренно не обращали особого внимания на эту сторону проблемы, а старались ограничиться в этой предварительной статье описанием первичных образований.

Было невозможно полностью просмотреть богатую литературу об ассоциациях минералов в осадочных породах, особенно о второстепенных компонентах в смешанных химических и обломочных осадках. Авторы считают, что некоторые из наиболее индикаторных минералов могут быть среди второстепенных компонентов. Поэтому предложенная основа для классификации конечных химических продуктов скорее является предварительной. Некоторые вертикальные «пределы» могут не иметь большого значения: сама по себе мысль эта возникла из более ранней статьи Кокса (Cox, 1946) о геологических пределах формирования нефти. Представлялось логичным рассмотреть, могут ли играть роль такие природные пределы в установлении некоторых индикаторных парагенезисов минералов. Кажется невероятным, что некоторые условия могут иметь широкие пределы значений Eh и pH, достаточные, чтобы переместить некоторые границы. Влияние сезонных и других периодических изменений на эти факторы условий может в результате вызвать образование тонкослоистых отложений, казалось бы, различного происхождения.

В результате настоящего исследования две проблемы седиментации представляются в несколько ином свете: происхожде-

ние первичных кремнистых образований и вопрос об аридных «эвксинских» условиях. Один из авторов этой статьи относится к сторонникам глубоководного происхождения первичных кремнистых образований, но физико-химическая обстановка их формирования более непонятна, чем глубина их образования. Авторы, кроме того, полагают, что для полного понимания происхождения эвапоритов и всех связанных с ними осадков обычное деление условий на замкнутые бассейны аридного и гумидного климатов слишком грубое и крайнее, чтобы с его помощью можно было объяснить ассоциации, для образования которых необходимы обычные или промежуточные условия.

Дополнительной проблемой, выдвигаемой этой работой, является соотношение диагенетических условий с первичными осадочными условиями. Диагенетические условия, связанные с какой-либо первичной средой, могут сдвинуть систему в координатах Eh—pH (фиг. 8), т. е. илистое дно ниже нормальных шельфовых морских условий с хорошей циркуляцией может обладать свойствами «эвксинских» условий. Точно так же и древние осадки, подверженные действию субаэральных агентов, могут приобрести особенности, характерные для окислительной среды, т. е. pH между 7,0 и 7,8 и Eh 0. При интерпретации этих постгенетических изменений присутствие минералов одного поля, которые замещают минералы другого поля, заметно отличного от первого, представляет собой критерий, позволяющий оценить последовательную смену первичных и вторичных условий.

Эти дополнительные проблемы и области, в которых требуются дальнейшие исследования, характеризуют тот большой круг вопросов, который, очевидно, поддается анализу с точки зрения зависимости ассоциации минералов значений от Eh и pH. Применение анализа такого типа не ново, но мы полагаем, что путем объединения этих известных принципов с принципом полей устойчивости минералов, т. е. проблем, которые в настоящее время рассматриваются независимо в различных отраслях геологической науки, могут быть исследованы как единый комплекс совместными усилиями ученых. Мейсон (Mason, 1949) недавно показал, что те же принципы распространяются и на исследование геохимических циклов Земли.

По-видимому, имеет смысл еще раз подчеркнуть то основное допущение об осуществлении равновесных условий, на котором основана эта статья. На основании схематического представления о соответствии между теоретическими и наблюдаемыми соотношениями минералов, как было указано на предыдущих страницах, можно предположить, что такое допущение представляет собой полезную основу для исследования. На этой основе возможно оценить также и случаи отклонения от равновесия.

Благодарность

Авторы обязаны Е. С. Дэпплсу, А. Л. Хауланду, Л. Л. Слоссу и Х. Л. Джеймсу за многочисленные предложения и критические замечания по статье. Ф. Дж. Петтиджон не только отредактировал статью, но и предложил внести некоторые важные изменения. Кроме того, К. О. Эмери и С. С. Риттенберг оказали авторам любезность и сообщили свое мнение об условиях Eh и pH образования морских осадков. Они не согласны с допущением о равновесных условиях и привели примеры исключений из некоторых обобщений. Поэтому авторы учитывают, что перечисленные лица соглашаются не со всеми выводами, сделанными в этой статье.

ЛИТЕРАТУРА

- Alling H. L., 1947. Diagenesis of the Clinton hematite ores of New York. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 58, 991—1018.
- Carl G. C., 1940. Some ecological conditions in a brackish lagoon. *Ecology*, 21, 65—75.
- Castano J. R., Garrels R. M., 1950. Experiments on the deposition of iron with special reference to the Clinton iron ore deposits. *Econ. Geol.*, 45, 755—770.
- Clarke F. W., 1924. The date of geochemistry. *U. S. Geol. Survey Bull.*, 770, 871.
- Cox B. B., 1946. Transformation of organic material into petroleum under geologic conditions („the geologic fence“). *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, 59, 645—659.
- Dale N. C., 1915. The Cambrian manganese deposits of Conception and Trinity bays, Newfoundland. *Am. Philos. Soc. Proc.*, 54, 371—456.
- Dietz R. S., Emery K. O., Shepard F. P., 1942. Phosphorite deposits on the sea floor off Southern California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 53, 815—848.
- Emery K. O., 1946. Marine solution basins. *J. Geol.*, 54, 209—229.
- Fleming R. H., Revelle R., 1939. Physical processes in the ocean, in Trask P. D. (ed.), Recent marine sediments, Tulsa, Okla., *Am. Assoc. Petroleum Geologists*, 48—141.
- Hayes F. R., Coffin C. C., 1951. Radioactive phosphorus and exchange of lake nutrients. *Endeavour*, 10, 78—81.
- James H. L., 1951. Iron formation and associated rocks in the Iron River district, Michigan. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 62, 251—266.
- Krumbein W. C., 1951. Occurrence and lithologic associations of evaporites in the United States. *J. Sedimentary Petrol.*, 21, 63—81.
- Krumbein W. S., Sloss L. L., 1951. Stratigraphy and sedimentation, San Francisco, W. H. Freeman & Co., 497.
- Kuenen P. H., 1950. Marine geology, New York, John Wiley & Sons, Inc., 568.
- Latimer W. M., 1938. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution, New York, Prentice-Hall, Inc., 352. См. русский перевод: Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, 2-е изд., ИЛ, 1954.
- Mansfield G. R., 1927. Geography, geology, and mineral resources of part of southeastern Idaho. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 152, 453.
- Mason B., 1949. Oxidation and reduction in geochemistry. *J. Geol.*, 57, 62—72. См. русский перевод: Мейсон Б., Окисление и восстановление в геохимии, Сб. Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии, ИЛ, 1950.
- Owen B. B., Brinkley S. R., 1941. Calculation of the effect of pressure upon ionic equilibria in pure water and in salt solutions. *Chem. Rev.*, 29, 461—474.
- Pettijohn F. J., 1949. Sedimentary rocks, New York, Harper & Bros., 526.
- Rankama K., Sahama T. h. G., 1950. Geochemistry, Chicago, University of Chicago Press, 912.
- Reed G., Klugh A. B., 1924. Correlation between hydrogen ion concentration and biota of granite and limestone pools. *Ecology*, 5, 272—275.
- Ridge J., 1949. Replacement and the equating of volume and weight. *J. Geol.*, 57, 522—550.
- Rubey W. W., 1930. Lithologic studies of fine grained Upper Cretaceous sedimentary rocks of the Black Hills region. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 165-A, 54.
- Scheffer V. B., 1933. Biological conditions in a Puget Sound Lake. *Ecology*, 14, 15—30.
- Ström K. M., 1939. Land-locked waters and the deposition of black muds, in Trask P. D. (ed.), Recent marine sediments, *Am. Assoc. Petroleum Geologists*, 356—372.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., 1942. The oceans, New York, Prentice-Hall, Inc., 1087.
- Taylor J. H., 1949. Petrology of the Northhampton sand ironstone formation. *Great Britain Geol. Surv. Mem.*, 111.
- Twenhofel W. H., 1950. Principles of sedimentation, 2d ed., New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 673.
- Zobell C. E., 1946. Studies on redox potential of marine sediments. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.* 30, 477—513.

НЕКОТОРЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ, НАЙДЕННЫЕ НА ОСНОВАНИИ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ¹

Р. М. ГАРРЕЛС

Краткое содержание

Минеральные ассоциации, находящиеся в условиях земной поверхности, были использованы для получения основных термохимических данных для реакций и соединений, представляющих геологический интерес. На основе изучения процессов выветривания были подсчитаны стандартные свободные энергии образования из элементов при температуре 25°C и при общем давлении, равном 1 атм для каолинита (—883 ккал), мусковита (—1298 ккал) и калиевого полевого шпата (—856 ккал). На основе изучения геологических взаимоотношений в зоне окисления рудных месторождений было внесено исправление опубликованного ранее значения стандартной свободной энергии для гидроцеруссита (величина —409,1 ккал исправлена на —406 ккал) и дано новое значение для малахита (—217 ккал). Выдвинуто положение, согласно которому описанные в этой статье методы могут быть применены для получения значений свободной энергии и для многих других соединений.

ВВЕДЕНИЕ

После опубликования Латимером в 1952 г. второго издания классических «Окислительных потенциалов» мы получили многочисленные данные по свободным энергиям соединений и ионов, необходимые для расчета равновесных соединений при низких температурах и давлениях для многих систем, представляющих геологический интерес. Хотя эти данные строго применимы только при температуре 25°C и общем давлении, равном 1 атм, ошибка при применении их к природным условиям на земной поверхности или вблизи нее обычно мала.

Диаграммы Eh—pH впервые начал применять Пурбэ при исследовании проблем коррозии металлов, используя данные, опубликованные Латимером. Он нашел этот метод практически простым и удобным для показа взаимоотношений между твердыми

телами и находящимися в растворе ионами. Впоследствии подобные диаграммы строились с целью практически выразить приблизительные равновесные соотношения между минералами и находящимися с ними в равновесии ионами в водных растворах, а результаты сравнивались с взаимоотношениями, существующими в природе; особенно часто стали применять этот метод при изучении проблем атмосферного окисления руд и первичного химического осаждения (ср. Garrels, Huber, 1953).

Исследователи, впервые предложившие такие диаграммы, надеялись, что эти диаграммы будут в какой-то мере отражать положение вещей в природе и смогут быть использованы аналогично «идеальному газу» или «идеальному раствору» в качестве гипотетических моделей; при помощи последних надеялись показать, насколько отклоняются весьма сложные природные системы от простых, составленных из химических соединений (а не минералов) и содержащих в растворе лишь такие ионы или другие образования, термохимические данные которых были уже известны.

Неожиданно оказалось, что эти наивные химические аналогии могут иметь непосредственно практическое значение: оказалось, что многие рассчитанные растворимости согласуются с величинами, которые можно получить, анализируя геологические взаимоотношения; предсказанным сочетаниям химических соединений отвечают идентичные ассоциации их ближайших минеральных аналогов, и условия их существования, выраженные в координатах pH-потенциал, соответствуют условиям, наблюдаемым в природе. Фактически соответствие между природными системами и этими диаграммами много лучше, чем у большинства экспериментальных. Причины такого соответствия, видимо, следующие:

1) Во многих природных низкотемпературных водных средах состояние почти-равновесия достигается на протяжении длительного отрезка времени. Даже несмотря на то, что при низких температурах энергии активации, необходимые для превращения, например, силикатных структур, высоки и поэтому экспериментальная работа почти невозможна, все же вследствие того, что природные системы продолжительное время находятся в мало меняющихся условиях, становится возможным значительно приблизиться к равновесию. 2) Количество взаимодействий в природных системах меньше, чем это можно было бы ожидать на основании их сложности. Например, если учесть все обычные взаимодействия, то ошибка в расчете свободной энергии образования кальцита по данным растворимости в морской воде будет мала. 3) С одной стороны, влияние биогенных факторов увеличивает сложность, с другой — это влияние проявляется в катализе реакций. Общим эффектом является, по-видимому, увеличение скоростей хорошо известных реакций, что представляет собой скорее помощь, чем помеху, при исследовании. 4) В подавляющем

¹ R. M. Garrels, Some Free Energy Values from Geologic relations, *Soc. Am.*, 42, No. 11, 12 (1957).

количество случаев различие в свободных энергиях между чистыми синтетическими соединениями и их минеральными аналогами невелико (хотя для некоторых процессов это различие может оказаться крайне важным).

Вследствие близкого соответствия между взаимоотношениями, наблюдаемыми в природе, и взаимоотношениями, которые предсказываются на основе расчета, опирающегося на значения свободных энергий, полученных путем специально поставленных экспериментов, обеспечивающих достижение состояния равновесия, открывается интересная возможность получать данные по свободным энергиям непосредственно из наблюдений над природными системами. Этот метод много раз проверялся путем расчета свободных энергий реакций или свободных энергий образования соединений, для которых уже имелись исчерпывающие данные по свободным энергиям. Результаты оказались столь обнадеживающими, что были предприняты попытки получить несколько прежде не известных значений свободной энергии образования минералов.

ПРОВЕРОЧНЫЕ РАСЧЕТЫ

Чтобы проиллюстрировать применяемые методы и показать степень количественного согласия между значениями свободной энергии, рассчитанными на основании природных взаимоотношений, и значениями свободной энергии, полученными экспериментальным методом, приводим те расчеты свободной энергии образования веществ, для которых экспериментальные значения уже были опубликованы.

ΔF_{CaCO_3}

В течение многих лет велся ожесточенный спор о том, является ли вода низкоширотных океанов насыщенной или перенасыщенной карбонатом кальция. По-видимому, эта система близка к равновесию. Согласно Свердрупу и др. (Sverdrup et al., 1942, стр. 205), среднее содержание кальция в океанах около 0,0102 моль/л, среднее содержание HCO_3^- — около 0,0018 г-экв в литре, среднее значение рН — около 8,2, ионная сила — 0,7 и температура — около 25°C.

Допуская равновесие, мы можем написать:

$$\frac{a_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{CO}_3^{--}}}{a_{\text{CaCO}_3 \text{ TB}}} = K_{\text{CaCO}_3}, \quad (1)$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} + a_{\text{CO}_3^{--}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = K_{\text{HCO}_3^-}, \quad (2)$$

$$\Delta F_{\text{реакции}}^\circ = RT \ln K = -1,364 \lg K_{(25^\circ)}, \quad (3)$$

$$\Delta F_{\text{реакции}}^\circ \Delta F_{\text{Ca}^{++} \text{aq}}^\circ + \Delta F_{\text{CO}_3^{--} \text{aq}}^\circ - \Delta F_{\text{CaCO}_3 \text{ TB}}^\circ. \quad (4)$$

Но $a_{\text{CaCO}_3 \text{ TB}}$ при 25°C и давлении 1 атм, по определению, равна единице $a_{\text{Ca}^{++}} = \gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}}$, и $\gamma_{\text{HCO}_3^-} = a_{\text{HCO}_3^-} / m_{\text{HCO}_3^-}$, где m — молярность, а γ — коэффициент активности. По Гаррелсу и Дрейеру (Garrels, Dreyer, 1952, стр. 234), содержание $\gamma_{\text{Ca}^{++}}$ в морской воде около 0,26, а $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ — около 0,36. При рН = 8,2 $a_{\text{H}^+} = 10^{-8,2}$.

Тогда из (2) имеем

$$a_{\text{CO}_3^{--}} = \frac{K_{\text{HCO}_3^-} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}}.$$

Подставляя численные значения, получим

$$a_{\text{CO}_3^{--}} = \frac{10^{-10,34} 10^{-0,44} 10^{-2,75}}{10^{-8,2}} = 10^{-5,33}. \quad (5)$$

Аналогично имеем

$$a_{\text{Ca}^{++}} = m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{Ca}^{++}}.$$

Взяв содержание кальция по анализу для $m_{\text{Ca}^{++}}$ (в предположении, что связывание Ca^{++} практически не имеет места) и подставив численные значения для $\gamma_{\text{Ca}^{++}}$, будем иметь

$$a_{\text{Ca}^{++}} = 10^{-2,01} \cdot 10^{-0,59} = 10^{-2,60}. \quad (6)$$

Подставляя значения из (5) и (6) в (1), получим

$$\frac{10^{-2,60} \cdot 10^{-5,33}}{10^\circ} = K_{\text{CaCO}_3} = 10^{-7,93}.$$

Затем это значение можно подставить в (3):

$$\Delta F_{\text{реакции}}^\circ = -1,364 \lg 10^{-7,93},$$

$$\Delta F_{\text{реакции}}^\circ = 10,8 \text{ ккал.}$$

Наконец, взяв это значение и значения $\Delta F_{\text{Ca}^{++}}^\circ$ и $\Delta F_{\text{CO}_3^{--}}^\circ$ из данных Латимера (Latimer, 1952) и подставив в (4), получим

$$10,8 = -132,18 - 126,2 - \Delta F_{\text{CaCO}_3 \text{ TB}}^\circ,$$

$$\Delta F_{\text{CaCO}_3 \text{ TB}}^\circ = -269,2.$$

Это согласуется с опубликованным значением для кальцита: —269,78 и арагонита —269,53 (Latimer, 1952).

Система карбонат кальция—морская вода необычайно сложна вследствие высокой концентрации солей, что затрудняет возможность получить надежные значения γ для входящих сюда ионов. Тем не менее наблюдается сходимость в пределах одной килокалории на основе довольно грубого расчета. Естественно, что по взаимоотношению кальцит—арAGONит, для которого Латимер (Latimer, 1952) нашел, что

$$\Delta F_{\text{кальцита}}^{\circ} - \Delta F_{\text{арагонита}}^{\circ} = -0,27 \text{ ккал},$$

данные получены не были.

$$\Delta F_{\text{UO}_2\text{CO}_3}^{\circ}$$

Другой пример—расчет ΔF° для UO_2CO_3 (резефордит). Минерал иногда находится в тесной ассоциации с различными гидратами окиси или гидроксилгидратами уранила. Устойчивым в воде гидратом является $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Bullwinkel, 1954, стр. 7). Из реакции



видно, что существование резефордита в равновесии с $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ в почти чистой воде при фиксированной температуре возможно лишь при единственном значении парциального давления CO_2 . Таким образом, в условиях выветривания, где температура близка к 25°C , существование этих двух соединений позволяет предполагать, что равновесное парциальное давление CO_2 близко к парциальному давлению CO_2 в атмосфере ($\approx 10^{-3.5}$ атм.). В этих условиях константа равновесия реакции будет иметь следующее цифровое выражение:

$$K = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{10^{-3.5}}.$$

Свободная энергия реакции

$$\Delta F_R^{\circ} = -1,364 \lg 10^{-3.5} = 4,8 \text{ ккал.}$$

Используя значение ΔF° , данное Буллвинкелом (Bullwinkel, 1954, стр. 30) для $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Латимером для других соединений, будем иметь

$$\Delta F_R^{\circ} = \Delta F_{\text{UO}_2\text{CO}_3}^{\circ} + 2\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta F_{\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\circ} - \Delta F_{\text{CO}_2 \text{газ}}^{\circ}.$$

$$4,8 = \Delta F_{\text{UO}_2\text{CO}_3}^{\circ} - 113,4 + 391 + 94,3,$$

$$\Delta F_{\text{UO}_2\text{CO}_3}^{\circ} = -377,1.$$

Значение ΔF° , данное Буллвинкелом, равно—377. Следовательно, эта величина и только что вычисленная согласуются между собой, поскольку Буллвинкел нашел экспериментально, что равновесное парциальное давление CO_2 почти совпадает с атмосферным; однако это экспериментальное определение не противоречит приведенным геологическим данным.

Эти примеры иллюстрируют общее положение, которое заключается в том, что если в природе существуют две химически осажденные фазы, то свободная энергия реакции образования одного соединения из другого равна 2 ккал или меньше. Рассматриваемые фазы могут быть сходными и несходными парами.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ, ВЫВЕДЕННЫЕ ИЗ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ

На основании изучения процессов выветривания установлена следующая последовательность устойчивости минералов:

Калиевый полевой шпат \rightarrow калиевая слюда \rightarrow каолинит \rightarrow диаспор \rightarrow гиббсит

Натриевый полевой шпат \rightarrow монтмориллонит \rightarrow каолинит \rightarrow диаспор \rightarrow гиббсит (ср. Keller, 1957; Reiche, 1945; Goldich, 1938; Mohr and Van Varen, 1954).

Другими словами, в системе, подвергающейся действию атмосферных вод, породообразующие силикаты изменяются до остаточных гидратов окиси алюминия (и окиси железа, которая первоначально входила в состав фемических минералов). В идеализированной системе можно наглядно представить вертикальный почвенный разрез в условиях обильных атмосферных осадков и их непрерывной вертикальной фильтрации как стабильное состояние, в котором находятся зоны устойчивости минералов от неизмененных силикатов в нижней части разреза до алюминиевого остатка близ верхней его части.

Мы располагаем относительно точными данными по свободной энергии образования гиббсита и бёмита (Deltombe, Pourbaix, 1956, стр. 3) на одном конце ряда и только значением ΔH° для ортоклаза на другом конце (Yoder, Eugster, 1955, стр. 262). Наша задача, используя данные для гиббсита, — попытаться рассчитать свободные энергии образования промежуточных продуктов, принимая значение ΔH° ортоклаза в качестве приблизительной контрольной цифры на противоположном конце ряда¹.

¹ Под словом «ряд» автор подразумевает вышеуказанную последовательность устойчивости (или, что то же, изменения) минералов от полевого шпата до диаспера или гиббсита. —Прим. ред.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ГИДРАТАМИ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Латеритовые почвы содержат ряд гидратов окиси алюминия. Из главных минералов можно указать диаспор ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), его диморфную разность — бёmit и гиббсит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Все три минерала встречаются в значительном количестве и тесной ассоциации друг с другом. Бёmit, вероятно, по сравнению с диаспором в геологических условиях неустойчив (личное сообщение), но различие в значениях свободных энергий этих минералов, вероятно, мало, так что бёmit также может образовываться. Недавние работы Делтомба и Пурбэ (Deltombe, Pourbaix, 1956) показали, что гиббсит в водном растворе при комнатной температуре устойчивее.

В общем геологические условия нахождения и термохимические данные не противоречат друг другу при допущении, что гиббсит образуется, когда равновесие достигается в почти чистой воде, а диаспор и бёmit образуются при отсутствии равновесия или же при нагревании и высушивании.

В идеальном случае гиббсит можно рассматривать как продукт выщелачивания силикатов во влажной среде, бёmit и диаспор — как продукты дегидратации гиббсита. Несомненно, что здесь играют важную роль размер зерен и другие осложняющие факторы, но если выщелачивание почвы происходит в хорошо дренируемых почвах в условиях почти чистой воды, то следует ожидать, что устойчивой фазой будет гиббсит.

ОТНОШЕНИЕ ҚАОЛИНИТА К ГИДРАТАМ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

При выветривании полевого шпата каолинит может быть промежуточным продуктом при образовании гидратов окиси алюминия. Голдман (Goldman, 1955) убедительно показал, что в арканзасских бокситовых месторождениях полевой шпат изменяется непосредственно в гиббсит. Он полагал также, что гиббсит изменяется в клиахит (тонкозернистые гидраты окиси алюминия, вероятно главным образом моногидрат). Этот клиахит в свою очередь избирательно изменяется в каолинит. В других случаях, как и при изменении глинистых сланцев в бокситы, каолинит — явный предтеча гидратов окиси алюминия. Гордон и Трейси (Gordon, Tracey, 1951, стр. 32) связывают некоторую ресиликацию бокситов в Арканзасе с водами из вышележащих болот.

Таким образом, реакция «боксит» + кремнезем = каолинит, явно обратимая в геологических условиях, идет направо при содержании кремнезема в воде, типичном для болотной воды, и влево при несколько меньшем его количестве. Более того, моногидрат легче каолинизируется, чем тригидрат, что следует из относительных устойчивостей в воде, но оба, очевидно, могут

быть ресиликатированы. Действительное представление об условиях равновесия можно получить на основании изучения каолинизации гиббсита, которая происходит в условиях содержания растворенного кремнезема около 0,001% при температуре 25°С. Тропические потоки несут примерно в три раза больше этого количества, средние потоки¹ — несколько меньше (Clarke, 1924, гл. III). На этом основании можно вывести соотношение



Согласно Краускопфу (Krauskopf, 1956, стр. 23), растворенный кремнезем насыщен по отношению к его аморфным полимерам (кремневое стекло) при концентрации около 0,014% (0,0024 моль/л) при 25°С. Таким образом,

$\text{SiO}_{2\text{стекло}} = \text{SiO}_{2\text{aq}} (0,014\%); \Delta F = 0;$
 $K = a_{\text{SiO}_2} = 0,0023$ (принимая активность, равную молярности для молекулярных видов в разбавленных растворах).

$$\Delta F^\circ_{\text{реакции}} = -1,364 \lg 0,0023 = 3,5 \text{ ккал.}$$

Поэтому

$$\Delta F^\circ_{\text{SiO}_2\text{aq}} - \Delta F^\circ_{\text{SiO}_2\text{стекло}} = 3,5 \text{ ккал;} \\ \Delta F^\circ_{\text{SiO}_2\text{aq}} = 3,5 + \Delta F^\circ_{\text{SiO}_2\text{стекло}} = 3,5 - 190,9 = -187,4 \text{ ккал.}$$

Для реакции (7) константа равновесия равна

$$K = \frac{1}{a_{\text{SiO}_2}^2} \cdot \frac{1}{(0,00017)^2} = 10^{7,54};$$

$$\Delta F_R^\circ = -1,364 \lg 10^{7,54} = -10,3 \text{ ккал.}$$

Зная стандартную свободную энергию реакции и стандартные свободные энергии образования реагентов и продуктов реакции, можно найти ΔF° каолинита:

$$\Delta F_R^\circ = \Delta F_{\text{каолинита}}^\circ + \Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \Delta F_{\text{гиббсита}}^\circ - 2\Delta F_{\text{SiO}_2\text{aq}}^\circ,$$

$$\Delta F_{\text{каолинита}}^\circ = \Delta F_R^\circ + \Delta F_{\text{гиббсита}}^\circ + 2\Delta F_{\text{SiO}_2\text{aq}}^\circ - \Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^\circ,$$

$$\Delta F_{\text{каолинита}}^\circ = -10,3 - 554,6 - 374,8 + 56,7 = 883,0 \text{ ккал.}$$

¹ «Средние потоки» автор противопоставляет «тропическим» по количеству содержащихся в них растворенных веществ. Однако, что именно подразумевает автор под словом «средний», остается неясным. — Прим. ред.

Следует заметить, что ΔF° каолинита не особенно зависит от принимаемой величины растворимого кремнезема. Десятикратное увеличение или уменьшение этой величины изменит ΔF° каолинита на +2,6 ккал.

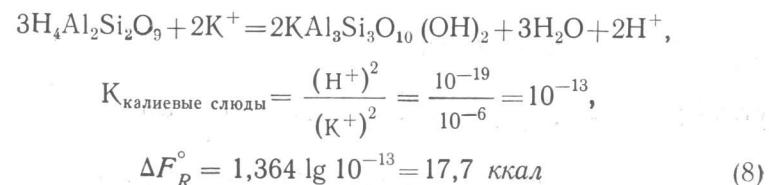
ВЗАИМООТНОШЕНИЯ КАОЛИНИТА, СЛЮДЫ И КАЛИЕВОГО ПОЛЕВОГО ШПАТА

Из полевых наблюдений можно заключить, что каолинитизация полевого шпата происходит почти при всех почвенных условиях, даже при столь высоких значениях рН, как 8 или 9. Это говорит за то, что полевые шпаты в данных условиях превращаются в слюды, а слюды — в каолинит. Если переход полевого шпата в слюду процесс медленный, то реакция превращения слюды в каолинит протекает быстро; слюды, как промежуточного продукта может и не быть; фактически, если зерна полевого шпата находятся в условиях, при которых каолинит устойчив, слюда в кристаллическом виде совсем не образуется. Однако тщательное изучение показало, что слюда является переходной стадией между полевым шпатом и каолинитом (Sand, 1956). По всем признакам калиевый полевой шпат, кварц и комовая слюда находятся в системе в равновесии при значении рН и содержании калия, близких (чуть более высоких) к тем, при которых калиевая слюда и каолинит устойчивы.

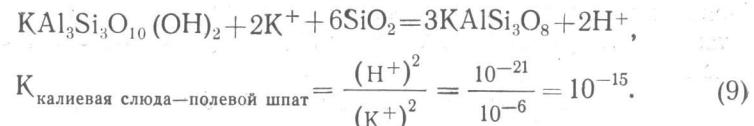
При гидролизе слюды в растворах, содержащих ионы K^+ с активностью около $10^{-3,0}$ (около 0,004%), максимальное значение рН бывает порядка 9,3 (по Гаррелсу и Говарду). Протекающая при этом реакция является поверхностной реакцией, при которой калиевая слюда превращается в Н-слюду¹; эта реакция служит указателем границы между калиевой слюдой и каолинитом. В любом случае граница калиевая слюда — каолинит не будет лежать при более низком значении рН при той же самой концентрации K^+ . Предположительно мы можем провести границу калиевая слюда — каолинит при рН 9,5 при активности $K^+ 10^{-3}$ и границу калиевый полевой шпат — калиевая слюда при рН 10,5 при той же активности K^+ . Эти значения вполне хорошо согласуются с геологическими взаимоотношениями; воды у нижнего предела зоны почвообразования должны иметь условия, очень близкие к равновесным с полевым шпатом, или по крайней мере условия, при которых реакция не идет с конечной скоростью в течение длительного периода времени. У этого предела изменений величины рН фильтрующих вод производилось мало, но значения 9 и 10 нередки.

¹ «Н-слюда» — слюда, в которой калий замещен водородом, т. е. «водородная слюда». Этот термин в русской литературе не принят. — Прим. ред.

Предположительно мы можем написать



и



Для реакции (8) расчет будет следующим:

$$\Delta F_R^\circ = 2\Delta F_{\text{слюды}}^\circ + 3\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + 2\Delta F_{\text{H}^+}^\circ - 3\Delta F_{\text{каолина}}^\circ + 2\Delta F_{\text{K}^+}^\circ,$$

$$2\Delta F_{\text{слюды}}^\circ = -3\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - 2\Delta F_{\text{H}^+}^\circ + 3\Delta F_{\text{каолина}}^\circ + 2\Delta F_{\text{H}^+}^\circ + \Delta F_R^\circ,$$

$$2\Delta F_{\text{слюды}}^\circ = +170,1 + 0 - 2649 - 134,9 + 17,7,$$

$$\Delta F_{\text{слюды}}^\circ = -1298 \text{ ккал.}$$

Для реакции (9), принимая сначала равновесие с кремневым стеклом, имеем

$$\Delta F_R^\circ = 3\Delta F_{\text{OR}}^\circ + 2\Delta F_{\text{H}^+}^\circ - \Delta F_{\text{слюды}}^\circ - 2\Delta F_{\text{K}^+}^\circ - 6\Delta F_{\text{SiO}_2 \text{стекло}}^\circ,$$

$$3\Delta F_{\text{OR}}^\circ = \Delta F_R^\circ - 2\Delta F_{\text{H}^+}^\circ + \Delta F_{\text{слюды}}^\circ + 2\Delta F_{\text{K}^+}^\circ + 6\Delta F_{\text{SiO}_2 \text{стекло}}^\circ,$$

$$3\Delta F_{\text{OR}}^\circ = 20,2 - 0 - 1298 - 134,9 - 1145,4,$$

$$\Delta F_{\text{OR}}^\circ = -853 \text{ ккал.}$$

Если принять равновесие с кварцем, а не с кремневым стеклом, то

$$\Delta F_{\text{ортоклаз}}^\circ = -856 \text{ ккал.}$$

Для проверки можно вычислить значение ΔH° для образования ортоклаза из окислов и сравнить его с приведенным у Йодера и Эйтгестера (Yoder, Eugster, 1955, стр. 263). Из соотношения

$$\Delta H^\circ = \Delta F^\circ + T\Delta S^\circ$$

можно получить стандартную теплоту образования.

Для реакции образования ортоклаза из окислов



стандартная энтропия реакции будет следующей:

$$\Delta S_R^\circ = S_{\text{OR}}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{K}_2\text{O}}^\circ - 3S_{\text{SiO}_2}^\circ.$$

Используя значения S° для окислов по Латимеру, а для ортоклаза (адуляр) по Келли и др. (Kelley et al., 1955, стр. 11), имеем

$$\Delta S_R^\circ = 52,5 - 6,1 - 10,4 = 30 = 6 \text{ кал/моль.}$$

Для той же реакции

$$\Delta F_R^\circ = \Delta F_{\text{OR}}^\circ - \frac{1}{2} \Delta F_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ - \frac{1}{2} \Delta F_{\text{K}_2\text{O}}^\circ - 3\Delta F_{\text{SiO}_2}^\circ,$$

$$\Delta F_R^\circ = -856 + 188,3 + 38,1 + 577,2 = -52,4 \text{ ккал.}$$

Тогда

$$\Delta H_R^\circ = \Delta F_R^\circ + T\Delta S_R^\circ,$$

$$\Delta H_R^\circ = -52,4 + (298 \times 0,006) = 50,6 \text{ ккал.}$$

Значение ΔH° , приведенное Йодером и Эйгстером (Yoder, Eugster, 1955), равно -- 56,4 ккал. Если учесть используемую длину «моста»¹, неопределенность значения ΔF° для гиббсита на одном конце моста, неопределенность значения величины теплоты образования ортоклаза и другие источники ошибок, то, как оказывается Йодером, сходимость можно признать хорошей.

ВЫВОДЫ

В результате изучения были получены значения, представленные в табл. 1, стандартных свободных энергий реакций и образования соединений.

Ошибка индивидуальных определений оценивается одной или двумя килокалориями; но вероятность суммарной ошибки при расчете всей цепи реакций значительна. Остается серьезное сомнение относительно значения ΔF° для гиббсита, которое было положено в основу вычислений, поскольку это значение в свою очередь основывается на сомнительном значении ΔF° для $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

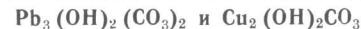
¹ Словом «мост» автор обозначает цепь реакций, используемых для расчета (от полевого шпата до гиббсита). — Прим. ред.

Таблица 1
Стандартные свободные энергии

	$\Delta F_{298,1}^\circ$ (ккал)	
<i>Реакция</i>		
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}} + 2\text{SiO}_2_{\text{aq}} =$ $= \text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9_{\text{крист.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{жидк.}}$	-10,3	Все значения для реакций рассчитаны с точностью ± 2 ккал с большой вероятностью больших ошибок в значениях для минералов
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}} + 2\text{SiO}_{\text{стекло}} =$ $= \text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9_{\text{крист.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{жидк.}}$	-17,3	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}} + 2\text{SiO}_2_{\text{кварц.}} =$ $= \text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9_{\text{крист.}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{жидк.}}$	-20,5	
$3\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9_{\text{крист.}} + 2\text{K}^+_{\text{жидк.}} =$ $= 2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2_{\text{крист.}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк.}} +$ $+ 3\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк.}}$	+18	
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2_{\text{крист.}} + 2\text{K}^+_{\text{aq}} +$ $+ 6\text{SiO}_2_{\text{кварц.}} = 3\text{KAlSi}_3\text{O}_8_{\text{крист.}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{aq}}$	+20	
<i>Минерал</i>	ΔF_f°	
Каолинит	-883	
Калиевая слюда	-1298	
Калиевый полевой шпат	-856	

Но когда станет известным более надежное значение ΔF° ортоклаза в качестве контрольной величины, окажется возможным фиксировать значения ΔF° для слюды и каолинита в более узких абсолютных пределах.

СТАНДАРТНЫЕ СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ



Данные о нахождении минералов в природе могут быть использованы не только для определения значений ΔF° -соединений, для которых эти значения еще не получены экспериментально, но и для исправления значений, уже определявшихся, и при выборе данных из различных источников.

$\text{Pb}_3(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Латимер дает значение ΔF° для $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ — 409,1 ккал. Это соединение соответствует редкому минералу гидроцерусситу. В природе церуссит PbCO_3 — главный карбонат свинца. Если предпо-

ложить, что грунтовая вода — это почти чистая вода, то константа равновесия реакции $3\text{PbCO}_3\text{ крист.} + \text{H}_2\text{O}_{\text{жидк.}} = \text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2\text{ крист.} + \text{CO}_2\text{ газ}$ получит следующее выражение:

$$K = P_{\text{CO}_2},$$

$$\Delta F_R^\circ = \Delta F_{\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2}^\circ + \Delta F_{\text{CO}_2}^\circ - 3\Delta F_{\text{PbCO}_3}^\circ - F_{\text{H}_2\text{O}}^\circ,$$

$$\Delta F_R^\circ = -409,1 - 94,26 + 449,1 + 56,7 = 2,4 \text{ ккал.}$$

Откуда

$$2,4 = -1,364 \lg K,$$

$$K = 10^{-1,8}.$$

Таким образом, равновесное парциальное давление, согласно этим соотношениям, будет равно $10^{-1,8} \text{ атм}$ CO_2 . Но при таком значении PbCO_3 на земной поверхности в состоянии равновесия был бы неизвестен. Судя по редкой распространности этого минерала, более правдоподобно предположить, что он образуется при P_{CO_2} , несколько меньшем обычно наблюдаемого, возможно при 10^{-4} атм . В этом случае

$$K = 10^{-4},$$

$$\Delta F_R^\circ = -1,364 \lg 10^{-4} = 5,5 \text{ ккал.}$$

Тогда, полагая, что поправка должна быть сделана на $(\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)$, получим

$$5,5 = \Delta F_{\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2}^\circ - 94,26 + 449,1 + 56,7,$$

$$\Delta F_{\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2}^\circ = -406 \text{ ккал.}$$

Это значение, на 3,1 ккал большее, чем приведенное у Латимера, является минимальным, как было показано В. Л. Мак-Интайром (неопубликованная работа) путем достаточно обоснованного применения правила фаз к подобному равновесию; но это значение, вероятно, согласуется с выводами, которые можно сделать на основании непосредственного изучения минералов в природе.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

Основной карбонат меди, по составу отвечающий малахиту, встречается в большом количестве в зоне выветривания медных месторождений. Во многих случаях он наблюдается в тесном взаимопрорастании с теноритом (CuO). Из соотношения



очевидно, что в разбавленных водных растворах константа равновесия содержит только P_{CO_2} . Исходя из того, что малахит встречается преимущественно один, но в некоторых месторождениях в явном равновесии с теноритом, можно заключить, что равновесное P_{CO_2} , возможно, немного меньше, чем в нормальной атмосфере. Если так, то

$$K = 10^{-3,7}$$

$$\Delta F_R^\circ = 1,364 \lg 10^{-3,7} = 5,0 \text{ ккал.}$$

Значение $\Delta F_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3}^\circ$ неизвестно, но, используя данные, приведенные Латимером для других составляющих, можем написать

$$\Delta F_R^\circ = 2\Delta F_{\text{CuO}}^\circ + \Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + \Delta F_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta F_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3}^\circ,$$

$$5,0 = -60,8 - 56,7 - 94,26 - \Delta F_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3}^\circ,$$

$$\Delta F_{\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3}^\circ = 217 \text{ ккал.}$$

Этот метод, видимо, может быть применен и для определения значений ΔF° для других соединений меди. В настоящее время Р. Хостетлером в Гарвардском университете проводится работа, в которой будут сравнены экспериментально определенные величины с величинами, полученными описанным методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные здесь примеры использования нахождения минералов в природе для получения основных термохимических данных показывают, что таким образом может быть произведено много полезных подсчетов, пополняющих материал, получаемый почти исключительно экспериментальным путем. Более того, экспериментальные значения могут быть проверены данными о нахождении минералов в природе. Многие геологи работают в лабораториях с целью располагать экспериментально полученнымными сведениями, необходимыми для объяснения геологических явлений; возможность получения физико-химических характеристик веществ на основании геологических показателей явно недооценивается.

ЛИТЕРАТУРА

- Bullwinkel E. P., 1954. The chemistry of uranium in carbonate solutions, U. S. Atomic Energy Commission, R. M. O., 2614, 59.
 Clarke F. W., 1924. The data of geochemistry, U. S. Geol. Surv. Bull., 770, 841.

- Del tombe E., Pourbaix M. 1956. Comportement electrochimique de l'aluminium, Diagramme d'équilibre tension-pH du système Al-H₂O, à 25° C. *Rapport Technique*, 42, Centre Belge d'Etude de la Corrosion, Brussels, 14.
- Garrrels R. M., Huber N. K. 1953. Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation, *Econ. Geol.*, 48, 337—358.
- Garrrels R. M., Dreyer R. M. 1952. Mechanisms of limestone replacement at low temperatures and pressures, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 63, 325—379.
- Garrrels R. M., Howard P. Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure (в печати).
- Goldich S. S. 1938. A study in rock weathering, *J. Geol.*, 46, 17—58.
- Goldman M. I. 1955. Petrography of bauxite surrounding a core of kaolinized Nepheline syenite in Arcansas, *Econ. Geol.*, 50, 586—610.
- Gordon, Mackenzie, Jr., Tracey, Joshua I. 1951. Origin of the Arcansas bauxite deposits, *In Amer. Inst. Min. Met. Eng. Symposium «Problems of clay and laterite genesis»*, 12—34.
- Keller W. D. 1957. The principles of chemical weathering, Lucas Bros., Columbia, Mo., Revised, Edition, 110.
- Kelley K. K., Todd S. S., Orr R. C., King E. G., Bonnickson K. R. 1953. Thermodynamic properties of sodium-aluminium and potassium-aluminium silicates, *U. S. Bur. Mines R. I.*, 4955, 14.
- Krauskopf K. K. 1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 10, 1—26.
- Latimer, Wendell M. 1952. Oxidation Potentials, Prentice Hall, Inc., New York, Second Edition, 392.
- Mohr E. C. J., Baren F. A., van, 1954. Tropical Soils, Interscience Publishers, New York.
- Pourbaix M. J. N. 1949. Thermodynamic of dilute aqueous solutions, Edward Arnold and Co., London, 136.
- Reiche P. 1945. Survey of weathering processes and products, *Univ. New Mex. Pub. in Geology*, № 1.
- Sand L. B. 1956. On the genesis of residual kaolins, *Am. Min.*, 41, 28—40.
- Sverdrup H. U., Jonson, Martin W., Fleming Richard H. 1942. The Oceans, Prentice Hall, Inc., New York, 1086.
- Yoder H. S., Eugster H. P. Synthetic and natural muscovites, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 8, 225—280.

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КАЛЬЦИТА¹

П. К. УЭЙЛ

Краткое содержание

Изменение известняка при растворении зависит от скорости, с которой раствор, поступающий в породу, становится насыщенным. Эта скорость определяется скоростью удаления растворенного вещества от поверхности раздела жидкой и твердой фаз, где раствор всегда насыщененный. Для ламинарного потока в прямом круглом капилляре радиусом a раствор будет насыщенным на 90% после прохождения расстояния $0,572\bar{v}a^2/D$, где \bar{v} — средняя скорость потока жидкости, а D — константа диффузии растворенного вещества в растворе. При нормальных условиях ниже зеркала грунтовых вод \bar{v} и a достаточно малы, так что раствор в известняке всегда насыщен карбонатом кальция. Поэтому изменение при растворении может иметь место только там, где вода первоначально входит в породу, или там, где изменяется растворимость.

ВВЕДЕНИЕ

Вторичное растворение и осаждение кальцита в осадочных горных породах относятся к основным геологическим процессам. Их исследование геолог обычно начинает с детального изучения солей породы. Из полученных им данных он пытается воспроизвести геологическую историю образца. Этот подход усложняется разнообразием и сложностью геологических явлений, что часто делает невозможным обойтись какой-либо единственной интерпретацией. Даже если эта единственная интерпретация и кажется обоснованной, необходимо иметь, кроме того, количественное подтверждение, чтобы ответить на вопрос, мог ли быть приведен предлагаемый механизм к требуемому результату в течение времени, доступного для преобразования.

В настоящем исследовании вопрос поставлен более узко. Мы принимаем первоначальное состояние и определяем те изменения, которые вызываются изучаемой реакцией. Исследуемой системой является известняк, поры которого наполнены водой. Известняк слаборастворим в воде. Когда чистая вода поступает в породу,

¹ P. K. Weyl, The solution kinetics of calcite, *J. Geol.*, 66, № 2, 163—176 (1958).

то на стенках пор она будет растворять карбонат кальция до тех пор, пока раствор не станет насыщенным. Вызванное изменение будет зависеть от того, как далеко раствор может проникнуть в породу, прежде чем этот раствор станет насыщенным. Если насыщение наступает быстро, будут растворяться лишь те участки породы, в которые поступает вода, а остальная часть известняка останется неизменной. Если же насыщение наступает медленно, порода будет изменяться на значительном расстоянии от таких участков. Подобная картина имеет место в том случае, когда поступающая в породу вода перенасыщена карбонатом кальция. Когда же раствор приходит в равновесие с породой, то происходит осаждение твердой фазы. Степень изменения породы будет снова зависеть от скорости, с которой устанавливается равновесие.

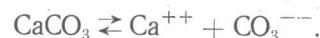
После того как достигается насыщение, изменение породы может, конечно, продолжаться вследствие колебаний растворимости, вызванных изменениями температуры, давления или химизма среды. Задача этой статьи, однако, состоит лишь в изучении скорости, с которой достигается насыщение, при условии, если мы примем, что растворимость постоянна во времени и пространстве. Решение этой проблемы необходимо для удовлетворительного решения более общей проблемы изменения при растворении в присутствии растворимых компонентов.

Так как скорость насыщения зависит от скорости потока воды и размера парового пространства, мы можем, конечно, дать триальный ответ на поставленный нами вопрос. Если скорость потока достаточно медленна для данного размера и формы пор, то насыщение наступит до заметного проникновения воды в породу. Важно определить степень этой «медленности» для любой данной формы пор, а также решить вопрос, насколько эти скорости сравнимы со скоростями, вероятными в геологических системах. Чтобы ответить на это, необходимо знать количественную величину кинетики растворения кальцита.

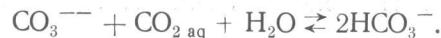
ПРОЦЕСС РАСТВОРЕНИЯ КАЛЬЦИТА

Растворение кальцита проходит через следующие стадии:

1. Диссоциация кальцита на поверхности раздела твердой и жидкой фаз на карбонат-ион и ион кальция:



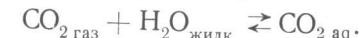
2. Реакция между карбонат-ионом и растворенной CO_2 с образованием бикарбонат-ионов:



Эта реакция является результатом трех отдельных процессов:



3. Если раствор находится в контакте с газовой фазой, содержащей CO_2 , имеется добавочная реакция



4. Перенос различных ионов и соединений в растворе путем диффузии и движения жидкости, что выравнивает градиенты концентраций.

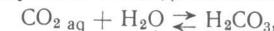
Наибольшая скорость растворения будет в том случае, если реакции 1–3 проходят, по существу, мгновенно, так что общая скорость определяется лишь скоростью переноса. В породах ниже зеркала грунтовых вод раствор в общем не находится в равновесии с газовой фазой, так что реакция стадии 3 не будет иметь места.

НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ

В литературе уже сообщалось о многочисленных экспериментальных работах, посвященных изучению скорости растворения. Обзор этих работ недавно опубликовали Граф и Ламар (Graf, Lamar, 1955). Их эксперименты заключались в измерении веса растворенного кальцита на единицу площади при данных условиях. Чтобы предугадать скорость растворения при любых условиях, необходимо знать процессы, определяющие скорость. Без таких данных полученные результаты применимы лишь в условиях эксперимента.

Сначала мы посмотрим, проходит ли стадия 1, т. е. диссоциация кальцита на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, достаточно медленно, чтобы влиять на скорость всего процесса. Если этот процесс медленный, то при введении чистого растворителя со все возрастающей скоростью растворения кальцита должна достичь предельного значения, определяемого лишь скоростью диссоциации. Если же скорость растворения не ограничивается скоростью диссоциации на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, то скорость растворения должна возрастать постепенно, по мере того как чистый растворитель вводится с возрастающей скоростью.

¹ Более логична следующая последовательность реакций:



— Прим. ред.

Гортиков и Пантелейева (1937) измерили скорость растворения кристаллов кальцита, вращающихся с большой скоростью, в кислотах. Полученные ими данные указывают (за исключением их опытов с угольной кислотой), что при возрастающей скорости вращения кристалла скорость растворения увеличивается линейно. Для кальцита в воде, содержащей CO_2 (система, интересная в геологическом отношении), скорость, по-видимому, приближается асимптотически к значению, несколько меньшему величины $10^{-6} \text{ г}/\text{см}^3 \cdot \text{сек}$. Авторы объясняют этот предел низкой скоростью взаимодействия двуокиси углерода с водой.

Интерпретация опубликованных результатов позволяет существование предела скорости растворения приписать действию стадии 1, или 2, или, возможно, 3. Чтобы лучше исследовать кинетику стадии 1 (диссоциация кальцита на поверхности раздела твердой и жидкой фаз), был выполнен следующий эксперимент.

Отдельный кристалл исландского шпата был установлен на предметном стекле с плоскостью спайности, параллельной поверхности стекла. Предметное стекло было пришлифовано так, что верхняя поверхность стекла и кристалла были на одном уровне. Струя воды, насыщенная CO_2 , при давлении 1 атм направлялась на кристалл в течение определенного времени. При изменении гидростатического давления и диаметра трубы, из которой направлялась струя, изменялась скорость потока жидкости, падающей на поверхность кристалла. Вычисление скорости потока производилось при вертикальном направлении струи и измерении высоты, с которой она падала на кристалл.

Через соответствующее время предметное стекло удалялось из-под струи и высушивалось и под микроскопом определялась максимальная величина полученного углубления, образовавшегося на кристалле под струей воды. На фиг. 1 показана схема этого опыта. Через несколько часов образовывалось углубление глубиной около 100 мк. С помощью микрометронного фокусирующего устройства микроскопа глубину можно измерить с точностью до нескольких микронов. Чтобы получить скорость растворения в центре струи в граммах на квадратный сантиметр за секунду, эту максимальную глубину следует умножить на плотность кальцита и разделить на время, в течение которого действовала струя. На фиг. 2 показана зависимость скорости растворения от приблизительной скорости струи. По-видимому, скорость растворения увеличивается линейно с увеличением скорости течения струи; полученное при этом значение максимальное значение выше аналогичного значения, полученного Гортиковым и Пантелейевой. Таким образом, из эксперимента видно, что скорость растворения кальцита даже при той высокой скорости течения струи, которая применена в данном случае (выше 3,7 м/сек), не ограничивается

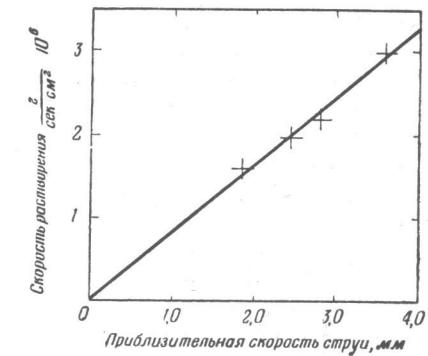
скоростью диссоциации на поверхности раздела твердой и жидкой фаз (стадия 1). Этот вывод сделан на основании того, что ско-



Фиг. 1. Растворение кальцита.

рость растворения увеличивается равномерно с увеличением скорости течения струи и, следовательно, с увеличением той скорости, с которой чистый растворитель поступает на поверхность кристалла. Поставленная задача не требует более детального изучения действия струи.

То, что скорость растворения не ограничивается скоростью диссоциации на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, подтверждается также конической формой образовавшегося углубления, которое показывает, что скорость растворения максимальна в центре струи, где скорость ее течения самая высокая и растворитель наиболее свежий. Предварительные опыты с доломитом показали значительно более низкую скорость растворения, причем и образованное углубление оказалось весьма неглубоким. Это говорит за то, что при таких скоростях струи скорость диссоциации на поверхности кристалла доломита может ограничивать и скорость растворения.



Фиг. 2. Скорость растворения кальцита в струе угольной кислоты.

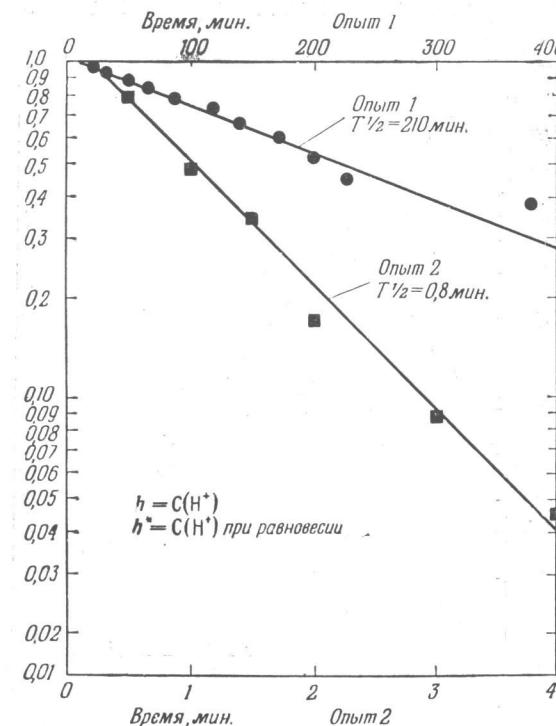
Чтобы проверить, что здесь имеет место растворение, а не процесс механической эрозии, эксперимент был повторен, но угольная кислота была заменена дистиллированной водой. В этом случае при той же скорости течения струи скорость растворения уменьшилась в 20 раз. Если скорость растворения была бы ограничена диффузией, а не скоростью диссоциации, можно было бы, конечно, ожидать, что скорость удаления материала пропорциональна растворимости. Это, по-видимому, на самом деле и происходит, так как уменьшение скорости растворения соответствует уменьшению растворимости. Если бы этот процесс был механической эрозией, то скорость удаления была бы независима от химического состава раствора и зависела бы только от скорости потока.

Установив, что стадия 1, т. е. диссоциация кальцита на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, не ограничивает скорости растворения, следует решить вопрос о скорости химических реакций (стадии 2 и 3). Е. П. Штернина и Е. В. Фролова (1952) провели следующий эксперимент. Они поместили 10 г кристаллов кальцита размером около 0,5 мм в 200 мл дистиллированной воды и пропустили через нее, перемешивая, CO_2 . Приблизительно через месяц раствор стал однопроцентным. Авторы опыта приписали низкую скорость растворения медленному переходу карбоната в бикарбонат.

В этом эксперименте включены стадии 2 и 3. Когда кальцит растворяется, карбонат-ион взаимодействует с растворенной CO_2 и образуется бикарбонат. В этом случае концентрация растворенной CO_2 должна повышаться вследствие дальнейшего растворения CO_2 -газа. С целью определения скорости этого последнего процесса нами проведен следующий эксперимент.

500 см³ дистиллированной воды мы поместили в 1-литровом стакане в термостат, в котором поддерживалась температура $35,85 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Углекислый газ, предварительно проходящий через воду в термостате, пропускался через раствор в стакане, для чего использовался стеклянный фильтр для рассеяния газа. Концентрация угольной кислоты фиксировалась через равные промежутки времени путем определения pH раствора. Было сделано два определения. В первом случае CO_2 пропускалась очень медленно (около 1 см³ в мин.), во втором — скорость струи была увеличена до 150 см³ в мин. Никакого дополнительного перемешивания, кроме перемешивания, обусловленного бульканьем газа, не было. Так как концентрация водородного иона (h) пропорциональна корню квадратному из концентрации угольной кислоты, то для скорости растворения, ограниченной диффузией, $\lg(1 - h^2/h^{*2})$ по отношению ко времени должен дать прямую линию, где h^* — концентрация ионов водорода при равновесии. Фиг. 3 представляет собой диаграмму этих двух экспериментов.

В первом опыте время, за которое была достигнута половинная величина насыщения, равнялось 210 мин. во втором опыте вследствие эффективного перемешивания раствора в результате интенсивного бульканья газа и большой площади поверхности

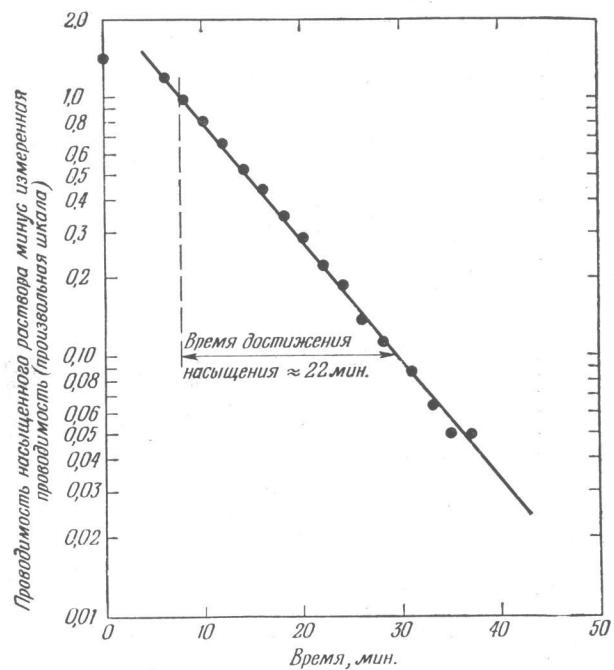


Фиг. 3. Скорость растворения CO_2 в воде.

раздела газовой и жидкой фаз оно уменьшилось до 0,8 мин. Эксперименты показали, что если CO_2 пропускать через воду медленно, то из-за малой скорости диффузии требуется длительное время для достижения равновесия; однако, если опыт сопровождать перемешиванием, равновесие достигается очень быстро.

После того как было показано, что скорость растворения в воде не столь медленна, чтобы она могла влиять на скорость процесса в целом, был повторен эксперимент Штерниной и Фроловой в условиях быстрого перемешивания. Спектрально чистый кальцит весом 10 г в виде тонкого порошка добавлялся к 1 л дистиллированной воды, через которую энергично пропускалась

CO_2 . Раствор интенсивно перемешивался. Этот эксперимент проводился при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Концентрация раствора определялась по проводимости его в электролитической ячейке. Так как проводимость обусловлена ионами кальция и бикарбоната, она прямо пропорциональна количеству кальция в растворе.



Фиг. 4. Скорость растворения кальцита в воде, насыщенной CO_2 при 1 атм и $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Зависимость логарифма разности проводимости насыщенного раствора и проводимости данного раствора от времени должна быть прямолинейной, причем по наклону прямой линии можно определить скорость достижения равновесия. Величина проводимости насыщенного раствора в наших опытах соответствовала изменениям Бакстрема (Baeckstroem, 1921). На фиг. 4 представлена диаграмма экспериментальных данных, на которой видно, что 90% насыщения раствора было получено через 22 мин. (сравнить с 15 днями в эксперименте Штерниной и Фроловой).

Столь большая скорость может быть объяснена более быстрым перемешиванием, более быстрым пропусканием газа и большей площадью поверхности раздела твердой и жидкой фаз (вследствие меньшего размера частиц). Показав, что скорость растворения

велика, когда имеются условия для быстрого переноса растворенного вещества в растворе, мы можем заключить, что ни химические реакции (стадии 2 и 3), ни скорость диссоциации твердого вещества (стадия 1) не ограничивают скорости растворения. Поэтому мы считаем, что скорость растворения кальцита зависит только от скорости переноса растворенного вещества в растворе благодаря градиенту концентрации (стадия 4).

СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ В КАПИЛЛАРЯХ И ТРЕЩИНАХ

Теперь мы теоретически вычислим скорость, с которой раствор, двигаясь в капилляре или трещине и полностью заполняя их, становится насыщенным. В этом случае газовая фаза отсутствует, и поэтому стадия 3, растворение CO_2 -газа, не имеет места. Чтобы насытить раствор в любой поступающей жидкости, должно быть растворено определенное количество CaCO_3 . Хотя диффузия CaCO_3 в растворе вызывается диффузией ионов кальция и смеси различных видов карбонатных ионов, мы можем рассматривать это явление как однокомпонентную диффузию и использовать при этом соответствующую константу диффузии. Такой подход оправдывается до тех пор, пока поступление в раствор CO_2 обусловлено лишь растворением кальцита. Затем мы допускаем, что растворимость не зависит от координат времени и пространства. Таким образом, эта теория действительна только для случая, когда насыщение достигается на расстоянии более коротком, чем расстояние, на котором растворимость заметно изменяется.

Рассмотрим элемент объема $A dx$ в жидкости. Пусть раствор течет в положительном направлении x со скоростью v_x . Концентрация растворенного вещества на поверхности жидкости в момент ее поступления и вытекания будет соответственно равной C и $C + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dx$ единиц массы на единицу объема. Полное изменение массы растворенного вещества M в часть объема $A dx$ в единицу времени будет равным его количеству в поступающей струе минус количество в вытекающей струе:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = v_x A \left[C - \left(C + \frac{\partial C}{\partial x} dx \right) \right] = -v_x A dx \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (1)$$

В то же время будет происходить перенос растворенного вещества, обусловленный диффузией, в направлении, противоположном градиенту концентрации. Величина потока растворенного вещества будет равной произведению градиента концентрации и константы диффузии. Общее изменение массы растворенного вещества в элементе объема в единицу времени, обусловленное диффузией, будет, таким образом, следующим:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = -DA \left[\frac{\partial C}{\partial x} - \left(\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx \right) \right] = DAdx \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Чистое изменение концентрации, которое представляет собой изменение массы в единице объема, обусловленное течением жидкости и диффузией в направлении x , дается уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (3)$$

Когда в уравнение добавляются величины, характеризующие перенос в направлениях y и z , чистое изменение концентрации превращается в следующее равенство (в векторной записи):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \vec{V} \nabla C. \quad (4)$$

Следует отметить, что это уравнение подобно уравнению течения жидкости и переноса тепла путем проводимости. В этом случае мы имеем

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho s} \nabla^2 T - \vec{V} \nabla T, \quad (5)$$

где T —температура, k —термическая проводимость, ρ —плотность жидкости и s —ее удельная теплоемкость.

В устойчивом состоянии концентрация в любой точке в пространстве не будет изменяться во времени, что выражается следующим дифференциальным уравнением:

$$D \nabla^2 C - \vec{V} \nabla C = 0. \quad (6)$$

Границное условие: раствор на поверхности раздела твердой и жидкок фаз насыщен. Чтобы упростить граничные условия и сблизить проблему, мы введем переменную величину C' , которая характеризует частичную разность степени насыщения:

$$C' = 1 - C/C_s, \quad (7)$$

где C_s —концентрация при насыщении. Подставляя $C = (1 - C') C_s$ в уравнение (6) (с допущением, что растворимость C_s не зависит от координат пространства и времени), мы получаем

$$-C_s D \nabla^2 C' + C_s \vec{V} \nabla C' = 0, \quad (8)$$

что эквивалентно уравнению (6) с членом C' вместо C . Если раствор, соприкасающийся с твердой фазой, всегда насыщен, граничными условиями на стенах пор является C' , равное нулю, а когда раствор входит в растворимое вещество, то равное единице. При этих условиях мы определим C' как функцию координат пространства для случая ламинарного потока в бесконечном капилляре и в бесконечной трещине, ограниченной двумя параллельными плоскостями.

ПРЯМОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЙ КАПИЛЛЯР

Рассмотрим прямой цилиндрический капилляр, в котором вода движется ламинарно в положительном направлении z . В цилиндрических координатах скорость потока $v(r)$ (Lamb, 1945, стр. 585) дается уравнением

$$v = -\frac{a^2 - r^2}{4\mu} \left(\frac{dp}{dz} + \rho X \right), \quad (9)$$

где a —радиус капилляра, μ и ρ —вязкость и плотность жидкости, dp/dz —градиент давления, X —компонент веса в направлении капилляра. Скорость потока удобно выразить через среднюю скорость \bar{v} , которая получается от деления величины объема потока в единицу времени на величину площади поперечного сечения капилляра. Получаем

$$\bar{v} = -\frac{a^2}{8\mu} \left(\frac{dp}{dz} + \rho X \right); \quad (10)$$

тогда

$$v(r) = 2\bar{v}[1 - (r/a)^2]. \quad (11)$$

Так как v лежит в положительном направлении z , дифференциальное уравнение в цилиндрических координатах будет следующим:

$$D \left(\frac{\partial^2 C'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C'}{\partial r} + \frac{\partial^2 C'}{\partial z^2} \right) = 2\bar{v} [1 - (r/a)^2] \frac{\partial C'}{\partial z}. \quad (12)$$

Капилляр протягивается от минус до плюс бесконечности. Для отрицательного направления z концентрация растворенного вещества равна нулю, а для положительного направления z концентрация на стенке ($r=a$) равна концентрации насыщенного раствора. Выраженные через C' , граничные условия будут равны:

$$\begin{aligned} C' &= 1, & z < 0, \\ C' &= 0, & z > 0. \quad r = a. \end{aligned}$$

Рассмотренная проблема идентична проблеме переноса тепла от трубы к воде, протекающей по этой трубке. Решение этой проблемы было получено для двух крайних случаев: 1) диффузионный поток в направлении z является медленным по сравнению со скоростью потока; 2) скорость потока является медленной по сравнению с диффузионным переносом. Первый случай соответствует допущению, согласно которому член $\partial^2 C'/\partial z^2$ в уравнении (12) может не приниматься во внимание. Решение этого первого случая принадлежит Нуссельту (Nusselt, 1910) и повтор-

рено Григулем (Grigull, 1955) и Гольдштейном (Goldstein, 1938). В выражении бесконечного ряда разложенных экспоненциалов C' дается уравнением

$$C' = \sum_{i=0}^{\infty} A_i (\exp -b_i Dz/\bar{v}a^2) R_i(r/a),$$

$$R_i = 1 - b_i r^2/2a^2 + (r^4/4a^4)(b_i^2/4 + b_i/2) \dots \quad (13)$$

Первые три численных значения коэффициентов следующие:

$$A_0 = +1,477, \quad A_1 = -0,810, \quad A_3 = +0,385$$

и

$$b_0 = 3,657, \quad b_1 = 22,3, \quad b_2 = 53,0.$$

Ряд сходится очень быстро, по мере того как z возрастает вследствие быстрого увеличения в экспоненте коэффициента b_i .

Важным параметром является средняя концентрация раствора, текущего через трубку. Чтобы получить величину этой концентрации, мы интегрируем концентрацию, умноженную на скорость потока в поперечном сечении капилляра, и, деля эту величину на объем вытекающего потока, получаем среднюю концентрацию \bar{C}' :

$$\bar{C}' = \sum_{i=0}^{\infty} B_i \exp(-b_i Dz/\bar{v}a^2), \quad (14)$$

где

$$B_0 = 0,819, \quad B_1 = 0,0976, \quad B_2 = 0,0190.$$

Решение уравнения (12) во втором предельном случае, когда не принимается во внимание скорость потока ($\bar{v} = 0$), принадлежит Карслу и Егеру (Carslaw, Jaeger, 1947, стр. 192), которые нашли решение в виде разложения по функциям Бесселя:

$$C' = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2J_0(ra_n/a)}{a_n J_1(a_n)} \exp(-a_n z/a), \quad (15)$$

где a_n — n -й положительный корень функции J_0 . Усреднение C' по вытекающему потоку дает

$$\bar{C}' = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp(-a_n z/a), \quad (16)$$

где

$$C_n = 2(2/a_n)^4.$$

Численные значения следующие:

$$C_1 = 0,957, \quad C_2 = 0,034, \quad C_3 = 0,006,$$

$$a_1 = 2,40, \quad a_2 = 5,52, \quad a_3 = 8,65.$$

Был определен первый член разложения общего решения дифференциального уравнения (12), и после усреднения по вытекающему потоку получили

$$\bar{C}' \approx 0,67 \exp - \left[\sqrt{(\bar{v}/D)^2 + (2/a)^2} - \bar{v}/D \right] z. \quad (17)$$

Важным параметром является отношение $\bar{v}a/2D$. Пока оно больше единицы, уравнение (17) принимает вид уравнения (14) для больших скоростей потока. Когда оно меньше единицы, большую роль играет диффузный перенос и становится верным уравнение (16).

ТРЕЩИНА С ПЛОСКО-ПАРАЛЛЕЛЬНЫМИ СТЕНКАМИ

Рассмотрим две плоскости, которые параллельны и находятся на расстоянии $d/2$ выше и ниже плоскости xy . Вода движется ламинарно в положительном направлении z . Скорость потока $v(x)$ равна (Lamb, 1945, стр. 581).

$$v(x) = \frac{1}{2\mu} \left(x + \frac{d}{2} \right) \left(x - \frac{d}{2} \right) \left(\frac{dp}{dz} + \rho X \right), \quad (18)$$

где d — ширина трещины, а другие обозначения имеют те же значения, что и в уравнении (9). Средняя скорость потока

$$\bar{v} = -\frac{d^2}{12\mu} \left(\frac{dp}{dz} + \rho X \right); \quad (19)$$

подставляя в выражение \bar{v} значение $v(x)$, получим

$$\bar{v} = \frac{3}{2} \bar{v} [1 - (2x/d)^2]. \quad (20)$$

Так как поток течет в положительном направлении z , дифференциальное уравнение в координатах Картезиана следующее:

$$D \left(\frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C'}{\partial z^2} \right) = \frac{3}{2} \bar{v} [1 - (2x/d)^2] \frac{\partial C'}{\partial z}. \quad (21)$$

Границные условия

$$C' = 1, \quad z < 0,$$

$$C' = 0, \quad z > 0, \quad x = \pm d/2.$$

В особом случае, при котором диффузный перенос в направлении z незначителен по сравнению с переносом потоком жидкости, член $\partial^2 C'/\partial z^2$ можно не принимать во внимание. Используя

метод, подобный методу, примененному Нуссельтом, мы получаем следующее решение:

$$C' = \sum_{i=0}^{\infty} E_i [\exp - (e_i Dz / \bar{v} d^2)] X_i (x/d) \quad (22)$$

при

$$X_i = 1 - 0,333 e_i (x/d)^2 + [0,0278 e_i^2 + 0,222 e_i] (x/d)^4 - \dots$$

Численные значения для первых двух членов приблизительно следующие:

$$e_0 = 7,5, \quad e_1 = 80,$$

и

$$E_0 = +1,1, \quad E_1 = -0,1.$$

Снова усредняя по концентрации вытекающего потока, мы получаем

$$\bar{C}' = \sum_{i=0}^{\infty} F_i \exp - (e_i Dz / \bar{v} d^2), \quad (23)$$

где первые два коэффициента

$$F_0 = +0,98 \quad \text{и} \quad F_1 = -0,07.$$

Если скорость потока мала, т. е. $\bar{v}d/D \ll 1$, C' будет приближаться к нулю очень быстро и тогда раствор не сможет проникнуть в трещину на расстояние, значительно превышающее ширину, прежде чем он станет насыщенным.

СУММИРОВАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обобщении полученных результатов полезно сравнить расстояния, на которых раствор достигает 90% насыщения. Выбор 90% удобен, так как на этом расстоянии имеет значение только первый член при разложении C' . Расстояние, требуемое для достижения 99% насыщения, будет приблизительно в два раза больше расстояния, необходимого для достижения 90%. В табл. 1 дано суммированное значение l для различных случаев.

Эти теоретические результаты не зависят от растворимости материала. Они основаны на следующих допущениях:

1. Скорость растворения зависит только от скорости диффузии растворенного вещества, проходящей от поверхности раздела твердой и жидкой фаз в поток жидкости.

2. Жидкость в капилляре и трещине движется ламинарно.

3. Растворимость не зависит от координат пространства и времени.

Таблица 1

Расстояние, которое должна пройти жидкость, чтобы достичь 90% насыщения

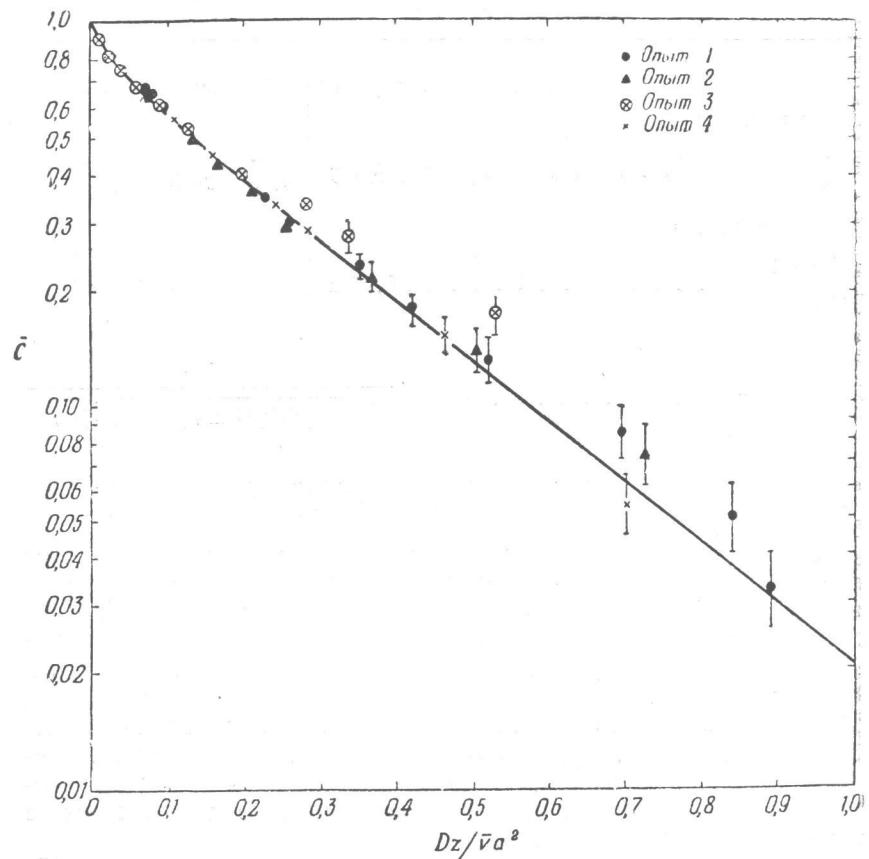
Расстояние, l	
Капилляр (радиус a)	Трещина (ширина d)
Быстрый поток $\bar{v}a/D \gg 1$	$0,572 \bar{v}a^2/D$
$\bar{v}d/D \gg 1$	$0,301 \bar{v}d^2/D$
Только диффузия	
$\bar{v}a/D \ll 1$	$0,96 a$
$\bar{v}d/D \ll 1$	$\approx d$
Общий случай	$\frac{1,9}{\sqrt{(0,6\bar{v}/D)^2 + (2/a)^2 - 6\bar{v}/D}}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ НАСЫЩЕНИЯ В КАЛЬЦИТОВОМ БЛОКЕ

Скорость насыщения была рассмотрена теоретически для двух геометрических форм пустот: круглого капилляра и плоско-параллельной трещины. Проверить теорию экспериментально для отдельной формы трудно, и, кроме того, с геологической точки зрения нас интересует больше скорость насыщения в поровой среде, чем в пустотах идеализированной геометрической формы. По этим соображениям скорость насыщения определялась в массе обломков кальцита, разбитого по спайности. Когда данные, найденные экспериментально, соответствуют теоретическому выражению для капилляра, можно получить «радиус эквивалентного капилляра» для этого блока.

Эксперимент заключался в пропускании воды, насыщенной CO_2 , при давлении в 1 атм, сквозь равноразмерные обломки кальцита, разбитого по спайности. Кристаллы кальцита были помещены в трубку диаметром 21 мм (пирекс ID), закрытую грубым стеклянным фильтром. Длина блока кристаллов была около 20 см. Раствор угольной кислоты постоянной концентрации (что проверялось кондуктометрически) протекал через блок кальцита в терmostate при температуре $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Проводимость вытекающего раствора определялась путем пропускания его через электролитическую ячейку; величина скорости потока была получена путем измерения времени накопления определенного объема жидкости.

Скорость потока изменялась до тех пор, пока дальнейшее уменьшение ее не вызывало изменения проводимости вытекающего раствора. Из значений этой проводимости и значений эквивалентной проводимости, взятых у Бакстрема (Baeckstroem, 1921), рассчитывалась



Фиг. 5. Относительная разница от насыщения угольной кислоты, текущей через блок кальцита.

концентрация ионов кальция в вытекающем растворе; по значению предельной проводимости при низких скоростях потока была вычислена величина концентрации насыщенного раствора.

Безразмерным параметром в уравнении насыщения (14) является член $Dz/\bar{v}a^2$, где D — константа диффузии порядка $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$, z — длина капилляра радиуса a , \bar{v} — средняя скорость потока в капилляре. Чтобы найти радиус эквивалентного

капилляра, следует принять z за длину блока кристаллов, а \bar{v} за среднюю скорость потока в свободной части блока. Величину мы получим, если объем раствора, вытекающий из блока в единицу времени, разделим на площадь поперечного его сечения и умножим на пористость. Посредством этих значений для D , z и \bar{v} определялось значение, наиболее близкое к теоретической кривой, путем нанесения на график средней частичной разности насыщения \bar{C}' по отношению к величине $1/\bar{v}$. Используя найденное таким образом значение a , мы представили данные для четырех экспериментов вместе с теоретической кривой как функцию безразмерного параметра $Dz/\bar{v}a^2$ (фиг. 5). Ошибка в определении значения концентрации насыщения равна 1%. В табл. 2 суммированы результаты.

Таблица 2

Экспериментальные результаты

№ экспериментов	1		3 и 4	
	1	2	3	4
Размер отверстий, меш	18—20		7—10	
Пределы, мм	1,00—0,84		2,83—2,00	
Пористость	0,47	0,50	0,42	
$D/a^2(\text{сек}^{-1} \cdot 10^3)$	2,4	1,8	0,64	
$a(\text{м.м}) [D = 2 \cdot 10^{-5} (\text{см}^2/\text{сек})]$	0,91	1,05	1,75	
$a/\text{средний размер отверстий}$	0,99	1,14	0,73	

Найденный радиус эквивалентного капилляра приблизительно равен среднему размеру пор фильтра. Теоретическое определение a для геометрической формы пустот в блоке не проводилось, но предполагается, что величина a — порядка размера свободного пространства между зернами, который при этой пористости (около 50%) будет приблизительно равен размеру зерен. На основании такого предположения можно заключить, что полученные нами результаты находятся в хорошем согласии с теорией.

При аналогичном эксперименте с доломитом насыщение достигается лишь при весьма медленной скорости потока. Это указывает на то, что скорость растворения доломита ограничена не диффузией вещества, а иными процессами. Различие кинетики растворения кальцита и доломита является основой обычного метода опознавания этих минералов по поведению их в кислоте.

ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КАЛЬЦИТА К ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ПРОБЛЕМАМ

В одной из своих статей Кей (Kaye, 1957) исследовал действие движения растворителя на растворение известняка. Он нашел, что в то время, как скорость растворения известняка увеличивается, скорость движения растворителя по поверхности известняка возрастает. Это соответствует допущению, согласно которому скорость растворения кальцита ограничена лишь скоростью удаления растворенного вещества с поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Как только раствор становится насыщенным, никакого дальнейшего растворения происходить не может независимо от скорости движения растворителя. В геологических примерах, рассмотренных Кеем (карстовый известняк и известняк с морского побережья), раствор может стать ненасыщенным вследствие изменений температур и растворения дополнительной CO_2 из атмосферы.

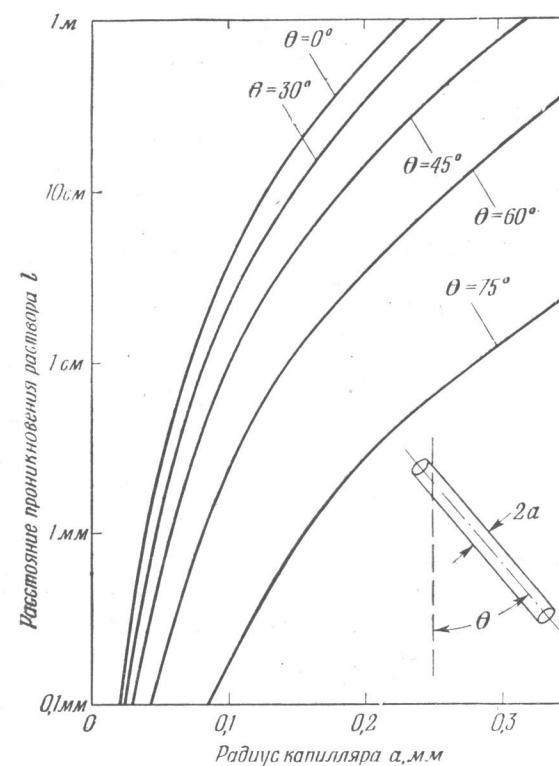
В этом исследовании мы прежде всего касались вопросов, насколько быстро раствор в пористых или трещиноватых породах становится насыщенным. В общем случае в породе раствор будет заполнять целиком поровое пространство, так что обмен CO_2 с атмосферой будет невозможен. Если мы также допустим, что порода находится при постоянной температуре, то растворимость не может изменяться и растворение породы прекратится, как только раствор станет насыщенным. Таким образом, изменение структуры пор породы ограничится расстоянием, эквивалентным в несколько раз увеличенному расстоянию l проникновения раствора (l —расстояние, на котором раствор насыщается до 90%). Следовательно, проблема сводится к определению расстояния l проникновения раствора в геологических условиях. Чтобы получить представление о верхнем пределе этого расстояния, мы примем, что вода течет свободно по капилляру под действием только силы тяжести. В таком свободном потоке изменение потенциальной энергии равно работе, проделанной по преодолению сил вязкости, а градиент давления равен нулю.

В случае капилляра, находящегося под углом θ к вертикали, из уравнения (10) мы находим, что средняя скорость потока

$$\bar{v} = -\frac{a^2}{8} \rho g \cos \theta, \quad (24)$$

где g —ускорение силы тяжести. Для воды (вязкость 10^{-2} в единицах CGS, плотность $1 \text{ г}/\text{см}^3$ и $g=980 \text{ см}/\text{сек}^2$) получена скорость, равная $1,2 \cdot 10^4 a^2 \cos \theta \text{ см}/\text{сек}$. Так как расстояние проникновения жидкости равно $0,572 v a^2 / D$ (табл. 1), мы находим (для константы диффузии $2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$), что расстояние проникновения для воды, двигающейся вниз по капилляру под действием

силы тяжести, составляет около $3,4 \cdot 10^3 a^4 \cos \theta \text{ см}$. Чтобы получить расстояние проникновения раствора объемом 1 см^3 , радиус капилляра должен быть равен $0,73 \cdot 10^{-2} \text{ см}/\cos \theta$. Фиг. 6 представляет собой диаграмму зависимости этого расстояния от



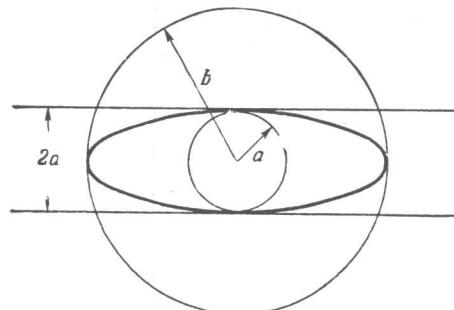
Фиг. 6. Расстояние проникновения раствора для капилляров.

радиуса капилляра для различных углов наклона. Для вертикального капилляра практически нет проникновения при радиусе капилляра $0,02 \text{ мм}$, тогда как капилляр радиусом $0,25 \text{ мм}$ позволяет раствору проникнуть на расстояние около 1 м . Когда радиус капилляра увеличивается до 1 мм , начинается турбулентное движение жидкости.

В случае воды, текущей вниз по трещине, мы по аналогии находим, что расстояние проникновения $l = 1,2 \cdot 10^8 d^4 \cos \theta \text{ см}$. Чтобы получить проникновение на расстояние 1 см , ширина трещины должна быть равной $0,95 \cdot 10^7 \text{ см}/\cos \theta$. Поэтому трещина

будет эквивалентна капилляру, радиус которого составляет $0,73 : 0,95 = 0,82$ от ширины трещины.

Реальные поры, конечно, не будут иметь ту простую форму, которая здесь рассматривалась. Если же мы хотим рассмотреть поровое отверстие, поперечное сечение которого показано на фиг. 7, то следует рассмотреть следующие случаи: сечение имеет форму вписанного или описанного круга, указанных на фигуре. В первом случае могут быть получены заниженные значения, а в двух других—занесенные. Таким образом, истинный радиус



Фиг. 7. Поперечное сечение капилляра.

на милю и меньше. Следовательно, для отверстия того же размера расстояние проникновения раствора уменьшится в 500 раз по сравнению с расстоянием, которое было бы для вертикального капилляра выше зеркала грунтовых вод. Чтобы получить расстояние проникновения, равное 1 см, радиус капилляра должен быть равен 0,35 мм. Столь большие капилляры редки, и поэтому мы можем принять, что при нормальных условиях ниже зеркала грунтовых вод вода, наполняющая поровое пространство в породе, всегда насыщена относительно породы.

Когда растворимость кальцита меняется вследствие градиентов температуры и давления, изменяется и структура пор, так как состав раствора регулируется меняющейся растворимостью. Если эти изменения малы для каких-либо скоростей потока и размера пор, состав раствора никогда не будет заметно отличаться от состава насыщенного раствора. Если же раствор попадает в новые химические условия из-за изменения своего минералогического состава, то расстояние, требуемое для того, чтобы раствор приспособился к новым условиям, также заметно изменится. Эти аргументы верны для всех минералов, скорость растворения которых определяется только скоростью диффузии растворенного вещества от поверхности раздела твердой и жидкой фаз.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит доктора Дж. Т. Смита за многочисленные советы и докторов Р. Л. Чука и И. Стрика за помощь при математической обработке данных.

ЛИТЕРАТУРА

- Baekstroem H. L. J., 1921. Ueber die Affinität der Aragonit-Calcit-Umwandlung, *Zeitschr. Physik. Chemie*, 97, 179.
 Carslaw H. S., Jaeger J. C., 1947. Conduction of heat in solids, 192, Oxford, Clarendon Press.
 Goldstein S. (ed.), 1938. Modern developments in fluid dynamics, 2, 616—622, Oxford, Clarendon Press.
 Гортиков В. М., Пантелеева Л. И., 1937. Кинетика растворения карбоната кальция, *ЖХХ*, 7, 56—64.
 Graf D. L., Lamarr J. E., 1955. Properties of calcium and magnesium carbonates and their bearing on some uses of carbonate rocks, *Econ. Geology, Fiftieth Anniversary Volume*, 639—713.
 Grigull U., Groebner, 1955. Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, 179—185, Berlin, Springer Verlag.
 Кауэ С. А., 1957. The effect of solvent motion on limestone solution, *J. Geol.*, 65, 35—46.
 Lamb H., 1945. Hydrodynamics, 581—586, 6th ed., New York, Dover Publications.
 Nusselt W., 1910. Die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl von der Rohrlänge, *Zeitschr. Ver. Deutscher Ingenieure*, 54, 1154.
 Штернина Е. Б., Фролова Е. В., 1952. Растворимость кальцита в присутствии CO_2 и NaCl , *Изв. секции физ.-хим. анализа, общей и неорг. химии АН СССР*, 21, 271—287.

ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ

СВЯЗЬ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА С РН И ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ¹

Н. К. ХЮБЕР И Р. М. ГАРРЕЛС

Краткое содержание

В настоящей статье приводятся результаты серии экспериментов, проведенных для проверки правильности теоретических соотношений некоторых минералов железа. Построены равновесные диаграммы, показывающие поля устойчивости гематита, сидерита и пирита как функции pH и окислительного потенциала для различных низкотемпературных условий, подобных условиям в морской воде и в других относительно разбавленных растворах солей. Эксперименты показывают, что гидроокись железа (окись железа) приходит в равновесие со средой, из которой она осаждается, через несколько часов, а карбонат двухвалентного железа через несколько недель, хотя реакция и в этом случае идет достаточно быстро; в процессе изменения окислительных условий на восстановительные сульфид двухвалентного железа за период в несколько недель в определенных количествах в неорганической системе не образуется. Гидрат закиси железа легко осаждается из лишенных кислорода растворов; на воздухе он очень быстро окисляется до гидроокиси. Теоретические и экспериментальные химические соотношения этих соединений, по-видимому, приложимы к природным условиям; наблюдаемые ассоциации минералов железа достаточно хорошо интерпретируются в пределах этой схемы. В настоящей работе показано, что железо, если оно вообще переносится в растворе к месту отложения, переносится в слабокислых водах и что недостаток аэрации этих вод дополнительно увеличивает растворимость железа. Кроме того, сделан еще один вывод: накопление тонких слоев пород с высоким содержанием железа требует «ловушки» (trap) на пути между источником железа и областью отложения, если сопутствующий железу кластический материал должен быть удален из богатых железом вод.

ВВЕДЕНИЕ

В проблеме происхождения осадочных железорудных формаций некоторые аспекты все еще представляются неясными. Речь идет прежде всего об особенностях территории, откуда железо выносится; об условиях выветривания, при которых железо освобождается; о формах переноса железа (истинные растворы, или коллоидаль-

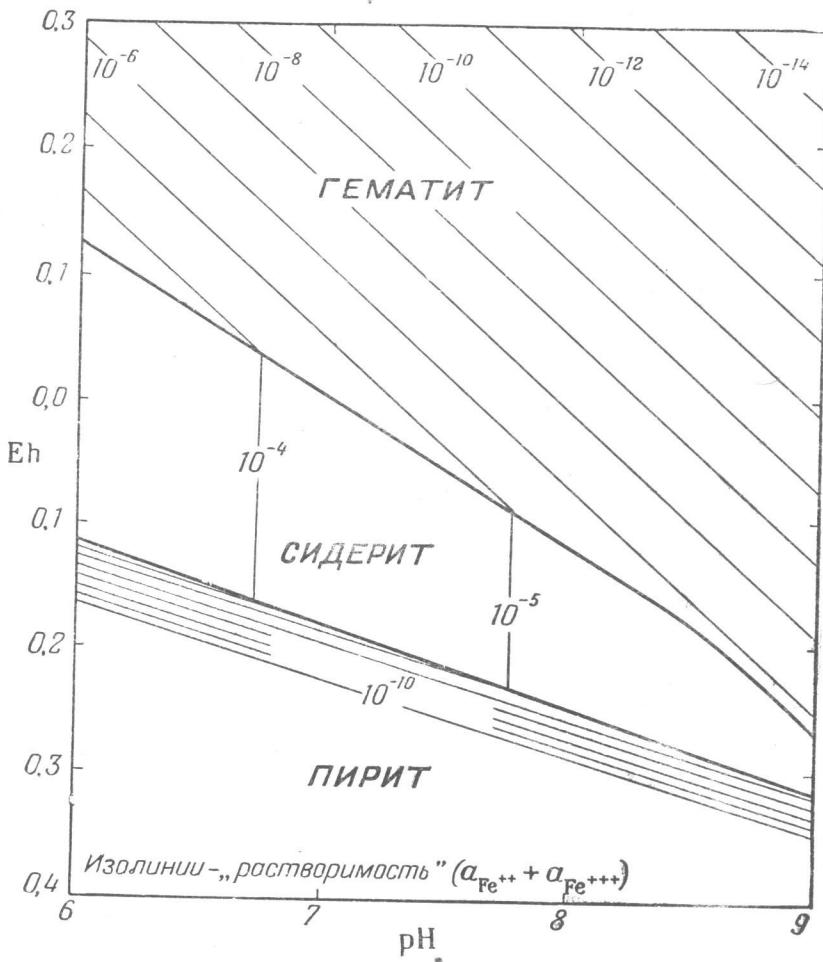
¹ N. K. Huber, R. M. Garrels, Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation, *Econ. Geol.*, 48, No. 5 (1953).

ные суспензии); о механизме отделения железа от сопутствующего материала в процессе переноса; о факторах, определяющих минеральные виды, в которые связывается железо и, наконец, об ассоциации их с различными минералами, не содержащими железа.

Геологические условия образования гематитовых отложений типа Клинтон были превосходно изучены [особенно Оллингом (Alling, 1947)]. Эти отложения образовались в сериях мелких, постоянно подвергавшихся аэрации бассейнов. Опираясь на выводы Оллинга относительно условий образования отложений Клинтон, Кастаньо и Гаррелс (Castano, Garrels, 1950) теоретически и экспериментально рассмотрели проблему переноса и отложения железа, допустив, что железо переносится в истинных растворах. Теоретически они доказали, что в окислительных водах достаточно для образования больших месторождений количество железа могло переноситься в слабокислых речных водах и что оно могло осаждаться в виде окиси, когда эти речные воды смешивались с типичными морскими, находясь в равновесии с карбонатом кальция. Эксперименты, в которых вместо речной воды употребляется разбавленный раствор хлористого железа, а морская вода заменялась раствором солей, содержащим избыток твердого карбоната кальция, показали, что теоретические представления, основанные на равновесных химических соотношениях, можно осуществить в лаборатории. Так как в экспериментальной системе равновесие было достигнуто даже несмотря на то, что эксперименты длились всего несколько часов или дней, следует считать доказанным, что равновесие достигается в соответствующей природной системе. Авторы полагают, что если железо отложений Клинтон было перенесено в истинных растворах, то условия, при которых это могло происходить, соответствовали теоретическим представлениям авторов.

Теоретическое предположение о поведении железа в растворе было основано на том, что растворимость железа в природных водах может быть установлена в довольно узких пределах при условии, если известны pH и окислительный потенциал Eh окружающей среды. Экспериментальная система, хотя и охватила широкий интервал значений pH, была ограничена узкими пределами величины Eh, так как из геологических данных известно, что бассейны, в которых происходило осаждение, были постоянно насыщены кислородом соответственно его парциальному давлению в атмосфере.

Явное согласие теоретических, экспериментальных и природных явлений, ограниченных условиями отложений Клинтон, привело к разработке теоретических соотношений минералов железа в более широких пределах Eh. Можно вычертить диаграмму,



Фиг. 1. Поля устойчивости в координатах Eh — pH для гематита, siderита и пирита в морской воде (по Krumbein, Garrels, 1952).

показывающую поля устойчивости гематита¹, сидерита и пирита как функции рН и Eh для системы морской воды, и построить изолинии растворимости железа. Подробные расчеты произвели Крамбейн и Гаррелс (Krambein, Garrels, 1952), результативная диаграмма которых воспроизводится на фиг. 1. По сравнению с их первой диаграммой здесь сделаны небольшие изменения; настоящая работа привела к небольшим изменениям и в некоторых константах равновесия, использованных для этих расчетов.

Джеймс (James, 1951, а, б) описал некоторые железорудные фации в докембрийских отложениях, развитых в районе Айрон-Ривер, штат Мичиган, объяснил различия минерального состава изменениями условий минералообразования. Хотя он фактически не рассматривал явление с точки зрения диаграммы Eh—рН, все же из его построений ясно, что он отводит основную роль окислительному потенциалу. Джеймс выделил три главные богатые железорудные фации: сульфидную, силикатную и карбонатную, которые принимал за первичные осадочные фации. Кроме того, им описана гематитовая фация в районе Маркетт, Мичиган, которую он также считал первичного происхождения.

Таким образом, существует ряд теоретически построенных соотношений, на основании которых можно предположить существование отдельных железорудных фаций как функции окружающей среды; независимо от этих теоретических рассуждений такие фации наблюдаются в природе, включая силикатные фации, для теоретического изучения которых нет достаточного количества химических данных.

Цель настоящей статьи состоит в проверке теоретических соотношений экспериментальным путем, что позволит осветить некоторые проблемы происхождения осадочных железорудных формаций с трех точек зрения—с теоретической, экспериментальной и фактической.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СИСТЕМА

В более ранней работе авторов относительно отложений типа Клинтон говорилось, что «река», переносящая железо, моделировалась разбавленным раствором хлористого железа и насыщенным воздухом, а «море», в которое река «впадала»,—раствором хлорида натрия, находящегося в равновесии с карбонатом кальция.

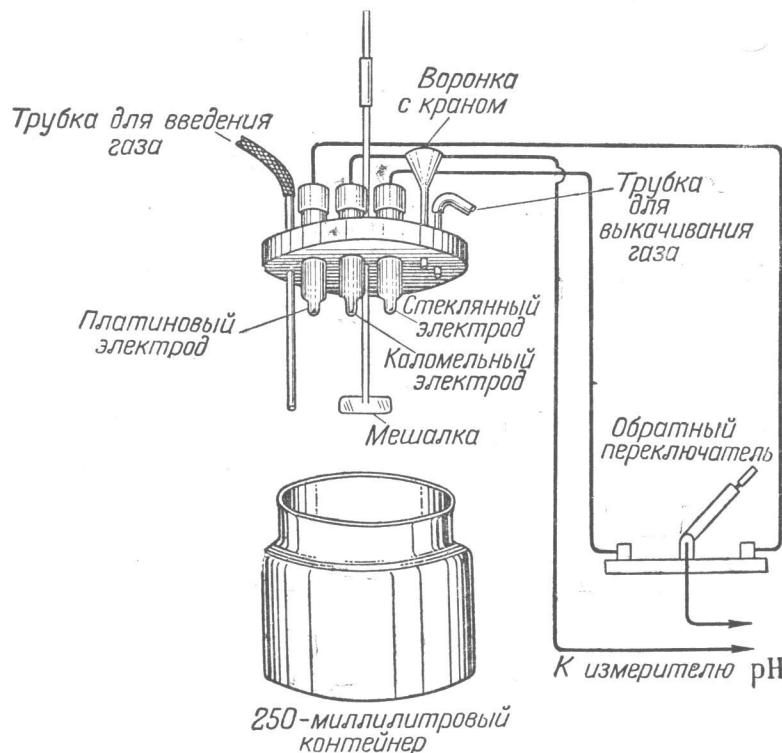
¹ Так как осаждается гидроокись железа, которая затем теряет воду и переходит в окись, произведение активности $\text{Fe}(\text{OH})_3$ используется для выяснения условий образования гематита. Вода теряется в переменных количествах; при некоторых условиях образуется гематит, при других—гётит. Однако, исходя из обычно встречающегося частого чередования этих двух окислов, можно заключить, что их растворимости очень близки.

В настоящей же работе было решено сначала, как и прежде, начать с разбавленного раствора хлористого железа или смешанного раствора хлорида и сульфата двухвалентного железа, но затем с целью создать более разнообразные условия—удалять из раствора находящийся в нем воздух, добавлять двуокись углерода, карбонат кальция, гидроокись натрия и вообще использовать различные комбинации методов обработки раствора и реагентов.

Во время работы измерялись величины Eh и рН, осадки наблюдались визуально, а когда это было возможно, идентифицировались.

Прибор для экспериментов

Прибор для экспериментов показан на фиг. 2. Стеклянный сосуд с широким горлом емкостью около 250 мл закрывался



Фиг. 2. Прибор для измерения Eh и рН.

резиновой пробкой. В пробку вставлялись три электрода (платиновый, стеклянный и насыщенный каломельный) так, чтобы они были погружены в раствор. Эти электроды соединялись с изме-

рителем pH Бекмана модели G для прямого определения величины pH и окислительно-восстановительного потенциала Eh; при этом пользовались стеклянным и насыщенным каломельным электродами для измерений pH и платиновым и насыщенным каломельным для определения Eh. Между стеклянным и платиновым электродами был помещен обратный переключатель для быстрого отсчета значений pH и Eh.

В резиновую пробку были также вставлены мешалка, трубка для введения различных газов, трубка для выкачивания газа и воронка с краном для введения твердых веществ и жидкостей.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И МАТЕРИАЛЫ

Хлорид и сульфат двухвалентного железа, использованные в экспериментах, были марки «reagent grade», карбонат кальция представлял собой измельченный природный кальцит почти оптического качества, углекислоту и азот использовали из баллонов. Азот был использован для удаления из растворов атмосферных газов на необходимое для экспериментов время; очищали его путем пропускания через раствор Файзера (Fieser, 1941, стр. 395). Углекислый газ не очищали, и поэтому он мог содержать небольшие примеси других газов. При пропускании газа трубка для выкачивания газа на приборе всегда была открыта, так что различные газы в экспериментальной системе находились приблизительно под атмосферным давлением.

Электроды проверялись по стандартным растворам перед каждым опытом и соответственно каждый раз устанавливался измеритель. После каждого опыта их вновь проверяли для контроля правильной работы в течение опыта. Измеритель pH проверяли на pH с помощью стандартного буферного раствора и стандартным окислительно-восстановительным раствором, описанным Зобеллом (ZoBell, 1946, стр. 495).

Как правило, pH-электроды позволяют работать с точностью 0,1 единицы pH с расхождением до 0,2 единицы во время более длительных опытов. Eh-электроды проверялись с точностью +0,005 в.

Так как стандартные значения Eh основаны на нулевом значении водородного полуэлемента, должна быть сделана добавочная поправка для насыщенного каломельного электрода. Стандартный потенциал насыщенного каломельного полуэлемента дается Зобеллом (ZoBell, 1946, стр. 495) для различных температур в°С:

Температура	20	25	30
Потенциал (в вольтах) .	0,249	0,246	0,242

Этот потенциал должен быть прибавлен к измеренному потенциалу E, чтобы получить значение Eh для системы относительно

водородного электрода. Так как эксперименты проводились при комнатной температуре, которая колебалась от 22 до 27°С, то для получения значения Eh в экспериментальной системе к измеренным цифрам прибавлялось среднее значение 0,246.

Эксперименты

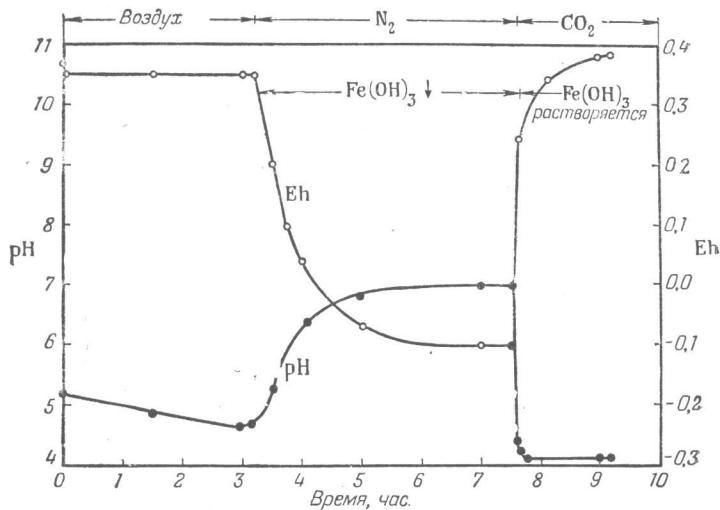
Опыт № 1. В прибор помещался 0,01-нормальный раствор хлористого железа. Воздух пропускался через раствор до тех пор, пока pH и Eh не приобретали приблизительно постоянного значения. Затем через раствор пропускали азот, чтобы удалить растворенный атмосферный кислород и другие газы. Наконец, система была насыщена углекислым газом. В течение опыта осадок не образовывался (насколько можно было судить визуально). Результаты показаны на фиг. 3 и 4.

Опыт № 2. Этот опыт (фиг. 5 и 6) был также проведен с 0,01-нормальным раствором хлористого железа. Чтобы удалить растворенный воздух, через раствор пропускался азот, затем в систему вводился твердый кальцит в виде тонкозернистого кальцита (< 125 μ) вместе с углекислым газом. Кальцита было добавлено столько, что его все время в системе было в избытке.

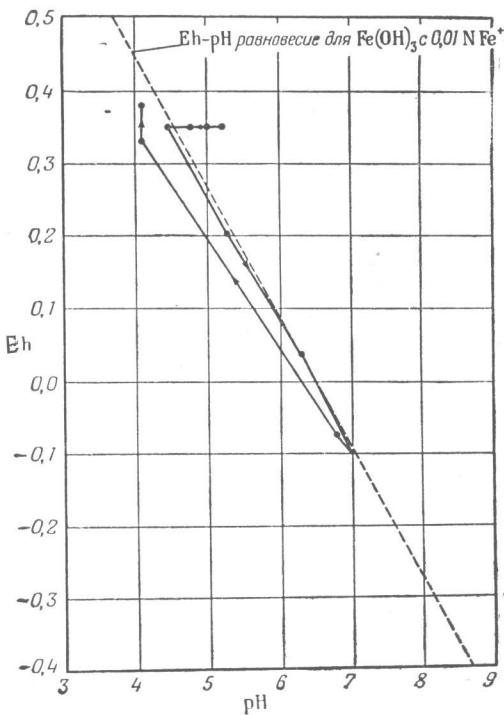
На зернах кальцита в виде слоя образовался осадок светло-коричневого цвета. Состав этого светло-коричневого материала с помощью имевшегося оборудования определить было невозможно. Его не имело смысла испытывать на карбонат-ион, так как он осадился в виде тонкого слоя на кальцитовых зернах. Микроскопическое исследование не внесло ясности. Однако, учитывая ионы, имеющиеся в системе, мы должны считать его, вероятно, Fe_2O_3 или $Fe(OH)_3$. Затем через систему пропускался азот, после чего образовывался зеленовато-белый осадок $Fe(OH)_2$.

И наконец, через систему пропускался воздух. По существу, все оставшееся в растворе железо осаждалось в виде окиси. После того как система выдерживалась некоторое время в присутствии атмосферного кислорода, образовавшийся зеленовато-белый осадок $Fe(OH)_2$ окислялся до гидроокиси (окиси).

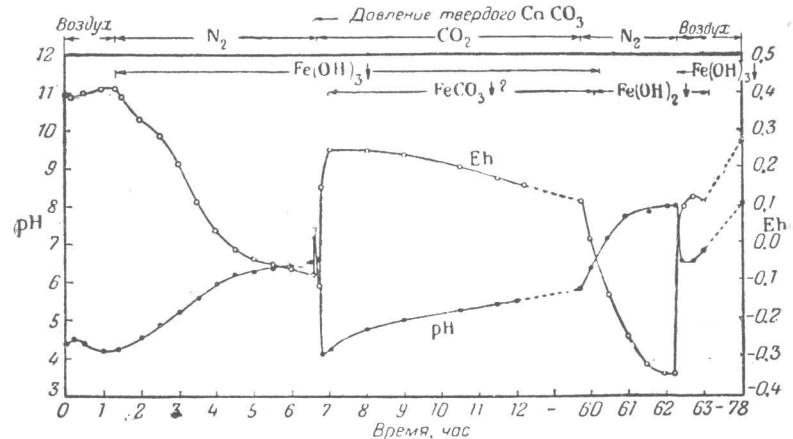
Опыт № 3 (фиг. 7 и 8) был проделан с раствором 0,1-нормальной концентрации хлористого железа и 0,001-нормальной концентрации сульфата двухвалентного железа. В то время как через раствор для удаления растворенного воздуха пропускали азот, был отмечен неравномерный подъем кривой pH и падение кривой Eh, что, вероятно, можно объяснить непостоянной скоростью прохождения азота из-за повреждения вентиля баллона. Затем, когда был добавлен твердый карбонат кальция в виде тонкоизмельченного кальцита (< 125 μ), снова выпала гидроокись железа в виде зеленовато-белого осадка. Зеленая гидроокись немедленно



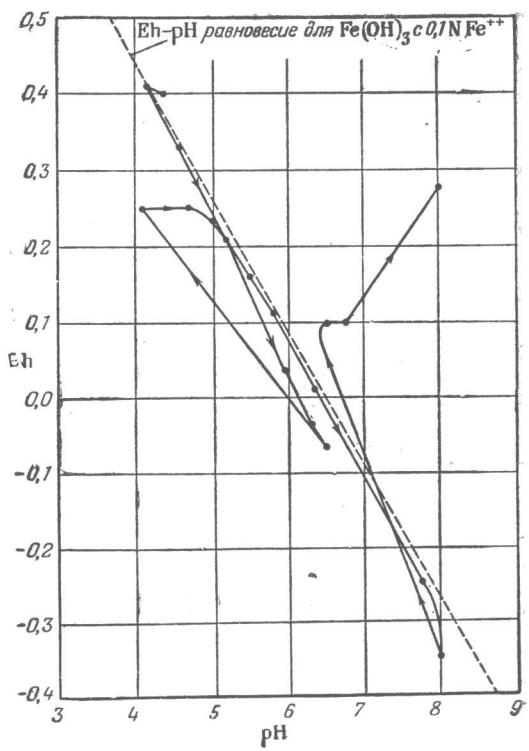
Фиг. 3. Опыт № 1. 0,01 н. FeCl_2 . Eh и pH как функции времени.



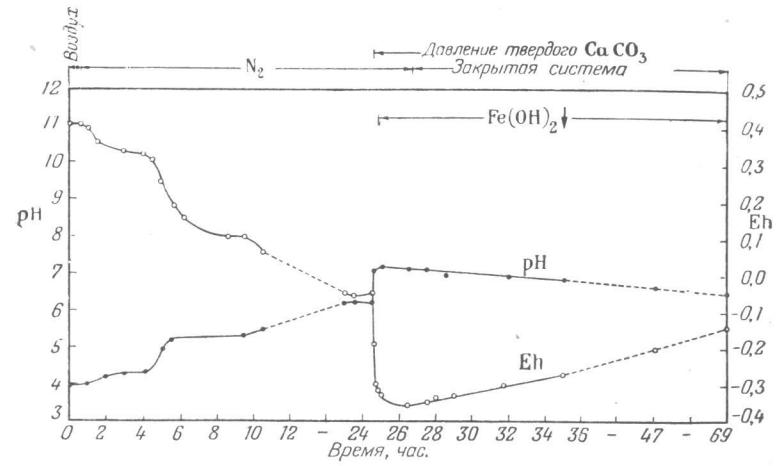
Фиг. 4. Опыт № 1.
Eh как функция pH.



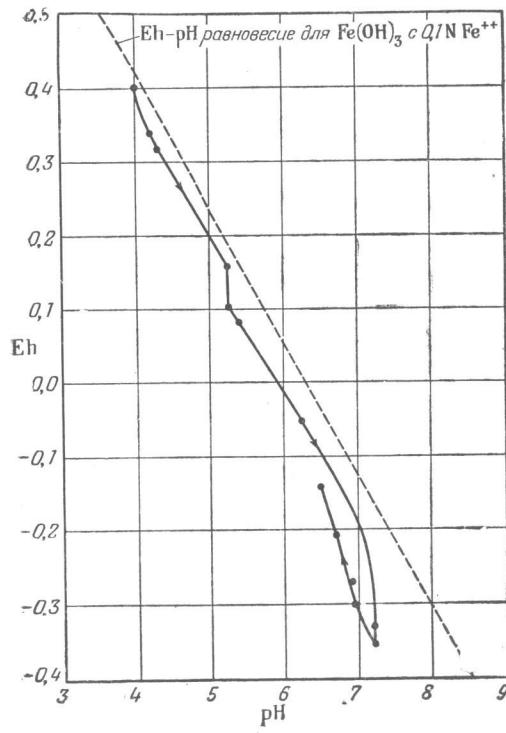
Фиг. 5. Опыт № 2. 0,01 н. FeCl_2 . Eh и pH как функции времени.



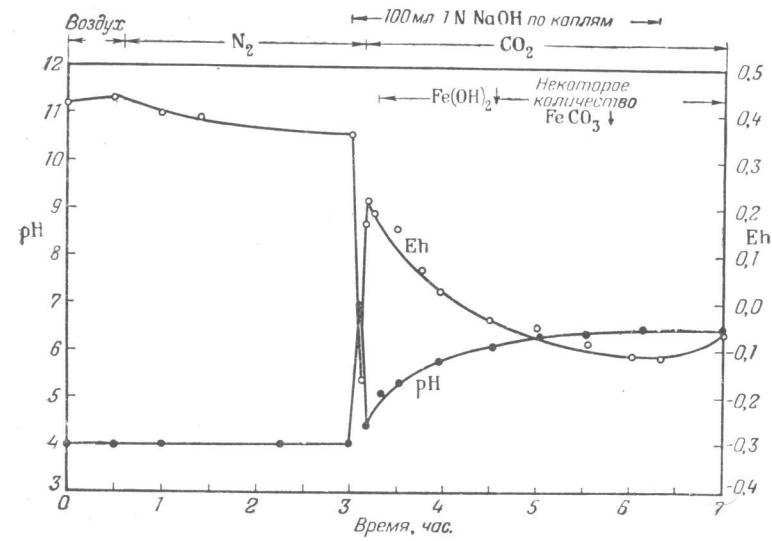
Фиг. 6. Опыт № 2.
Eh как функция pH.



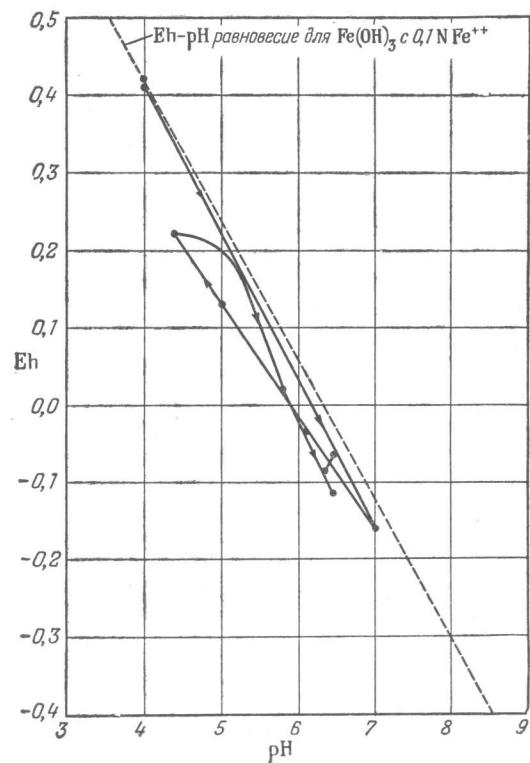
Фиг. 7. Опыт № 3. 0,1 н. FeCl₂ + 0,001 н. FeSO₄. Eh и pH как функции времени.



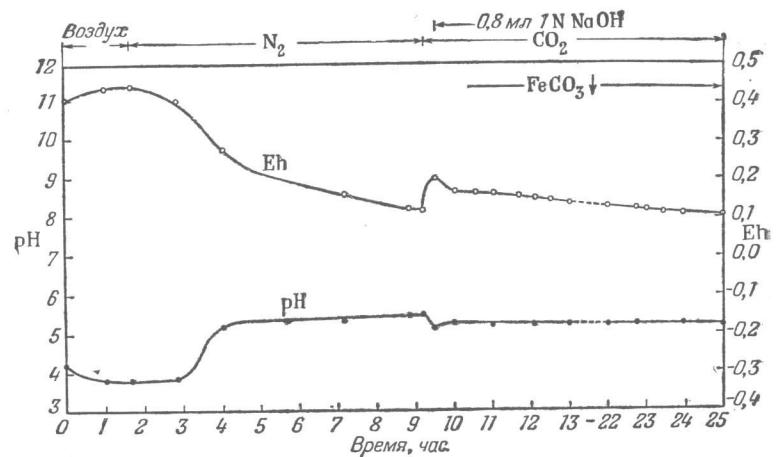
Фиг. 8. Опыт № 3.
Eh как функция pH.



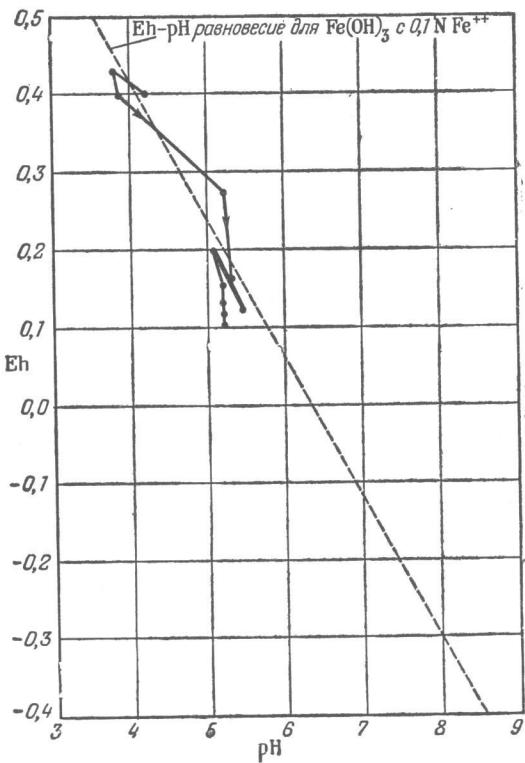
Фиг. 9. Опыт № 4. 0,1 н. FeCl₂. Eh и pH как функции времени.



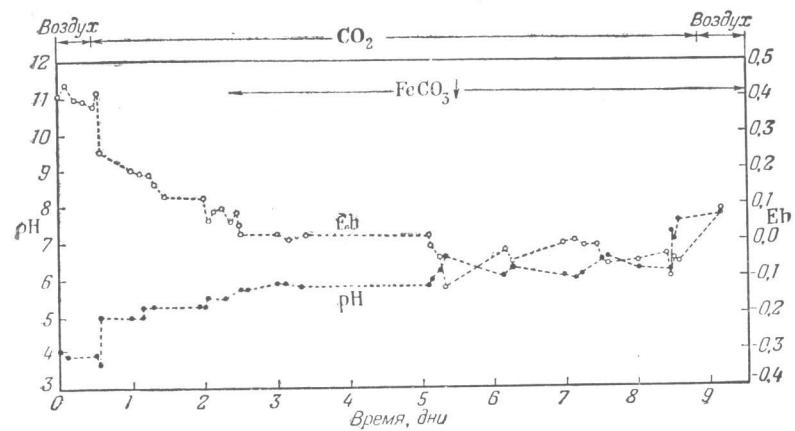
Фиг. 10. Опыт № 4.
Eh как функция pH.



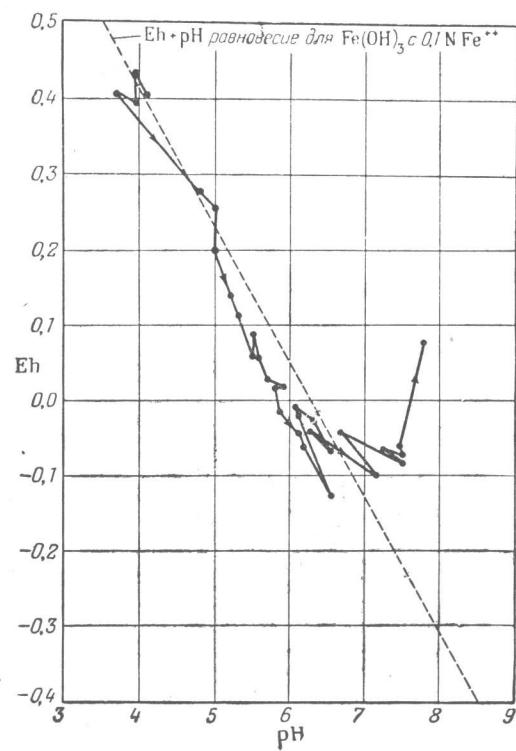
Фиг. 11. Опыт № 5. 0,1 н. $\text{FeCl}_2 + 0,001$ н. FeSO_4 . Eh и pH как функции времени.



Фиг. 12. Опыт № 5.
Eh как функция pH.



Фиг. 13. Опыт № 6. 0,1 н. $\text{FeCl}_2 + 0,001$ н. FeSO_4 . Eh и pH как функции времени.



Фиг. 14. Опыт № 6.
Eh как функция pH.

окислилась до красно-коричневой гидроокиси (окиси) железа при фильтрации и выдерживании на воздухе.

Опыт № 4 (фиг. 9 и 10) проводился с 0,1-нормальным раствором хлористого железа. После того как азот был пропущен через раствор для удаления растворенного воздуха, в систему был добавлен едкий натр, чтобы нейтрализовать действие двухокиси углерода и поддержать нужную величину рН. Когда рН приближалось к 7, гидроокись железа осаждалась. Присутствие небольшого количества FeCO_3 в осадке было установлено при кипячении его в соляной кислоте.

Опыт № 5. Этот опыт (фиг. 11 и 12) был проведен с раствором 0,1-нормальной концентрации хлористого железа и 0,001-нормальной концентрации сульфата двухвалентного железа. После удаления растворенного воздуха через раствор был пропущен углекислый газ. При рН 5,2 и Eh, равной +0,1, началось образование слабо окрашенного в коричневатый цвет осадка. Этот осадок вскипал в обычной соляной кислоте, и поэтому мы предположили, что это был сидерит.

Опыт № 6 (фиг. 13 и 14) был проведен с раствором 0,1-нормальной концентрации хлористого железа и 0,001-нормальной концентрации сульфата двухвалентного железа. После удаления растворенного воздуха углекислый газ пропускался через раствор 9 дней. В течение этого времени образовалось заметное количество коричневатого осадка, который позже вскипал при испытании соляной кислотой. В последний день через систему был пропущен воздух. Железо осадилось в виде гидроокиси и гидроокиси. Испытание оставшегося раствора после фильтрации ферроцианидом калия показало, что фактически железо в осадке отсутствовало.

Обсуждение результатов

На основании опытов было установлено общее взаимодействие между Eh и рН. Исключения наблюдались только в конце опытов, когда в растворы с высоким рН попадал воздух. Наблюдавшимся изменениям можно дать следующие объяснения.

Соотношения в начале опытов. Первичный раствор хлористого железа содержит небольшое количество трехвалентного железа. В первые моменты в реакционном сосуде раствор находится почти в равновесии с воздухом, и при последующем пропускании воздуха в нем происходят только небольшие изменения. Первоначальное значение рН обычно находится между 4 и 5. Эту слабую кислотность можно объяснить главным образом действием атмосферного углекислого газа и отчасти гидролизом железа. Какое бы первоначальное содержание трехвалентного железа в растворе ни было, по-видимому, в конце периода пропускания воздуха трехвалентное железо находится в равновесии

с гидроокисью железа, даже несмотря на то, что твердая фаза визуально не фиксируется.

Например, в конце стадии пропускания воздуха в опыте № 1 (фиг. 3) рН равно 4,6 и Eh=0,35. Из основного уравнения Eh (Castaño, Garrels, 1950, стр. 757) можно рассчитать отношение активностей трех- и двухвалентного железа:

$$\text{Eh} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} . \quad (1)$$

В условиях эксперимента это выражение будет выглядеть:

$$0,35 = 0,771 + 0,06 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} , \quad (2)$$

$$\frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} = 10^{-7} . \quad (3)$$

Грубо допуская, что активность двухвалентного железа равна полярной концентрации в таком разбавленном растворе, имеем

$$a_{\text{Fe}^{+++}} = 10^{-7} \times 10^{-2,3} = 10^{-9,3} . \quad (4)$$

При рН 4,6 активность H^+ равна $10^{-4,6}$, а активность $\text{OH}^- = 10^{-9,4}$ ($K = 10^{-14}$). Если трехвалентное железо находится в равновесии с гидроокисью железа, произведение активности гидроокиси можно рассчитать. Оно равно

$$(a_{\text{Fe}^{+++}})(a_{\text{OH}^-})^3 = K_{\text{Fe(OH)}_3},$$

$$(10^{-9,3})(10^{-9,4})^3 = 10^{-37,5} .$$

По Латимеру (Latimer, 1938) значение для $K_{\text{Fe(OH)}_3}$ равно $10^{-38,6}$, по Куперу (Cooper, 1935) — $10^{-37,4}$, так что рассчитанное значение совпадает с этими величинами достаточно хорошо.

Действие азота. Если после воздуха пропустить азот, то рН увеличивается, а Eh уменьшится. Типичная картина показана на фиг. 3. Увеличение рН происходит потому, что атмосферный углекислый газ удаляется из раствора. С увеличением рН возрастает концентрация OH -иона и концентрация Fe^{+++} уменьшается вследствие осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Осаждающееся количество бесконечно мало, так как первоначальная концентрация была равна лишь $10^{-9,3}$ моль/л [уравнение (4)], но уменьшение концентрации Fe^{+++} уменьшает отношение $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$, вызывая соответствующее уменьшение и измеряемой величины Eh. На фиг. 4 это объяснение доказывается графически, и, кроме того, на фигуре видно, что между Fe^{+++} и осаждающейся гидроокисью сохраняется равновесие. Пунктирная линия показывает соотношение Eh—рН при условии, если Fe^{+++} находится в равновесии

ции с гидроокисью; экспериментальная кривая очень близка к ней. Использованное значение $K_{\text{Fe(OH)}_3}$, равное 10^{-38} , является средним между данными Латимера и Купера. Следует заметить, что расчеты могут быть проведены в обратном порядке и произведение активности гидроокисей можно рассчитать со значительной точностью, используя сравнимые экспериментальные результаты, причем прямолинейность зависимости Eh—pH позволяет установить, было ли достигнуто равновесие.

Добавление CO_2 . Если CO_2 добавлять после азота (фиг. 4), раствор станет кислым и некоторое количество осажденной гидроокиси железа растворится. По-видимому, равновесие вновь достигается достаточно быстро. Величины pH и Eh, измененные вследствие добавления азота, меняются в обратном направлении. Небольшое расхождение между кривыми показывает отставание на некоторое время растворения осажденной гидроокиси, но достижение равновесия является делом времени. Это растворение не предвиделось, так как высказывалось предположение, что осажденная гидроокись устойчива. К сожалению, эксперименты с осадком, когда можно было бы увидеть, насколько быстро достигается равновесие после того, как гидроокись перекристаллизуется, не проводились. Отсюда мы делаем вывод, согласно которому коллоидальная гидроокись (или окись) железа на изменения окружающей среды реагирует быстро, независимо от того осаждается ли она на месте или переносится в коллоидальном состоянии.

Если к раствору добавить только CO_2 , осаждения карбоната двухвалентного железа не происходит; оно и не ожидалось. Без нейтрализатора присутствие CO_2 поведет к тому, что соединение H_2CO_3 не будет преобладать в растворе и концентрация CO_3^{--} -иона будет столь исчезающе малой, что карбонат двухвалентного железа не сможет образоваться. Осаждение FeCO_3 должно происходить в том случае, если его произведение активности превысит равенство (Latimer, 1938, стр. 213)

$$a_{\text{Fe}^{++}} \cdot a_{\text{CO}_3^{--}} = 10^{-10,7}.$$

В исследованных 0,01-нормальных (0,005-молярных) растворах Fe^{++} осаждение происходит при активности карбонат-иона:

$$a_{\text{CO}_3^{--}} = \frac{10^{-10,7}}{10^{-2,3}} = 10^{-8,4}.$$

В экспериментальных растворах, насыщенных CO_2 , величину pH, при которой начинается осаждение, можно рассчитать из равновесия H_2CO_3 (Latimer, 1938, стр. 310):

$$\frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{CO}_3^{--}}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 10^{-17}.$$

В кислых условиях $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ приблизительно равно растворимости CO_2 в воде — 0,03M. Решая уравнение для a_{H^+} , имеем

$$a_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{10^{-17} \cdot 10^{-1,53}}{10^{-8,4}}} = 10^{-5,1},$$

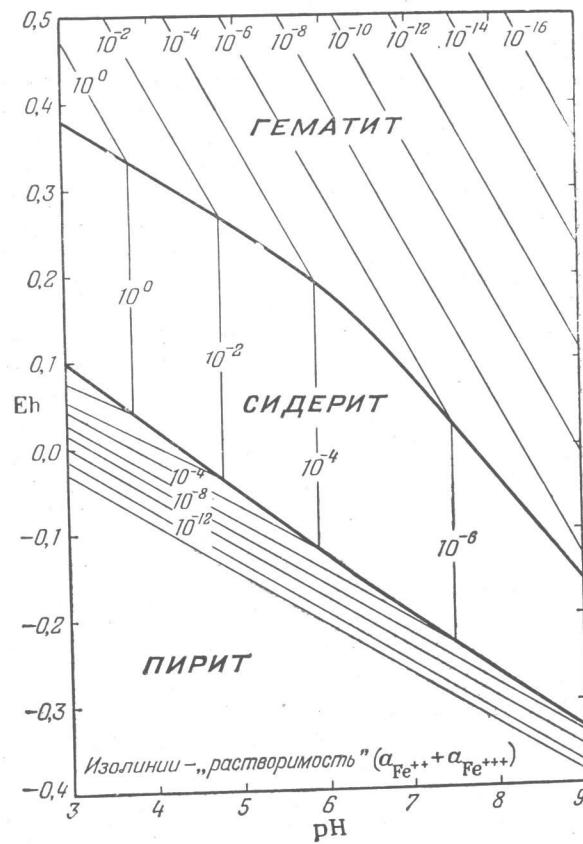
или $\text{pH} = 5,1$.

Итак, можно предположить, что сидерит будет образовываться, если насыщенный раствор CO_2 нейтрализуется до pH 5,1 или выше. Добавление карбоната кальция к раствору поднимает величину pH значительно выше этого значения (фиг. 5), и на кальцитовых зернах появляется желтоватый осадок. Вероятно, это сидерит, но доказать это точно с доступным нам оборудованием не удалось. Ясно, однако, что количество образованного сидерита значительно меньше равновесного. Если добавить только твердый карбонат кальция, без предварительного насыщения раствора CO_2 , то осаждается значительное количество гидрозакиси железа при pH около 7; это указывает на то, что освобождающееся количества карбонат-иона из карбоната кальция недостаточно для образования сидерита. Быстрая нейтрализация насыщенного раствора CO_2 едким натром (опыт № 4) вызывала осаждение и сидерита и гидрозакиси железа, что опять указывает на столь малую скорость осаждения карбоната двухвалентного железа, что легко превышается величина pH его осаждения и происходит осаждение метастабильной гидрозакиси железа. В опыте № 5 едкий натр добавили в количестве, достаточном для увеличения pH до величины, при которой происходит осаждение карбоната двухвалентного железа; но этого количества было недостаточно для осаждения гидрозакиси железа и осадок оказался, согласно предположению, карбонатом. Начало осаждения было замечено при pH 5,3 вместо теоретического значения 4,6 (для $0,1 \text{ NFe}^{++}$ в опыте № 5); это превышение явилось довольно хорошей проверкой теоретических соотношений.

Таким образом, карбонат двухвалентного железа осаждается в теоретически предугаданных условиях; равновесие устанавливается при условии, если процесс будет вестись в течение нескольких недель. Скорость реакции низкая, но ощущимая. При быстрой нейтрализации растворов осаждается метастабильная гидрозакись железа.

Осаждение гидрата закиси железа. Гидрозакись железа легко осаждается простой нейтрализацией раствора хлористого железа, лишенного растворенного воздуха. Если кислород удален, двухвалентное железо до трехвалентного не окисляется и может образоваться гидрат окиси более низкой валентности. Значение pH, при котором происходит осаждение, приблизительно соответствует теоретическому. Латимер (Latimer, 1938, стр. 213) для про-

изведения активности $\text{Fe}(\text{OH})_3$ дает величину $10^{-14,8}$; для 0,1-нормального раствора FeCl_3 , рассчитанное значение pH осаждения равно 7,2; осаждение наблюдается приблизительно при этом зна-

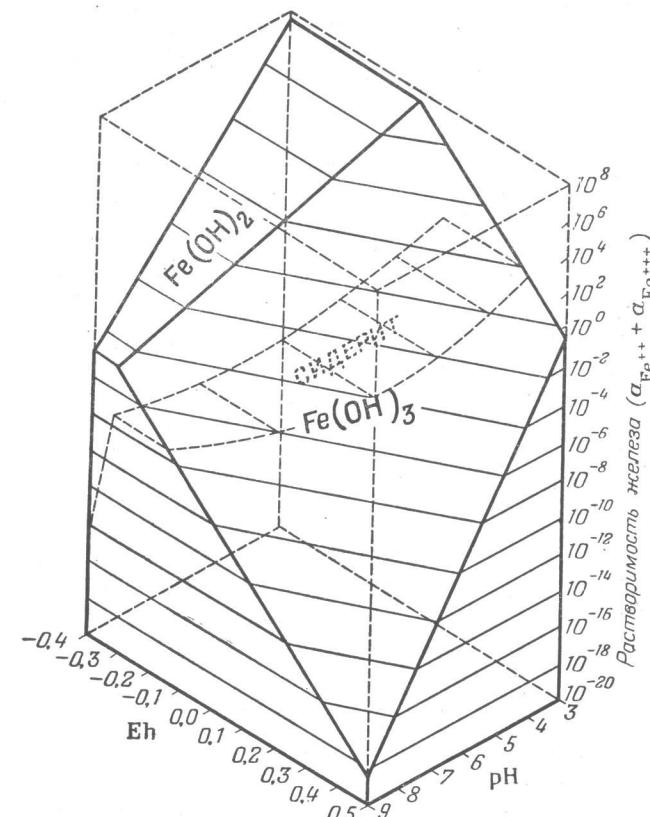


Фиг. 15. Поля устойчивости в координатах Eh — pH для гематита, сидерита и пирита в экспериментальной системе ($\text{SO}_4^{2-}=0,0005 \text{ M}$; $\text{CO}_3^{2-}=0,03 \text{ M}$).

чении. Если раствор, содержащий твердый гидрат закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, подвергнуть действию воздуха, то твердая фаза быстро перейдет в красноватую гидроокись (окись) железа. Гидрат закиси железа не встречается в природе; однако, вероятно, он образовался, но переходил в соединение трехвалентного железа.

Попытка осадить сульфид двухвалентного железа. Сульфат двухвалентного железа в концентрации, близкой к морской воде,

добавлялся к некоторым растворам с целью узнать, будет ли образовываться при восстановлении сульфата в соответствующих условиях пирит или другой сульфид железа. Несмотря на то,



Фиг. 16. Блок-диаграмма растворимости минералов железа как функции Eh и pH для $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в экспериментальной системе $\text{SO}_4^{2-}=0,0005 \text{ M}$; $\text{CO}_3^{2-}=0,03 \text{ M}$.

что окислительный потенциал и pH понижались до значений, при которых можно было ожидать восстановления сульфата (опыт № 2 через 62 часа), сульфид железа не образовался. В литературе невозможно найти примеров восстановления в природных неорганических водных растворах сульфатов до сульфидов. Скорость такой реакции исключительно мала; по-видимому, она катализируется только биохимическими агентами, например бактериями.

Выводы из экспериментальных соотношений. В экспериментальной системе гидроокись железа быстро осаждается в условиях, предсказанных теоретически; равновесие сохраняется непрерывно. Карбонат двухвалентного железа также начал осаждаться, если система попадала в соответствующее поле устойчивости, но скорость этой реакции была так низка, что эксперименты до достижения равновесия должны были бы длиться несколько недель. Путем быстрого добавления реагентов можно осадить метастабильную гидрозакись железа в поле сидерита. Сульфат до сульфида не восстанавливается.

Теоретические соотношения в экспериментальной системе приведены на фиг. 15 и 16. Сравнение фиг. 15 с фиг. 1 показывает, что границы полей заметно не изменяются, несмотря на отличие экспериментальной системы от морской воды. На фиг. 16 даны соотношения метастабильной гидрозакиси железа и стабильных соединений.

Эти диаграммы, конечно, действительны только для трех равновесий, при которых химические соединения находятся в указанных здесь условиях; но то немногое, что известно о действии температуры и давления для данных равновесий, говорит за то, что последние при изменении температуры на $10-20^{\circ}$ или при увеличении гидростатического давления до 100 бар значительно недвигаются.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ВЫВОДЫ

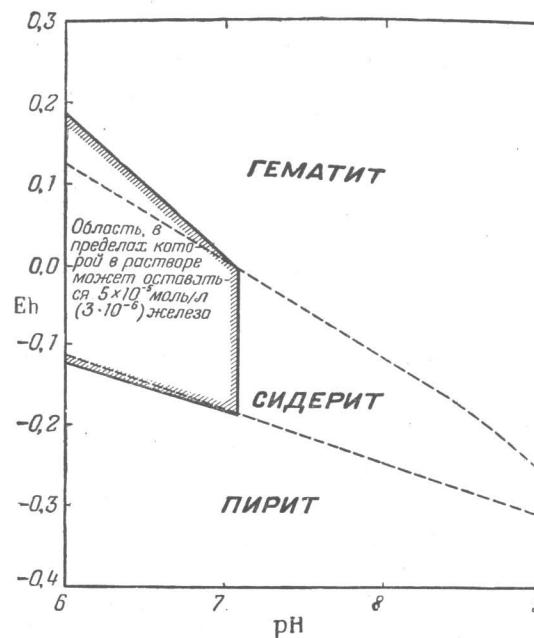
Эта работа не ведет к однозначному решению каких-нибудь основных проблем осадочных месторождений железа, а лишь намечает ограниченные рамки, в которых эти проблемы должны рассматриваться.

Источник и перенос железа

Если допустить, что основная масса железа осадочных железорудных формаций переносится к месту отложения речными водами, то можно определить условия pH и Eh, при которых это может происходить. Количество железа в нормальной морской воде исчезающе мало, так что практически все железо, растворенное в реках, отлагается, как только реки достигают моря. Объем воды некоторых рек так велик, что даже такого малого количества железа, как 0,0003%, хватило бы для образования крупных железорудных месторождений, если бы оно отлагалось в ограниченной области. Грюнер (Gruner, 1922) рассчитал, что Амазонка, несущая только 0,0003% железа, могла бы образовать месторождение, эквивалентное всей формации Бивабик (Миннесота), за 176 000 лет. Концентрация 0,0003% соответствует концентрации приблизительно 5×10^{-5} моль/л; это, по-видимому, представляет минимальную концентрацию, ниже которой уже не может быть перенесено

достаточного для образования месторождения количества железа. На фиг. 17 графически изображены условия, при которых это минимальное количество может переноситься.

На диаграмме видно, что столь большие массы железа не могут быть перенесены в сильно восстановительных условиях ни при



Фиг. 17. Условия, при которых в растворе морской воды может оставаться минимум 5×10^{-5} моль/л (0,0003%) железа.

каких естественных значениях pH. В промежуточных условиях Eh оно может быть перенесено в обычных природных условиях, но, если окислительный потенциал растет, кислотность должна увеличиваться, чтобы сохранилась концентрация $5 \times 10^{-5} M$.

В хорошо аэрированных природных водах окислительный потенциал порядка 0,25—0,30. При этих условиях для того, чтобы в растворе могло содержаться это минимальное количество железа, величина pH должна находиться в пределах между 5 и 6. Величина pH пресной воды озер и рек в среднем около 6,5—7,0 (за исключением районов развития карбонатных пород, в которых значение pH увеличивается до 7,4—8,4) (Allgeier et al., 1941; Rangama, Sahama, 1950). Значения, находящиеся в пределах 5—6, не исключительны; многие реки северного Висконсина имеют именно

такие значения рН. Таким образом, перенос небольшого количества железа вероятен даже в речных водах с высоким содержанием кислорода. Любое уменьшение содержания кислорода, которое бы понизило Eh, увеличило бы во много раз количество переносимого железа. В настоящее время обедненные кислородом реки обычны вследствие спускаемых в них промышленных отходов, но трудно встретить реку, чтобы такое обеднение в ней произошло естественным путем. По-видимому, реки с большим количеством органического материала и медленным течением должны быть значительно обеднены кислородом лишь в своих придонных частях.

Оптимальные условия для переноса железа в растворе имеются в больших медленных реках, содержащих значительное количество органического материала и дренирующих области некарбонатных пород. Такие реки также несут небольшое количество кластического материала, что облегчает решение проблемы отделения растворенных веществ от механических примесей. Возможно, одно из условий, которое вело к широкому развитию железорудных формаций в докембрии, состояло в наличии обширных дренируемых территорий, свободных от карбонатных пород. Однако это отсутствие карбонатных пород никак не доказано. В некоторых областях, соседних с железорудными бассейнами, встречаются доломиты, например в районе озера Верхнего.

Отделение железа от кластического материала

Кроме среды, обеспечивающей перенос достаточного количества железа в растворе, необходимо знать и механизм переноса, чтобы объяснить большую мощность железорудных формаций, не содержащих значительного количества кластического материала. По-видимому, здесь играли роль тектонические условия и развитие ловушек кластического материала. Хотя такое объяснение не более как предположение, но, вероятно, соответствующие условия существовали в переходный период между развитием стабильного шельфа и образованием крупных глубоких бассейнов и желобов (James, 1951b). Силурийские руды Клинтон (Alling, 1947) образовались в условиях, способствующих развитию мелких бассейнов; стратиграфия докембрийского бассейна Маркетт в Мичигане служит подтверждением этой интерпретации. Здесь характерен следующий разрез: чистые кварциты, сланцы, измененные граувакковые сланцы, сланцы, карбонатно-силикатная железорудная формация, гематитовая железорудная формация. Этот разрез характеризует изменение условий в следующей последовательности: образование шельфов (кварциты), затем началось погружение бассейна (сланцы, граувакковые сланцы) и, наконец, произошла ста-

билизация бассейна (железорудная формация). Последовательность от карбонатных фаций к гематитовым говорит о весьма слабом химическом насыщении глубокого стабильного бассейна, а отсутствие кластического материала указывает на образование второго бассейна, расположенного между источником материала и тем бассейном, в котором происходило отложение железа; этот второй бассейн и служил ловушкой кластического материала. Вся область может рассматриваться как нестабильный шельф с развитием небольших бассейнов, причем последние теряют свое значение в качестве ловушки по мере того, как рядом формируется второй бассейн. Так как река впадала в первый бассейн, то и воды в нем имели речной характер, но лишь до тех пор, пока они не перетекали по каналу, через бар или порог, во второй бассейн. Здесь они смешивались с морскими водами, где и происходило осаждение железа. Сакамото (Sakamoto, 1950) подробно описал происхождение «паралических озер».

Соотношения минералов железа

Представление о глубоком стабильном бассейне дает возможность дать правильное объяснение образованию минеральных ассоциаций, развитых в областях реки Айрон-Ривер и Маркетт, Мичиган. В области реки Айрон-Ривер (James, 1951a) богатые железом породы изменяются от сильно насыщенных перитом черных сланцев в основании до силикатов и карбонатов двухвалентного железа в верхней своей части. В области Маркетт это изменение происходит от карбонатно-силикатных пород внизу до гематитовых наверху. Область Айрон-Ривер можно представить как глубокий стоячий бассейн, подобный бассейну, описанному Стрёмом (Strøm, 1939) на норвежском побережье со стоячими водами, богатыми H_2S и органическим веществом. По-видимому, на ранней стадии второй бассейн (т. е. тот, который был ловушкой для кластического материала) только начал развиваться и некоторая часть тонкого кластического материала плюс обильные коллоидные органические остатки приносилась в бассейн, где они и отлагались вместе с химическими осадками. Когда этот бассейн развивался и прекращалось поступление неорганического обломочного и органического материала, в нем начиналось осаждение железных руд. В этот период развития бассейн был еще застойным с небольшим количеством в нем органического материала и бактерии, восстанавливающие сульфат, были еще не столь действенны и обильны; поэтому образовывались силикаты и карбонаты двухвалентного железа. Система еще обеднена кислородом и лишена активно восстанавливающего материала. Несомненно, что одновременно на формирование бассейна действуют и тектонические силы,

но в общем, по-видимому, в этот период формирования преобладали процессы насыщения. В Маркетт гематитовые фации перекрывают карбонатные; они, по-видимому, представляют собой более мелководные отложения, так как имеются признаки аэрации. Процесс аэрации, конечно, может быть вызван и другими причинами, такими, например, как развитие конвекционного перемешивания, но местное несогласное залегание пород, перекрывающих породы с гематитовыми прослойками, позволяет предполагать существование отложений в условиях мелководного бассейна.

Представления Сакамото (Sakamoto, 1950) о связи происхождения различных минералов, содержащих в своем составе железо, с сезонными изменениями значений pH и изменением окислительных условий довольно близко соответствуют взгляду, высказанному приблизительно в то же время Кастанью и Гаррелсом (Castano, Garrels, 1950). В окислительных условиях увеличение pH вызывает осаждение гематита, тогда как уменьшение pH благоприятствует осаждению кремнезема, что является основным контролем изменения кремнисто-гематитовых фаций. Ритмичные изменения pH могут быть вызваны различными причинами; возможно, что к самым простым из них относится сезонное колебание речного потока,зывающее понижение значения pH в бассейне в том случае, если поступают большие количества речной воды во время половодья, и увеличение этого значения, если объем речной воды уменьшается и начинает преобладать морская вода. Сакамото подробно объяснил такие ритмичные изменения, исключив из своих рассуждений соображения о какой-либо связи с морем. Ритмичные сезонные изменения pH были изучены в Ла-Манш (Cooper, 1935), хотя эти изменения и не имеют непосредственной связи с речными потоками. Важно отметить, что ритмичные изменения значений pH могут быть вызваны различными причинами. Наложение таких изменений на меняющиеся значения окислительного потенциала создает благоприятную основу для образования минеральных ассоциаций, встречаемых нами в породах, обогащенных железом. Пиритовые сланцы говорят нам о существовании сильно восстановительных условий в застойном бассейне, в который поступало небольшое количество тонкозернистого обломочного материала и в изобилии — органический материал; развитие сидерита и кремнистых пород отражает ритмичные колебания pH в бассейне, лишенном кислорода, с небольшим количеством органического материала и особенно неорганического обломочного материала. С возрастанием величины pH осаждается карбонат, с уменьшением — кремнезем. Кремнисто-гематитовая ассоциация с окислами железа, образующимися в период увеличения значения pH, является кислородным эквивалентом этой фации.

Соотношение силикатов железа с другими минералами менее ясно. Так, мало что известно о распределении силикатного иона

в зависимости от величины pH, а также о зависимости осажденных силикатов от характера силикатных ионов в растворе, которые, по-видимому, не соответствуют друг другу.

Северо-Западный университет,
Инвенстон, Иллинойс.

ЛИТЕРАТУРА

- Allgeier R. J., Mafford B. C., Juday C., 1941. Oxidation-reduction potentials and pH of lake waters and of lake sediments, *Wis. Acad. Sci. Trans.*, 33, 115—133.
 Alling H. L., 1947. Diagenesis of the Clinton hematite ores of New York, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 58, 991—1018.
 Castaño J. R., Garrels R. M., 1950. Experiments on the deposition of iron with special reference to the Clinton iron ore deposits, *Econ. Geol.*, 45, 755—770.
 Cooper L. H. N., 1935. Iron in the sea and in marine plankton, *Royal Soc. London, Proc.*, ser. B, 118, 419—438.
 Fieser L. F., 1941. Experiments in Organic Chemistry D. C. Heath and Co., New York.
 Gruner J. W., 1922. The origin of sedimentary iron formations — the Biwakik formation of the Mesabi range, *Econ. Geol.*, 17, 407—460.
 James H. L., 1951a. Iron formation and associated rocks in the Iron River district, Michigan, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 62, 251—266.
 James H. L., 1951b. Sedimentary facies of the Lake Superior iron-bearing formations and their relations to volcanism and geosynclinal development, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 62, 1452.
 Krumbein W. C., Garrels R. M., 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *J. Geol.*, 60, 1—33.
 Latimer W. M., 1938. The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, Prentice-Hall, New York, 352.
 Rankama K., Saha Th. G., 1950. Geochemistry, Univ. of Chicago Press, 912.
 Sakamoto T., 1950. The origin of the Precambrian banded iron ores, *Am. J. Sci.*, 248, 449—474.
 Strom K. M., 1939. Land-locked waters and the deposition of black mud, *Recent Marine Sediments*, *Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 356—372.
 Zobell C. E., 1946. Occurrence and activity of bacteria in marine sediments, *Recent Marine Sediments*. *Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 416—427.

КОНТРОЛЬ СРЕДЫ ОСАДОЧНЫМИ МИНЕРАЛАМИ ЖЕЛЕЗА¹

Н. К. ХЮБЕР

Краткое содержание

Для гематита, магнетита, сидерита, пирита и сульфида железа построена диаграмма устойчивости в координатах Eh—pH, показывающая относительное положение их полей устойчивости в системе обычной морской воды. За исключением взаимоотношения магнетит—сидерит, Eh гораздо более показательно, чем pH. В общем гематит стабилен в окислительных условиях, сидерит и магнетит — в промежутке от средних до умеренно восстановительных, пирит — от умеренных до сильно восстановительных, а сульфид железа — при еще более восстановительных условиях. Из-за большого количества переменных, усложняющих относительное положение полей устойчивости, последние выражены ярче, чем их пределы на шкалах Eh или pH.

Включение поля магнетита показывает, что магнетит должен иметь большее значение в качестве первичного или диагенетического минерала в осадочных породах, чем принято считать. Это положение согласуется с многочисленными гипотезами, выдвинутыми в последнее время. Подчеркнута важность термодинамического равновесия и высказано мнение, согласно которому различие в скоростях кристаллизации минералов и постоянство присутствия некоторых метастабильных фаз относятся к обычным причинам, по которым равновесие отсутствует.

ВВЕДЕНИЕ

Равновесные отношения различных минералов можно рассмотреть с точки зрения методов термодинамики, если сделать некоторые упрощения. Обстановку отложения минералов, осажденных из природных вод в условиях земной поверхности, по существу, можно считать постоянной по температуре и давлению. Во многих подобных природных системах протекающие реакции могут почти всецело контролироваться концентрацией водородных ионов (pH) и окислительно-восстановительным потенциалом Eh среды. Изучая взаимоотношения pH и Eh в определенной среде можно предсказать различные минеральные ассоциации и их поля термодинамической устойчивости, нанесенные на диаграмму Eh—pH, сравнимую с диаграммой температура—давление.

¹ N. K. Huber, The environmental control of sedimentary iron minerals, *Econ. Geol.*, 53, № 2 (1958).

Предположения относительно химических условий, необходимых для образования различных осадочных минералов железа, были сделаны Кастано и Гаррелсом (Castano, Garrels, 1950), а Крамбейн и Гаррелс (Krambein, Garrels, 1952) представили диаграмму устойчивости Eh—pH для гематита, сидерита и пирита в системе обычной морской воды. Дальнейшие теоретические изыскания продолжали Хьюбер и Гаррелс; ими же экспериментальным путем были получены подтверждения (Huber, Garrels, 1953). При своих исследованиях они брали за основу данные условий образования соединений, приближающихся по составу к гематиту [использовалась Fe(OH)₃], сидериту и пириту (использовалась FeS).

Условия образования магнетита и силикатов железа указанными авторами не рассматривались; их кратко касались Кастано и Гаррелс. Недавно внимание автора привлекла работа Пурбэ (Pourbaix, 1949), который, изучая явления коррозии железа, вычислил поля устойчивости Eh—pH для гематита, магнетита и элементарного железа. Дельтомб и Пурбэ (Deltombe, Pourbaix, 1954) опубликовали диаграмму, характеризующую связь Eh и pH для гематита, магнетита, сидерита и элементарного железа. Методы, использованные Пурбэ и его соавторами, основаны на потенциальных уравнениях, выведенных ими из данных свободной энергии, применимых почти для всех минеральных веществ, по которым имеются данные о свободной энергии. Методы Пурбэ, применяемые при настоящем исследовании, позволяют расширить рамки его предшествующей работы и привести диаграмму устойчивости Eh—pH для гематита, магнетита, сидерита, пирита и сульфида железа (FeS).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСНЫХ СВЯЗЕЙ

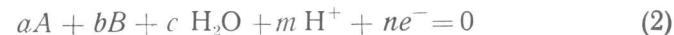
Равновесие магнетит—гематит. Связь между полями устойчивости гематита и магнетита установлена определенным значением Eh и pH, при которых магнетит и гематит сосуществуют в термодинамическом равновесии при 25°С. Отношение между магнетитом и гематитом в системе с водой может быть представлено в виде



или



где все символы находятся в одной части уравнения и где *e* представляет собой электрон. Если рассматривается реакция типа



(Pourbaix, 1949, стр. 9), то стандартный потенциал для реакции дан уравнением

$$E^\circ = \frac{a\Delta F_A^\circ + b\Delta F_B^\circ + c\Delta F_{H_2O}^\circ + m\Delta F_{H^+}^\circ}{23,060n} \quad (3)$$

(Pourbaix, 1949, стр. 9), где ΔF_A° , ΔF_B° ... является стандартной свободной энергией («стандартный химический потенциал» Пурбэ) для каждого компонента реакции.

Потенциал Eh (E, по Пурбэ) для этой реакции равен

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q, \quad (4)$$

где E° —стандартный потенциал, R —газовая постоянная, равная 8,314 джоуль/градус, F —число Фарадея, равное 96,496 кулонов, T —абсолютная температура, $Q = (a_A)^a (a_B)^b (a_{H_2O})^c (a_{H^+})^m$, или произведение активностей (a_A , a_B ...) выражено в моль/л различных компонентов, возведенных в степень их коэффициентов. После подстановки соответствующих констант при 25°С, перевода в десятичные логарифмы и замены $\lg a_{H^+}$ на pH уравнение получает вид

$$Eh = E^\circ - \frac{0,0591m}{n} \text{ pH} + \frac{0,0591}{n} [a \lg a_A + b \lg a_B], \quad (5)$$

где активность H_2O принята за единицу.

Значения стандартных свободных энергий различных компонентов, использованных в вычислении полей устойчивости, приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Стандартные свободные энергии при 25°С (в калориях на моль)

H^{+}_{aq}	0	$FeCO_3$	-161,060
H_2O	-56,690	FeS	-23,320
Fe^{++}_{aq}	-20,300	FeS_2	-39,840
		S^{--}_{aq}	+22,100
Fe_2O_3	-177,100	$CO_3^{--}_{aq}$	-126,220
Fe_3O_4	-242,400	$SO_4^{--}_{aq}$	-177,340

Значения взяты у Латимера (Latimer, 1952).

Для взаимоотношения магнетита и гематита, данного в уравнении (1), значение E° может быть получено из уравнения (3) дальнейшей подстановкой значений стандартных свободных энергий,

взятых из табл. 1. Следовательно, для этой системы уравнение (5) будет иметь вид

$$Eh = 0,221 - 0,0591 \text{ pH}, \quad (6)$$

где активности всех твердых веществ приняты за единицу. Уравнение (6) представляет собой место точек, лежащих на границе магнетита и гематита (т. е. гематит и магнетит сосуществуют в термодинамическом равновесии при 25°С).

Приняв ряд значений для pH, можно вычислить соответствующие значения Eh для границы гематита и магнетита на диаграмме Eh—pH.

Карбонатное равновесие. Константа активности для сидерита приведена у Латимера (Latimer, 1952, стр. 222):

$$a_{Fe^{++}} a_{CO_3^{--}} = 10^{-10,68}. \quad (7)$$

Из предыдущего очевидно, что растворимость сидерита (и термодинамическая устойчивость) зависит от активности карбонатных ионов в рассматриваемой водной системе. Вследствие равновесия углекислоты и воды активность карбонатных ионов в морской воде зависит от pH системы:



Эта активность также зависит от степени солености и содержания хлора в системе. Свердруп, Джонсон и Флеминг (Sverdrup, Johnson, Fleming, 1942, стр. 195—202) детально осветили вопрос о распределении компонентов CO_2 в морской воде и изобрели методы вычисления их концентраций. Концентрации карбонатного иона, использованные в настоящей работе для определения устойчивости сидерита, взяты из данных, приводимых Свердрупом и др.

Гаррелс и Дрейер (Garrels, Dreyer, 1952) также обсуждали зависимость между концентрациями, активностями и константами равновесия в системе углекислоты с целью определения активности карбонатного иона в морской воде.

Равновесие магнетит — сидерит. Связь между магнетитом, сидеритом и активностью карбонатного иона выражается уравнением



где равновесный потенциал, вычисленный по методу Пурбэ для реакции, равен

$$Eh = 1,93 - 0,236 \text{ pH} + 0,0887 \lg a_{CO_3^{--}}. \quad (10)$$

Путем подстановки в уравнение (10) значений активности карбонатных ионов при различных значениях pH можно вычислить равновесие в системе магнетит — сидерит и определить границу между соответствующими полями устойчивости.

Равновесие гематит — сидерит. Равновесные отношения между гематитом и сидеритом выражаются уравнениями



и

$$\text{Eh} = 1,36 - 0,177\text{pH} + 0,0591 \lg a_{\text{CO}_3^{--}}. \quad (12)$$

Как уже отмечалось, при постоянной активности карбонатного иона для различных значений pH из уравнения (12) может быть вычислено равновесное значение Eh. Серии таких вычислений служат для определения границы между полями устойчивости гематита и сидерита.

Равновесие сульфидов. Общее содержание серы в обычной морской воде приблизительно равно $10^{-1,5}$ моль/л (Sverdrup, Jonson, 1942, стр. 173); предполагается, что сера распределяется между S^{--} , HS^- , H_2S и SO_4^{--} в соответствии с константами диссоциации H_2S и H_2SO_4 . Другими соединениями серы для целей настоящего исследования можно пренебречь. Активность сульфидного иона должна быть в равновесии также и с активностью сульфатного иона, что выражается уравнениями



$$\text{Eh} = 0,148 - 0,0591\text{pH} + 0,0074 \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{--}}}{a_{\text{S}^{--}}}. \quad (14)$$

Используя эту связь, можно вычислить концентрацию сульфидного иона для любых значений Eh и pH.

Равновесие магнетит — пирит. Равновесные отношения между магнетитом и пиритом могут быть представлены следующими уравнениями:



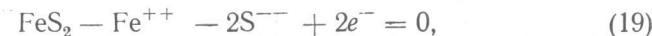
$$\text{Eh} = -2,56 + 0,118\text{pH} - 0,0887 \lg a_{\text{S}^{--}}. \quad (16)$$

Но так как $a_{\text{S}^{--}}$ постоянна для любых заданных условий Eh и pH, то для выполнения вычислений необходимы еще два дополнительных уравнения:



$$\text{Eh} = 0,98 - 0,236\text{pH} - 0,0887 \lg a_{\text{Fe}^{++}} \quad (18)$$

и



$$\text{Eh} = -1,38 - 0,0296 \lg a_{\text{Fe}^{++}} - 0,0591 \lg a_{\text{S}^{--}}, \quad (20)$$

Величина $a_{\text{S}^{--}}$ постоянна при любых значениях Eh и pH и $a_{\text{Fe}^{++}}$ в равновесии с пиритом определяется из уравнения (20). Таким же образом $a_{\text{Fe}^{++}}$ в равновесии с магнетитом определяется при помощи уравнения (18). Поэтому граница равновесия магнетит — пирит будет определена серией точек Eh — pH, в которых $a_{\text{Fe}^{++}}$ равна для обоих отношений.

Равновесие магнетит — сульфид железа. Как было сказано, $a_{\text{S}^{--}}$ постоянна для любых заданных Eh и pH. Поэтому $a_{\text{Fe}^{++}}$ в равновесии с FeS вычисляется для всех значений Eh и pH с использованием константы активности FeS (Latimer, 1952, стр. 22).

$$a_{\text{Fe}^{++}} a_{\text{S}^{--}} = 10^{-18,4} \quad (21)$$

Граница равновесия магнетит — сульфид железа может быть определена при помощи того же метода, что и граница магнетит — пирит, т. е. из уравнений (21) и (18).

Равновесие гематит — пирит. Равновесные отношения между гематитом и $a_{\text{Fe}^{++}}$ даны уравнениями:

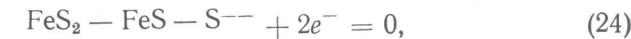


$$\text{Eh} = 0,727 - 0,177\text{pH} - 0,0591 \lg a_{\text{Fe}^{++}}. \quad (23)$$

Граница равновесия определяется из уравнений (23) и (20), так же как и в случае определения равновесия магнетит — пирит.

Равновесие гематит — сульфид железа. Границу равновесия гематит — сульфид железа можно определить по уравнениям (23) и (21).

Равновесие пирит — сульфид железа. Равновесные отношения между пиритом и сульфидом железа выражаются следующими уравнениями:



$$\text{Eh} = -0,84 - 0,0296 \lg a_{\text{S}^{--}}. \quad (25)$$

Если задаться значением Eh, то $a_{\text{S}^{--}}$ определяется в равновесии с FeS и FeS_2 при данном Eh.

Поскольку $a_{\text{S}^{--}}$ постоянна для любых заданных значений Eh и pH, остается лишь найти величину pH, которая будет удовлетворять вышеприведенным значениям. В этом случае используются зависимости сульфидного равновесия. Подобные серии вычислений помогают определить границу равновесия пирит — сульфид железа.

Равновесие сидерит — пирит. Величина $a_{\text{S}^{--}}$ постоянна при любых заданных значениях Eh и pH, а $a_{\text{Fe}^{++}}$ в равновесии с

пиритом и a_{S^2} — вычисляется по уравнению (20). При любом заданном рН значение CO_3^{2-} также имеет определенное значение и $a_{\text{Fe}^{++}}$ в равновесии с CO_3^{2-} и сидеритом может быть вычислена с использованием константы произведения активностей для сидерита по уравнению (7). По серии точек Eh — рН, при которых $a_{\text{Fe}^{++}}$ равна для обоих зависимостей, определяется граница равновесия сидерит — пирит.

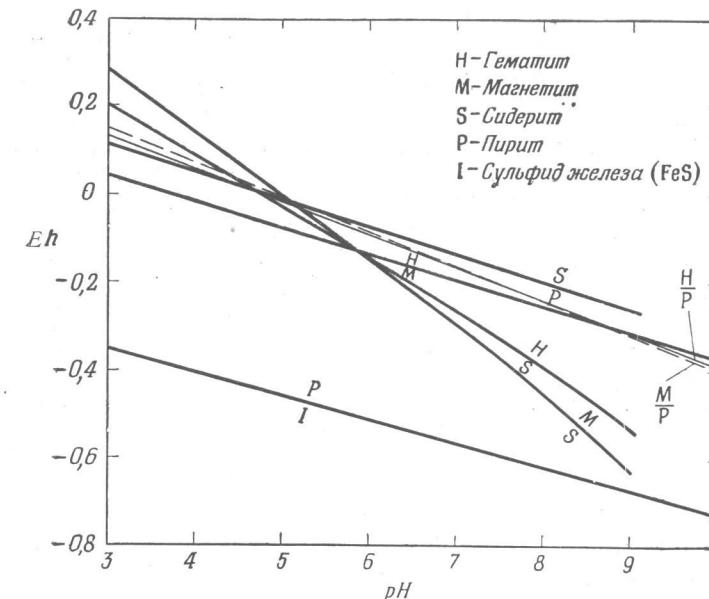
Равновесие сидерит — сульфид железа. Граница равновесия сидерит — сульфид железа может быть вычислена при помощи констант произведения активностей для сидерита (7) и для сульфида железа (21). Применяя этот метод, следует вычислить a_{S^2} и $a_{\text{CO}_3^{2-}}$ для серии выбранных значений Eh и рН и последовательно определить значения $a_{\text{Fe}^{++}}$, которые будут удовлетворять обоим зависимостям одновременно.

ДИАГРАММА СТАБИЛЬНОСТИ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА

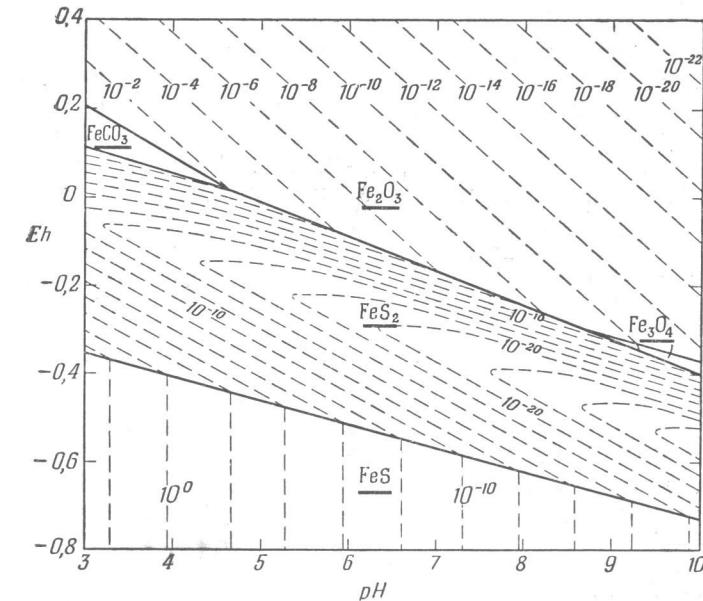
Методы вычисления границ между полями устойчивости для различных рассматриваемых пар минералов описаны выше. Эти границы в условиях системы обычной морской воды показаны на фиг. 1. Чтобы избежать перегрузки диаграммы, границы гематит — сульфид железа, магнетит — сульфид железа и сидерит — сульфид железа не показаны. Эти границы, которые должны располагаться приблизительно от 0,03 до 0,05 Eh ниже соответствующих границ гематит — пирит, магнетит — пирит и сидерит — пирит, представляют собой метастабильное равновесие с точки зрения положения границы пирит — сульфид железа; они не влияют на окончательную диаграмму устойчивости.

Путем отбрасывания взаимоисключающих участков границ, показанных на фиг. 1, получена диаграмма полей устойчивости в координатах Eh — рН для гематита, магнетита, сидерита, пирита и сульфида железа (фиг. 2).

Условия, существующие внутри данного поля устойчивости, показывают, что соответствующий минерал будет образовываться преимущественно перед прочими минералами (конечно, при условии достаточной концентрации железа). На границе полей соответствующие минералы находятся в равновесии друг с другом и существуют совместно. На пересечении трех границ полей находятся в равновесии друг с другом три соответствующих минерала. Вследствие возможного отсутствия полного термодинамического равновесия в большинстве природных систем, вероятно, имеется не одиночная линия, вдоль которой соседние минералы могут существовать совместно, а зона кажущейся устойчивости соседних минералов.



Фиг. 1. Границы между полями устойчивости Eh — pH для пар минералов



Фиг. 2. Поля устойчивости Eh — pH для гематита, магнетита, сидерита, пирита и сульфида железа (FeS) в системе обычной морской воды.

Сплошные линии — $a_{\text{Fe}^{++}}$ в равновесии с твердыми фазами.

Пирротин и другие формы сульфидного железа, приближающиеся по составу к FeS , образуются при низких температурах (Allen, Crenshaw, Johnson, 1912, стр. 212; Sidwick, 1950, стр. 1329) и их присутствие в неметаморфизованных осадочных породах уже давно отмечалось в литературе (Correns, 1949, стр. 234; Hatch, Rastall, Black, 1938, стр. 117; Rankama, Sahama, 1950, стр. 750; Rubey, 1930, стр. 6; Smyth, 1911). Однако из-за непостоянного состава пирротина, а также сильной изменчивости состава аналогичных сульфидов поле устойчивости FeS на диаграмме не имеет минералогического названия.

Недавно был описан новый минерал смитит (Fe_3S_4)¹ (Erd, Evans, 1956), но его свойства и парагенезис еще не освещены. Однако на основании его состава можно сказать, что поле его устойчивости будет находиться между полями FeS и пирита². Термодинамические данные железосодержащих силикатов, таких, как миннесоит, шамозит, глауконит, гриналит и других минералов, характерных для богатых железом осадков, отсутствуют, и поэтому их поля устойчивости построены быть не могут. Так как в этих минералах закисное железо обычно преобладает над окисным, их поле устойчивости будет располагаться рядом или частично перекрывать нанесенные на диаграмму поля сидерита и магнетита. Эти взаимоотношения проявляются в тесной ассоциации перечисленных минералов с магнетитом и сидеритом во многих железорудных формациях. Возможно, что маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) принимает участие в системе осадочных минералов железа, хотя его присутствие как первично осадочного минерала не доказано. По данным Мейсона (Mason, 1943, стр. 116), маггемит может образоваться или при окислении магнетита, или при дегидратации лепидокрокита ($\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$). Мезон также отмечает, что маггемит метастабилен по отношению к гематиту и при благоприятных условиях температур и давлений быстро переходит в гематит.

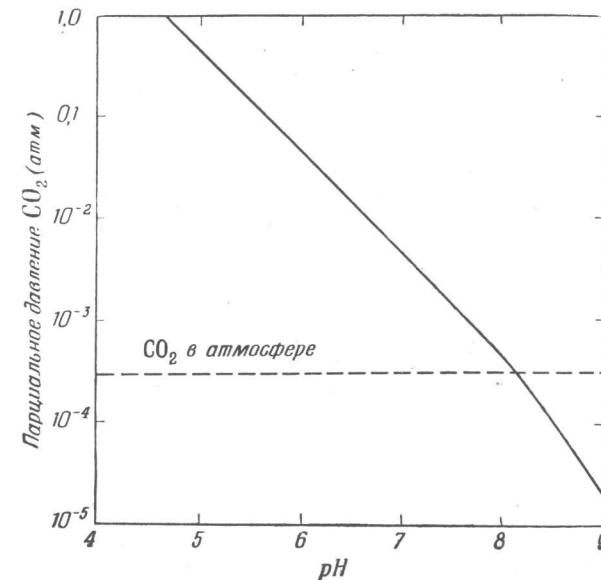
ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ НА ПОЛЯ УСТОЙЧИВОСТИ

Парциальное давление CO_2 . В природных водах в большинстве случаев pH определяется концентрацией углекислоты и в гораздо меньшей степени — борной кислоты, так как они являются единственными слабыми кислотами, присутствующими в доста-

¹ Под названием «смитит» в минералогии известен минерал состава AgAsS_2 . — Прим. ред.

² После того как настоящая работа была опубликована, Эрд, Эванс и Рихтер [Erd, Evans, Richter, Smythite, a new iron sulfide, and associated pyrrhotite from Indiana, *Am. Min.*, 42, 309—333(1957)] подробно описали смитит и обсудили вопрос низкотемпературного происхождения как смитита, так и пирротина в осадочных породах.

точном количестве, чтобы воздействовать на равновесие водородного иона. В анаэробных условиях pH зависит также от H_2S . На фиг. 3. (Rubey, 1951, стр. 1127) показаны взаимоотношения между pH и парциальным давлением CO_2 . Концентрация карбонатного иона зависит от диссоциации угольной кислоты по уравнению (8). Если концентрация водородного иона будет определяться значением парциального давления CO_2 , то и концентрация карбонатного иона также будет находиться в прямой

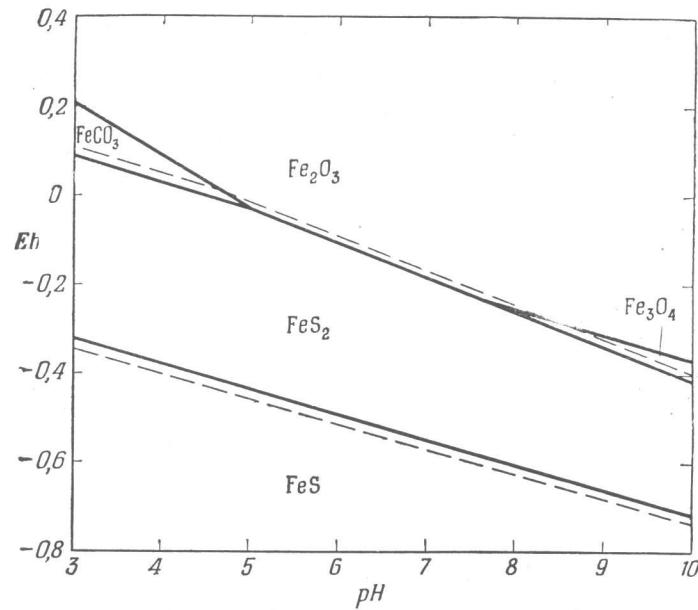


Фиг. 3. Изменение pH в морской воде в зависимости от парциального давления CO_2 (Rubey, 1951, стр. 1127).

зависимости от него. Поэтому отклонения парциального давления CO_2 от нормального атмосферного будут смещать на диаграмме Eh — pH положение природных условий, но не будут заметно изменять характер или положение полей устойчивости минералов.

Некоторые исследователи (Mac Gregor, 1927; Tyler, Twenhofel, 1952) указывали, что парциальное давление углекислоты в атмосфере докембрия было много большим, чем в настоящее время. С другой стороны, Раби (Rubey, 1951), изучая взаимоотношения морской воды и атмосферы, считал, что на протяжении известного нам геологического времени радикальных изменений атмосферы не происходило; Джеймс (James, 1954) во время дискуссии, посвященной этой проблеме, присоединился к этому

заключению. Автор настоящей работы придерживается той же точки зрения; однако в любом случае вследствие прямой зависимости, существующей между рН и концентрацией карбонатиона, рассматриваемые в данной работе условия в равной степени применимы как к докембрийским, так и к более молодым железосодержащим осадкам.



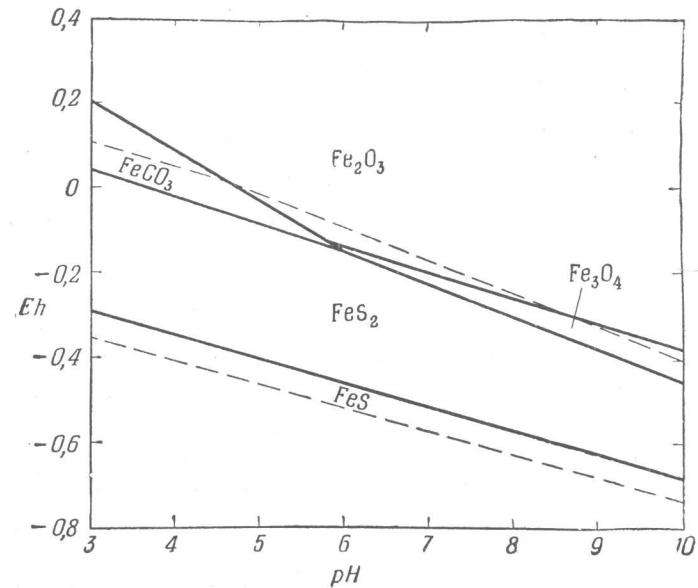
Фиг. 4. Поля устойчивости Eh — pH для гематита, магнетита, сидерита, пирита и сульфида железа (FeS) для карбонатного равновесия при содержании серы в 10 раз меньше ее содержания в морской воде.

Пунктирные линии — полное общее содержание серы.

Концентрация сульфидного иона. Для любых значений Eh и pH активность сульфидного иона определяется константами диссоциации H₂S и H₂SO₄ и уравнением (14), приведенным в описании сульфидного равновесия, где определялось значение общего содержания серы в растворе. Так как изменения общего содержания серы ведут за собой изменение концентрации сульфидного иона, то полезно рассмотреть те изменения в диаграмме устойчивости, которые будут происходить при изменении концентрации сульфидного иона.

На фиг. 4 показано изменение диаграммы устойчивости, происходящее при уменьшении концентрации сульфидного иона до одной десятой концентрации, вычисленной для обычной морской

воды. Фиг. 5 характеризует изменение в диаграмме, происходящее при дальнейшем уменьшении концентрации сульфидного иона до величин, обнаруживаемых в речной или озерной воде. Это основано на предположении, согласно которому среднее содержание SO₄ в речной или озерной воде составляет 0,00177 %,



Фиг. 5. Поля устойчивости Eh — pH для гематита, магнетита, сидерита, пирита и сульфида железа (FeS) для карбонатного равновесия в обычной морской воде и общего среднего содержания серы в речной и озерной воде.

Пунктирные линии — общее содержание серы в обычной морской воде.

а соленость — 0,0146 % (Conway, 1942), или в 10^{-2,2} раза ниже концентраций, подсчитанной для обычной морской воды.

На фиг. 4 и 5 можно видеть, как границы сидерит — пирит, гематит — пирит и магнетит — пирит приближаются к значениям, меньшим Eh при снижении концентрации сульфидного иона. Прерывистые линии на диаграмме указывают положение границ для условий обычной морской воды и нанесены для сравнения. Понижение границ сидерит — пирит, гематит — пирит и магнетит — пирит приводят к соответствующему увеличению размеров полей магнетита и сидерита. Увеличение концентрации сульфидного иона с превышением концентрации его для обычной морской воды приводит к изменениям в обратном направлении, но такой же величины.

Давление. Влияние давления на различные константы равновесия и связи, использованные при вычислении полей устойчивости, в общем неизвестно.

Для мелководного бассейна, в котором происходит лишь небольшое увеличение давления, влияние давления на гематит, магнетит и пирит, вероятно, незначительно. Благодаря участию углекислоты влияние давления на растворимость сидерита больше, чем на растворимость других минералов.

Гаррэлс и Дрейер (Garrels, Dreyer, 1952, стр. 340) отметили очень малое увеличение растворимости кальцита, наблюдаемое в пределах диапазона давлений в умеренно мелководных бассейнах. Влияние давления на растворимость сидерита, вероятно, такое же.

Температура. Изменение температуры влияет на растворимость CO_2 и на константы диссоциации углекислоты. Однако чистое влияние этих изменений слабое и приводит только к изменению pH на 0,01 при повышении температуры на 1°C

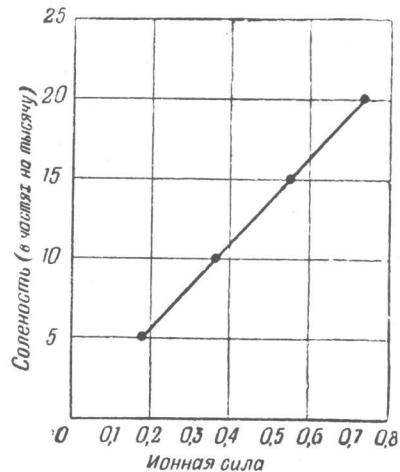
в условиях средних значений pH и температур от 0 до 25°C (Harvey, 1945, стр. 54). Изменение температуры, которое наблюдается в обычных морских условиях, не превышает 10°C , так что общим изменением pH на 0,1 для целей данной статьи можно пренебречь. Температура, так же как и давление, изменяет значение ΔF° , используемое для вычисления табл. 1. В рассмотренных пределах температуры и давления эти изменения должны быть небольшими.

Соленость. Коэффициент активности связан с активностью данного иона и стехиометрической концентрацией формулой

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i,$$

где a_i — активность иона, γ_i — коэффициент активности, C_i — стехиометрическая концентрация. Значение γ зависит в основном от валентности иона и ионной силы в водном растворе. Ионная сила находится в обратной зависимости от солености (или хлористости) системы морской воды.

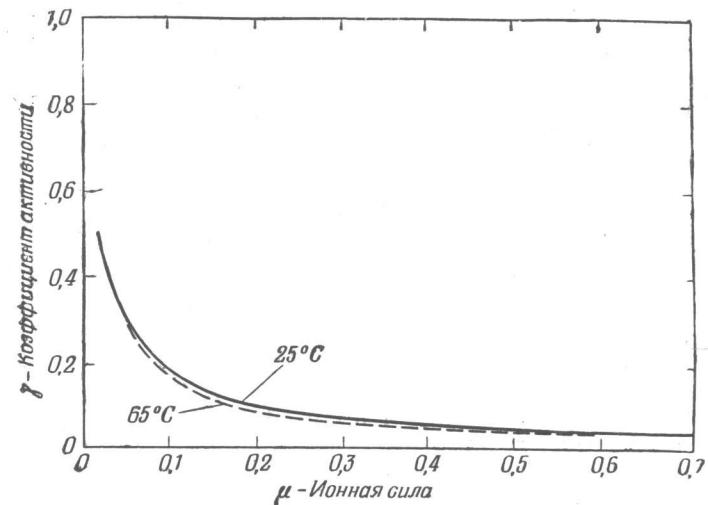
Фиг. 6 иллюстрирует связь между соленостью и ионной силой, а на фиг. 7 показана зависимость коэффициента активности



Фиг. 6. Связь между ионной силой и соленостью в морской воде (Garrels, Dreyer, 1952).

изменений ионной силы будет сказываться лишь на границах, связанных с этими ионами.

карбонатного иона от ионной силы системы. Так как коэффициенты активности были использованы только при вычислениях, которые включают карбонатный и сульфидный ионы, то влияние



Фиг. 7. Коэффициент активности карбонатного иона как функция ионной силы (Garrels, Dreyer, 1952).
μ — приблизительно равно 0,7 для обычной морской воды.

изменения в коэффициентах активности за пределами вероятного диапазона солености невелики. Если соленость превышает соленость нормальной морской воды, коэффициенты активности изменяются очень мало и будут приближаться к постоянным значениям для условий нормальной солености (фиг. 7). Если соленость будет уменьшаться, то коэффициенты активности будут увеличиваться очень медленно, вплоть до области малых значений ионной силы. Поэтому в любой системе, которая имеет заметное количество растворенных солей, коэффициенты активности относительно постоянны и положение полей устойчивости минералов не будет меняться при небольших изменениях солености.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИАГРАММЫ УСТОЙЧИВОСТИ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗА

Пределы применения диаграммы. Прежде чем обсуждать применение диаграммы Eh — pH к соотношениям в среде, необходимо повторить те предположения, которые использованы при построении диаграммы, и указать на несколько ее ограничений.

Некоторые из значений свободной энергии, использованные для вычислений, должны расцениваться только как приблизительные. Это особенно касается Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и FeS , для каждого из которых в современной литературе можно найти различные значения ΔF° . Любое изменение в значениях свободных энергий, использованных для вычислений, приведет к смещению границ полей устойчивости в направлении, параллельном направлению самой границы, что вызовет увеличение или уменьшение размеров полей и изменение их пересечений. Например, использование меньшего значения свободной энергии для магнетита сместит границу магнетит — гематит в сторону более высоких значений Eh, что приведет к распространению поля устойчивости магнетита на пространство, занимаемое полем гематита.

К другому фактору, способному изменять размер поля устойчивости сидерита, относится образование серий твердых растворов магнием, марганцем и кальцием. Присутствие этих ионов в системе будет несколько увеличивать размер поля сидерита.

Принятая система вычислений предполагает присутствие водной среды с относительно постоянным составом и полным термодинамическим равновесием между твердым веществом и растворенными ионами. Термодинамика касается вопросов энергетических связей только между реагентами и продуктами реакции и не рассматривает ни стадии, через которые проходят реагирующие вещества, ни скорость достижения равновесия. Принимая во внимание эти данные, невозможно количественно учесть кинетический эффект для равновесных систем. Относительные скорости образования различных минералов будут контролировать первичный осадок, и этот фактор проявится лишь в том случае, если для достижения термодинамического равновесия будет достаточно времени (и подвижности ионов).

Предполагается, что значения величин свободных энергий приблизительно верны; исходя из этого предположения, построена диаграмма Eh — pH (фиг. 2) устойчивых отношений между различными минералами для данного круга условий: равновесие с системой обычной морской воды. Ценность этой диаграммы состоит в том, что при изменении некоторых из этих условий проще определить относительные положения различных полей устойчивости, чем при помощи точных цифровых выражений пределов по шкалам Eh и pH.

Поле равновесия магнетита. Как показано на диаграмме Eh — pH, гематит устойчив в окислительных условиях, сидерит и магнетит — от средних до умеренно восстановительных, а пирит и сульфид железа — от средних до сильно восстановительных условий.

Хотя магнетит устойчив при приблизительно тех же значениях Eh, что и сидерит, но образуется он преимущественно до

сидерита в условиях щелочных значений pH. Включение поля магнетита в диаграмму устойчивости минералов железа согласуется с многочисленными высказываниями относительно того, что магнетит, вероятно, имеет гораздо большее значение как первичный или диагенетический минерал в осадочных породах, чем это предполагалось прежде.

Броун (Brown, 1943) на основании обсуждения нескольких случаев нахождения низкотемпературного магнетита и относящихся к этому возможных химических реакций пришел к выводу, согласно которому магнетит может быть образован «природными супергенными, или поверхностными, низкотемпературными процессами».

Джеймс (James, 1954), сделав обзор дополнительным находкам и коснувшись общей проблемы магнетита как первичного минерала в осадочных железорудных формациях, пришел к тому же заключению.

Уайт (White, 1954) при изучении минералогического состава железорудной формации Бивабик в хребте Мезаби нашел, что основная масса магнетита в этой формации первичного или диагенетического происхождения.

Большая часть материала, на основании которого Броун, Джеймс, Уайт и другие пришли к выводу относительно существования низкотемпературного магнетита, получена при полевом и микроскопическом изучении минеральных ассоциаций и петрографических особенностей пород. Диаграмма устойчивости железных минералов в пределах Eh — pH дополняет полевой материал, давая представление о приблизительных условиях Eh и pH, при которых магнетит может существовать в обстановке химической седиментации, и о соотношении его стабильности с другими важными осадочными минералами.

В лабораторных условиях доказано, что магнетит может быть осажден из водных растворов при низких температурах и давлениях. При добавлении щелочи к раствору, содержащему эквивалентные количества закисных и окисных солей железа, наблюдается буровато-черный магнитный осадок, имеющий идентичную рентгенограмму с магнетитом, полученным из других источников (Weiser, 1953, стр. 88; Spiroff, 1939, стр. 81). При окислении гидрата закиси железа в щелочной среде легче образуется гидрат Fe_3O_4 , чем гидрат Fe_2O_3 , но при условии, что скорость небольшая (Weiser, 1953, стр. 88); однако при энергичном доступе кислорода (высокое значение Eh) скорость окисления до окиси железа так высока, что Fe_2O_3 образуется слабо или совсем не образуется.

Причина и следствие отсутствия равновесия. При неспособности химической системы поддерживать равновесие термодинамически неустойчивый минерал образуется предпочтительнее

устойчивого, что сопровождается образованием аномальной минеральной ассоциации.

Если из диаграммы устойчивости Eh — pH исключить магнетит, то поле гематита распространится на его площадь. Поэтому, если образование магнетита будет замедлено вследствие разницы в относительных скоростях образования магнетита и гематита, то при условиях, в которых магнетит является стабильной фазой, гематит сможет выпасть в осадок первым как термодинамически неустойчивая фаза.

Предполагается, что если система близка к равновесию, то магнетит может образовываться вместо гематита. Отсутствие полного равновесия приведет к появлению значительного количества гематита, хотя с термодинамической точки зрения он будет неустойчив.

Такое предположение объясняет первичное осаждение гематита в равновесных для магнетита условиях и, кроме того, дает представление об обстановке, в которой гематит и магнетит сосуществуют.

Отсутствие равновесия также может явиться результатом неспособности системы реагировать на изменение обстановки. Если, например, гематит образуется в условиях устойчивости гематита, а обстановка меняется в сторону преимущественного образования магнетита, то магнетит будет стремиться к полному замещению гематита. Эта реакция не доходит до конца из-за недостатка времени или ограниченной подвижности ионов и выражается в отсутствии равновесия, т. е. в образовании смеси гематита и магнетита, а не только магнетита.

Соотношение сульфид — сульфат является примером, когда биологические катализаторы играют важную роль в кинетике системы. Как указывают Петтиджон (Pettijohn, 1949, стр. 458) и Галлер (Gallher, 1933), источником сероводорода для образования пирита являются два фактора: деятельность сульфатвосстанавливающих бактерий, обитающих в морской воде, и, в меньшей степени, деятельность бактерий, разрушающих органические соединения с выделением молекулярной серы.

Чтобы восстановить сульфат до сульфида при нормальной температуре, присутствие бактерий, восстанавливающих сульфаты, является необходимым условием для природной неорганической системы (Bastin, 1926; Ginter, 1930; ZoBell, Rittenberg, 1948; Emeuy, Rittenberg, 1952). Поэтому при отсутствии сульфидов органического происхождения при сульфатредуцирующих бактериях сульфид железа (или пирит) не сможет образоваться, даже если он термодинамически устойчив и значение Eh достаточно низко для восстановления присутствующего в системе сульфата. Это приводит к метастабильному расширению полей сидерита и магнетита в сторону более низких значений Eh.

По-видимому, аномальные минеральные ассоциации могут возникать как результат чрезвычайно локальных обстановок, таких, как зона низкого значения Eh, окружающая участок органического материала, находящегося в окислительной обстановке. В таких условиях пирит может образоваться локально в осадках, для которых повсеместно устойчивым минералом является гематит.

Несмотря на трудности, возникающие при применении диаграммы Eh — pH минералов железа, она должна отражать равновесные взаимоотношения для определенных условий, т. е. взаимоотношения, которые сравнительно нечувствительны к небольшим изменениям этих условий. Кроме предугадывания возможных минеральных ассоциаций для равновесных условий, необходимо также по возможности учитывать степень отклонения от равновесия в природных сочетаниях минералов.

Благодарность

Эта статья охватывает некоторые теоретические вопросы, изложенные в более обширной работе по осадкообразованию в железорудных формациях, являющейся частью регионального исследования железорудной области озера Верхнего, проведенного Геологической службой США в сотрудничестве с Геологическим отделом Мичиганского общества естествоиспытателей. Дополнительная помощь была оказана со стороны участников сборника, посвященного памяти С. Ф. Эммонса, во время пребывания автора в Северо-Западном университете (Иллинойс) в 1953—1954 гг. Н. Джеймс, Геологическая служба США, Холланд, Северо-Западный университет (Иллинойс) и Р. М. Гаррелс, Гарвардский университет, также дали много ценных советов.

Геологическая служба США, Менло-Парк, Калифорния

ЛИТЕРАТУРА

- Allan E. T., Crenshaw J. L., Johnson J., Larsen E. S., 1912. The mineral sulphides of iron, *Am. J. Sci.*, 4th ser., 33, 169—236.
 Bastin E. S., 1926. The problem of the natural reduction of sulfates, *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, 10, 1270—1299.
 Brown J. S., 1943. Supergene magnetite, *Econ. Geol.*, 38, 137—148.
 Castaño J. R., Garrels R. M., 1950. Experiments on the deposition of iron with special reference to the Clinton iron ore deposits, *Econ. Geol.*, 45, 755—770.
 Conway E. J., 1942. Mean geochemical data in relation to oceanic evolution, *Royal Irish Acad. Proc.*, 48, sect. B, No. 8, 119—159.
 Correns C. W., 1949. *Einführung in die Mineralogie*, Springer-Verlag Ohg., Berlin, 414.
 Deltombe E., Pouliquen M., 1954. Comportement électrochimique du fer en solution carbonique, *Centre Belge d'étude de la corrosion, Rapport technique*, No. 8.

- Emery K. O., Rittenberg S. C., 1952. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil, *Am. Assoc. Petrol. Geologists Bull.*, **36**, 735—806.
- Erd R. C., Evans H. T., Jr., 1956. The compound Fe_3S_4 (smythite) found in nature, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2017.
- Gallagher E. W., 1933. The sulfur cycle in sediments, *J. Sedimentary Petrol.*, **3**, 51—63.
- Garrels R. M., Dreyer R. M., 1952. Mechanism of limestone replacement at low temperatures and pressures, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **63**, 325—379.
- Ginter R. L., 1930. Causative agents of sulfate reduction in oil-well waters, *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, **14**, 139—152.
- Harvey H. W., 1945. Recent advances in the chemistry and biology of sea water, Cambridge Univ. Press, 164.
- Hatch F. H., Rastall R. H., Black M., 1938. The petrology of the sedimentary rocks, 3rd. ed., revised, 383, Thomas Murby and Co., London.
- Huber N. K., Garrels R. M., 1953. Relation of pH and oxidation potential to sedimentary iron mineral formation, *Econ. Geol.*, **48**, 337—357.
- James H. L., 1954. Sedimentary facies of iron-formation, *Econ. Geol.*, **49**, 235—293.
- Krumbein W. C., Garrels R. M., 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *J. Geol.*, **60**, 1—33.
- Lathimer W. M., 1952. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, Prentice-Hall, Inc., New York, 2d ed., 392.
- Mac Gregor A. M., 1927. The problem of the Precambrian atmosphere, *South African J. Sci.*, **24**, 155—172.
- Mason B., 1943. Mineralogical aspects of the system FeO — Fe_2O_3 — MnO — Mn_2O_3 , *Geol. fören. Stockholm Förh.*, **65**, H. 2, 97—180.
- Pettijohn F. J., 1949. Sedimentary rocks, Harper and Bros., New York, 526.
- Pourbaix M. J. N., 1949. Thermodynamics of dilute aqueous solutions, Edward Arnold and Co., London, 136.
- Rankama K., Sahama T. G., 1950. Geochemistry, Univ. of Chicago Press, 912.
- Rubey W. W., 1930. Lithologic studies of fine-grained upper Cretaceous sedimentary rocks of the Black Hills region, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* **165-A**, 1—54.
- Rubey W. W., 1951. Geologic history of sea water, *Geol. Soc. Am. Bull.*, **62**, 1111—1147.
- Sidwick N. V., 1950. The chemical elements and their compounds, **2**, 855—1703, Oxford Univ. Press.
- Smyth C. H., Jr., 1911. A new locality of pyrrhotite crystals and their pseudomorphs, *Am. J. Sci.*, **4**, Ser., **32**, 156—160.
- Spiroff K., 1938. Magnetite crystals from meteoric solutions, *Econ. Geol.*, **33**, 818—828.
- Sverdrup H. U., Johnson M. W., Fleming R. H., 1942. The oceans; their physics, chemistry, and general biology, Prentice-Hall, Inc., New York, 1087.
- Tyler S. A., Twenhofel W. H., 1952. Sedimentation and stratigraphy of the Huronian of Upper Michigan, *Am. J. Sci.*, **250**, 1—27 and 118—151.
- Weisser H. B., 1953. Inorganic colloid chemistry, 2, John Wiley and Sons, New York.
- White D. A., 1954. The stratigraphy and structure of the Mesabi Range, Minnesota, *Minnesota Geol. Surv. Bull.* **38**, 92.
- Zobell C. E., Rittenberg S. C., 1948. Sulfate-reducing bacteria in marine sediments, *J. Marine Research*, **7**, 602—617.

РУДЫ УРАНА И ВАНАДИЯ

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ
МЕЖДУ ОКИСЛАМИ ВАНАДИЯ И ИХ СВЯЗЬ
С ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ УРАНОВЫХ РУД
ПЛАТО КОЛОРАДО¹

Р. М. ГАРРЕЛС

Краткое содержание

Были рассчитаны поля устойчивости некоторых окислов ванадия в водном растворе при температуре 25°C как функции pH и окислительного потенциала. Окись двухвалентного ванадия V_2O_2 маловероятна в природных условиях; она может существовать только при окислительных потенциалах ниже потенциала разложения воды. Окись, соответствующая минералу монтрозеиту $V_2O_3 \cdot H_2O$, или $VOOH$, существует с обычными сульфидами металлов и окисляется до V_2O_4 приблизительно при том же потенциале, при котором сульфид-ион окисляется до сульфата. Вследствие трудностей, вызванных сложной химией пятивалентного ванадия, не было сделано никакой попытки рассчитать границы между V_2O_4 и более высоковалентными окислами. Были построены диаграммы, показывающие поля устойчивости различных окислов, и на них были нанесены изолинии активности различных ионов ванадия. Поля устойчивости окислов ванадия могут помочь при восстановлении условий образования карнотитовых руд и «сине-черных» руд плато Колорадо.

ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет главными рудными минералами урано-ванадиевых месторождений формации Моррисон плато Колорадо считали карнотит и водные силикаты ванадия. Несколько лет назад был найден в значительном количестве другой вид руды, который обычно известен под названием сине-черных руд. Уран-содержащий минерал относится, вероятно, к уранину или к другому окислу четырехвалентного урана; ванадий в этих рудах встречается в различных соединениях, среди них присутствует окись ванадия V_2O_3 — монтрозеит (Weeks et al., 1953).

Вообще сине-черные руды встречаются на большей глубине, чем карнотитовые; обычно они ассоциируют с пиритсодержащими светлоокрашенными песчаниками, тогда как карнотитовые руды связаны с пятнистыми бурьми лимонитовыми песчаниками. Многие

¹ R. M. Garrels, Some thermodynamic relation among the vanadium oxides and their relation to the oxidation state of the uranium ores of the Colorado Plateaus, *Am. Min.*, 38, No. 11-12 (1953).

исследователи считали, что руды химически эквивалентны, но карнотитовые руды образовывались в окислительных условиях, тогда как сине-черные — в восстановительных. Данные о минералогическом составе руд, хотя и не полные, подтверждают это мнение. Карнотитовые руды, такие, как карнотит, тюяунит, хьюэйт, хуммерит, паскоит, раувит и многие другие, содержат соединения V^{5+} ; кроме того, они содержат окислы Fe^{+++} , соединения U^{6+} и соединения S^{6+} и Fe^{+++} . Валентное состояние ванадия в гидросиликате не установлено. Сине-черные руды содержат соединения V^{+++} , V^{4+} и V^{5+} , вероятно, главным образом в виде окислов; Fe^{++} и S_2^{--} входят в состав пирита. Валентность урана, вероятно, равна 4 +.

Пока ведутся работы по уточнению минералогического состава и геологических условий залегания руд, по-видимому, имеет смысл суммировать имеющиеся теоретические химические данные о стабильности в водных растворах различных низковалентных окислов ванадия. Даже несмотря на то, что поля устойчивости могут быть определены только при температуре 25°C и атмосферном давлении, они могут быть полезны в качестве общего руководства при рассмотрении поведения различных соединений ванадия. Ниже показано, например, что монтрозеит $V_2O_3 \cdot H_2O$ при обычных условиях выветривания нестабилен и что окись двухвалентного ванадия V_2O_2 вообще не должна образовываться в обычных грунтовых водах.

ВОЗМОЖНЫЙ МЕХАНИЗМ ОСАЖДЕНИЯ ОКИСЛОВ ВАНАДИЯ

Окислы ванадия, вероятно, могут осаждаться из водного раствора согласно следующим реакциям:



Если известны свободные энергии различных реакций, то можно рассчитать константы равновесия для диссоциации гидроокисей [реакции (1), (3), (5)]. Отсюда может быть рассчитана

pH . Если окислительный потенциал Eh системы также определенный, можно рассчитать равновесные отношения этих трех ионов. Следовательно, можно определить поля устойчивости каждого из окислов и рассчитать равновесные активности ионов ванадия ($a_{V^{++}} + a_{V^{+++}} + a_{VO^{++}} + a_{V(OH)_2^+}$) как функции pH и Eh .

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ И СОЕДИНЕНИЙ, УЧАСТВУЮЩИХ В ОСАЖДЕНИИ ОКИСЛОВ ВАНАДИЯ

Изменения свободной энергии реакций (1)–(6) не были определены, но их можно рассчитать, если известны свободные энергии образования соответствующих химических соединений. Имеющиеся данные приведены в табл. 1 (Latimer, 1952).

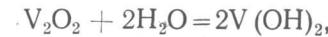
Таблица 1

Соединения и ионы	Свободная энергия образования, ккал/моль
V_2O_2	-189
V_2O_3	-271
V_2O_4	-318
H_2O	-56,7
V^{++}_{aq}	-54,7
V^{+++}_{aq}	-60,6
VO^{++}_{aq}	-109
OH^{-}_{aq}	-37,6

ИЗМЕНЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ГИДРООКИСЕЙ ИЗ СОСТАВЛЯЮЩИХ ИХ ОКИСЛОВ

Изменения свободных энергий реакций (2), (4) и (6) нельзя рассчитать непосредственно, так как свободные энергии образования гидроокисей неизвестны (табл. 1). Однако изменение свободной энергии в реакции гидрат (или гидроокись) \rightleftharpoons окись + вода очень мало в случаях, для которых такие данные известны. Для реакций $Pb(OH)_2 \rightleftharpoons PbO + H_2O$, $Cu(OH)_2 \rightleftharpoons CuO + H_2O$ и $Ni(OH)_2 \rightleftharpoons NiO + H_2O$ изменение свободной энергии во всех случаях меньше 2 ккал. Подобные значения неизвестны для гидроокисей трехвалентных металлов, но для реакций $Al_2O_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons Al_2O_3 + H_2O$ и $Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons Al_2O_3 + 3H_2O$ сохраняется то же правило. Поэтому свободные энергии образования различных гидроокисей ванадия равны сумме свободных энергий образования окислов и необходимого количества воды с вероятной ошибкой около 2 ккал.

Значения свободных энергий образования гидроокисей при температуре 25°C следующие:



$$\begin{aligned} -189 + (-113) &= 2F_{V(OH)_2}^{\circ}, \\ F_{V(OH)_2}^{\circ} &= -151 \text{ ккал}. \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} V_2O_3 + 3H_2O &= 2V(OH)_3, \\ F_{V_2O_3}^{\circ} + 3F_{H_2O}^{\circ} &= 2F_{V(OH)_3}^{\circ}, \\ -271 + (-170) &= 2F_{V(OH)_3}^{\circ}, \\ F_{V(OH)_3}^{\circ} &= -221 \text{ ккал}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} V_2O_4 + 2H_2O &= 2VO(OH)_2, \\ F_{V_2O_4}^{\circ} + 2F_{H_2O}^{\circ} &= 2F_{VO(OH)_2}^{\circ}, \\ -318 + (-113) &= 2F_{VO(OH)_2}^{\circ}, \\ F_{VO(OH)_2}^{\circ} &= -216 \text{ ккал}. \end{aligned} \quad (6)$$

Из этих значений и значений для образования ионов (в табл. 1) можно определить изменение свободной энергии для диссоциации гидроокисей в воде:

$$\begin{aligned} V(OH)_2 &= V^{++} + 2OH^{-}, \\ \Delta F^{\circ} &= F_{V^{++}}^{\circ} + 2F_{OH^{-}}^{\circ} - F_{V(OH)_2}^{\circ}, \\ \Delta F^{\circ} &= -54,7 + (-75,2) - (-151) = \\ &= +21 \text{ ккал} \pm 2 \text{ ккал}. \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} V(OH)_3 &= V^{+++} + 3OH^{-}, \\ \Delta F^{\circ} &= \Delta F_{V^{+++}}^{\circ} + 3F_{OH^{-}}^{\circ} - F_{V(OH)_3}^{\circ}, \\ \Delta F^{\circ} &= -60,6 + (-113) - (-221) = \\ &= +47 \text{ ккал} \pm 2 \text{ ккал}. \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} VO(OH)_2 &\rightarrow VO^{++} + 2OH^{-}, \\ \Delta F^{\circ} &= F_{VO^{++}}^{\circ} + 2F_{OH^{-}}^{\circ} - F_{VO(OH)_2}^{\circ}, \\ \Delta F^{\circ} &= -109 + (-75,2) - (-216) = \\ &= +32 \text{ ккал} \pm 2 \text{ ккал}. \end{aligned} \quad (5)$$

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ГИДРООКИСЕЙ ВАНАДИЯ

Изменение свободной энергии диссоциации гидроокисей связано с константой диссоциации уравнением

$$\Delta F^{\circ} = -RT \ln K.$$

При температуре 25°C $RT \ln K$ можно заменить на $1,364 \lg K$; ΔF° дается в ккал. Для уравнения (1)



$$K_{V(OH)_2} = \frac{a_{V^{++}} \cdot a_{OH^{-}}^2}{a_{V(OH)_2}}.$$

Так как активность осажденного $V(OH)_2$ равна единице, то

$$\Delta F^{\circ} = -1,364 \lg a_{V^{++}} a_{OH^{-}}^2,$$

$$21 = -1,364 \lg a_{V^{++}} a_{OH^{-}}^2,$$

$$K_{V(OH)_2} = a_{V^{++}} a_{OH^{-}}^2 = 10^{-15,4}; \quad (7)$$

для уравнения (3)

$$\Delta F^{\circ} = -1,364 \lg a_{V^{++}} a_{OH^{-}}^3,$$

$$47 = -1,364 \lg a_{V^{+++}} a_{OH^{-}}^3,$$

$$K_{V(OH)_3} = a_{V^{+++}} a_{OH^{-}}^3 = 10^{-34,4}; \quad (8)$$

для уравнения (5)

$$\Delta F^{\circ} = -1,364 \lg a_{VO^{++}} a_{OH^{-}}^2,$$

$$32 = -1,364 \lg a_{VO^{++}} a_{OH^{-}}^2,$$

$$K_{VO(OH)_2} = a_{VO^{++}} a_{OH^{-}}^2 = 10^{-23,5}. \quad (9)$$

СООТНОШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ИОНОВ ВАНАДИЯ

Окислительный потенциал E_h системы может быть измерен электродвижущей силой системы относительно стандартного водородного электрода. Это можно выполнить, используя цепь, состоящую из водородного электрода и инертного электрода, обычно платинового. Протекающая при этом реакция может быть представлена следующим образом:



Стандартное электрохимическое уравнение для электролитической ячейки

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2} \text{ (окислительная система)}}{a_{H^+}^2 \text{ (система восстановления)}},$$

где E —измеренная э.д.с., E° —э.д.с. при активностях всех компонентов, равных единице, R —газовая постоянная, T —абсолютная температура, F —число Фарадея и n —число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции. При температуре 25°C

$$\frac{RT}{F} \lg \dots = 0,059 \lg \dots$$

Так как активности H^+ и H_2 равны единице по определению стандартного водородного электрода, уравнение упрощается:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{окислительная система}}{\text{система восстановления}}.$$

Подставляя $Eh = -E$, получаем

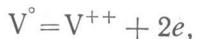
$$Eh = -E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{окислительная система}}{\text{система восстановления}}.$$

Значение Eh неизвестно для сложных природных систем, но если каждая химическая реакция находится в равновесии с системой в целом, то

$$Eh = -E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln Q,$$

где Q —произведение активностей (или фугитивностей) полученных соединений, деленное на произведение активностей реагирующих соединений; каждая активность возведена в степень, экспонентой которой является коэффициент соединения в химическом уравнении.

Для ионов ванадия интересующие нас реакции следующие (Latimer, 1952):



$$E^\circ = 1,18,$$



$$E^\circ = 0,255,$$



$$E^\circ = -0,361,$$



$$E^\circ = -1,00.$$

Соответствующими уравнениями Eh будут:

$$Eh = -1,18 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{V^{++}}}{a_{V^\circ}}, \quad (10)$$

$$Eh = -0,255 + 0,059 \lg \frac{a_{V^{+++}}}{a_{V^{++}}}, \quad (11)$$

$$Eh = +0,361 + 0,059 \lg \frac{a_{VO^{++}} + a_{H^+}^2}{a_{V^{+++}}}, \quad (12)$$

$$Eh = +1,00 + 0,059 \lg \frac{a_{V(OH)_4^+} + a_{H^+}^2}{a_{VO^{++}}}. \quad (13)$$

Большие значения Eh вытекают из применения этих уравнений к определению ионных отношений для всех пар, для которых известно E° , но в использовании этих значений Eh кроется большая опасность вследствие недоказанности предположения, согласно которому отдельные реакции находятся в равновесии с системой в целом.

АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВАНАДИЯ КАК ФУНКЦИИ Eh и pH

Если Eh и $pH (-\lg a_{H^+})$ окружающей среды заданы, отношения различных ионов ванадия принимают определенные значения. Фиксация значения pH также определяет активность OH^- , так как $a_{H^+}a_{OH^-} = K_{H_2O}$. В свою очередь если известна активность OH^- , то можно определить активность V^{++} в равновесии с $V(OH)_2$, V^{+++} в равновесии с $V(OH)_3$ и VO^{++} в равновесии с $VO(OH)_2$ [уравнения (7), (8), (9)].

Следовательно, если произвольно выбрана пара значений pH и Eh , то можно рассчитать концентрации каждого иона ванадия в равновесии со своей гидроокисью, а также определить устойчивую гидроокись. Например, если качественно V^{++} будет преобладающим ионом при низких значениях Eh , то устойчивой гидроокисью в этих условиях будет $V(OH)_2$. Это заключение можно проверить количественно для данной пары значений pH и Eh , рассчитывая сначала $a_{V^{++}}$ в равновесии с $V(OH)_2$, затем $a_{V^{+++}}$ и $a_{VO^{++}}$ из уравнений окислительно-восстановительного потенциала (11) и (12); но если эти активности слишком малы, то следует проверить, находится ли в системе в равновесии $V(OH)_3$ или $VO(OH)_2$. Расчеты такого типа показывают, что возможно наметить поля устойчивости тех трех гидроокисей ванадия, которые подлежат нашему рассмотрению.

Чтобы иллюстрировать изложенный метод, достаточен простой расчет¹. При произвольных значениях pH 5 и $Eh + 0,20$ актив-

¹ См., например, подобные расчеты Крамбейна и Гаррелса (Krambein, Garrels, 1952) и Делаэ, Ро и Рейсселберга (Delahay, Roe, Rysselberghe, 1950).

ности иона ванадия в равновесии с гидроокисями следующие:

$$\text{A. } a_{\text{VO}^{++}} a_{\text{OH}^-}^2 = K_{\text{VO(OH)}_2} = 10^{-23,5},$$

$$a_{\text{VO}^{++}} = \frac{10^{-23,5}}{(10^{-9})^2} = 10^{-5,5}. \quad (9)$$

$$\text{B. } a_{\text{V}^{+++}} a_{\text{OH}^-}^3 = K_{\text{V(OH)}_3} = 10^{-34,4},$$

$$a_{\text{V}^{+++}} = \frac{10^{-34,4}}{10^{-27,0}} = 10^{-7,4}. \quad (8)$$

$$\text{C. } a_{\text{V}^{++}} a_{\text{OH}^-}^2 = K_{\text{V(OH)}_2} = 10^{-15,4},$$

$$a_{\text{V}^{++}} = \frac{10^{-15,4}}{10^{-18,0}} = 10^{2,6}. \quad (7)$$

Значения как $a_{\text{VO}^{++}}$, так и $a_{\text{V}^{+++}}$ малы по сравнению с $a_{\text{V}^{++}}$, поэтому вероятно, что либо VO(OH)_2 , либо V(OH)_3 являются стабильными гидроокисями при данных условиях. Принимая за стабильную форму VO(OH)_2 , имеем

$$\text{Eh} = 0,361 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{VO}^{++}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{V}^{+++}}},$$

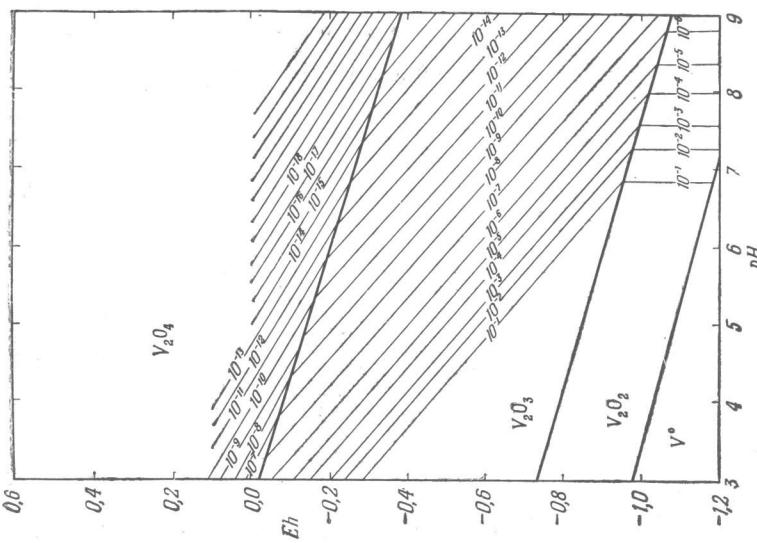
$$0,20 = 0,361 + 0,059 \lg \frac{10^{-5,5} \times 10^{-10}}{a_{\text{V}^{+++}}},$$

$$a_{\text{V}^{+++}} = 10^{-12,8}. \quad (12)$$

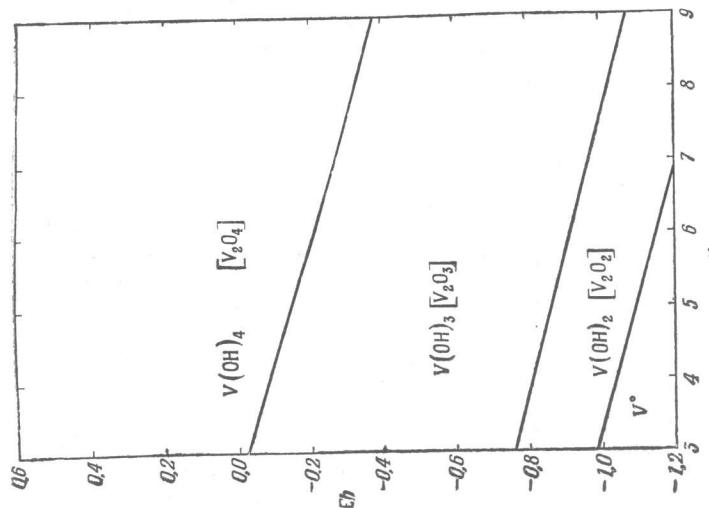
Этот результат показывает, что при Eh 0,2 и pH 5 VO(OH)_2 , как и было принято, стабильна, так как активность V^{+++} в растворе при принятых условиях ($10^{-12,8}$) значительно меньше, чем требуется для равновесия с V(OH)_3 ($10^{-7,4}$).

Результаты серии таких расчетов показаны на фиг. 1. Положения границ были определены быстро и легко при соблюдении условия, согласно которому на границе должны удовлетворяться произведения активности обоих соединений. Поэтому при данном pH отношения активностей ионов ванадия в равновесии с двумя стабильными твердыми фазами принимают определенные значения. Исходя из этих известных отношений, определялось Eh по соответствующим уравнениям (11) или (12).

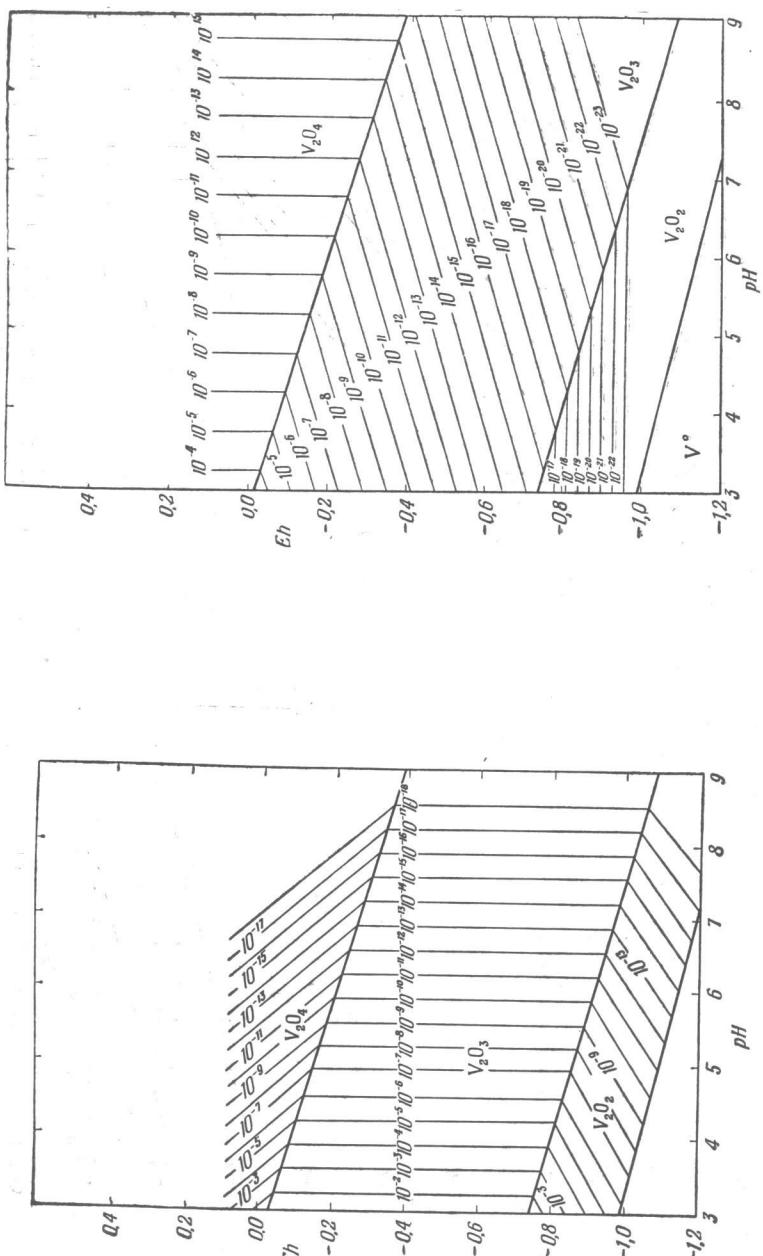
На фиг. 2, 3, 4 и 5 показаны изолинии активностей соответственно V^{++} , V^{+++} , VO^{++} и V(OH)_4^+ по отношению к полям устойчивости различных гидроокисей. Рассчитанные значения соответствуют ожидаемым общим соотношениям, согласно которым



Фиг. 2. Активность иона V^{++} в равновесии с различными окислами ванадия.



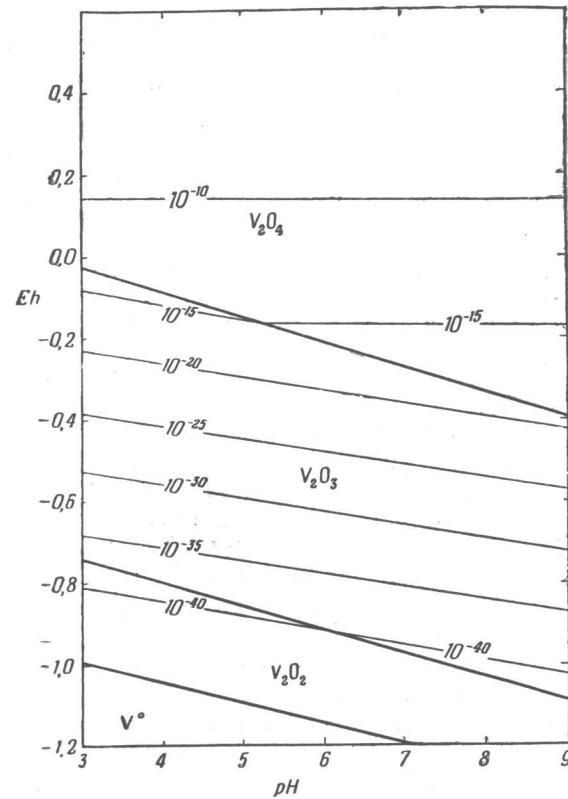
Фиг. 1. Поля устойчивости гидроокисей ванадия как функции Eh и pH.



Фиг. 3. Активность иона V^{+++} в равновесии с различными окислами ванадия.

Фиг. 4. Активность иона VO^{++} в равновесии с различными окислами ванадия.

наиболее распространенным ионом в растворах при более высоком значении Eh является VO^{++} , при промежуточном Eh — ион V^{+++} и при более низком Eh — ион V^{++} .



Фиг. 5. Активность иона $V(OH)_4^+$ в равновесии с различными окислами ванадия.

Эти значения представляют собой максимальные активности различных ионов в равновесии с твердыми гидроокисями при температуре 25°C и атмосферном давлении; они, по существу, не зависят от состава системы. Конечно, эти значения точны только в пределах, для которых известны значения E° и K .

СВЯЗЬ АКТИВНОСТЕЙ ИОНОВ С РАСТВОРИМОСТЬЮ ВАНАДИЯ

Хотя и возможно рассчитать активности ионов ванадия с приемлемой точностью результата (порядок величины), все же очень трудно связать полученные значения со стехиометрической рас-

творимостью ванадия. Эта растворимость в равновесии с гидроокисями равна сумме моляльностей всех ионов в растворе и может быть представлена как сумма известных и неизвестных ионов.

Растворимость $V = \sum m_{V^{++}} + m_{V^{+++}} + m_{VO^{++}} + m_{V(OH)_4^+} + m_{x_1} + m_{x_2} + m_{x_3} + \dots$. Активности V^{++} , V^{+++} , VO^{++} и $V(OH)_4^+$ связаны с моляльностью следующим образом:

$$a_{V^{++}} = \gamma_{V^{++}} m_{V^{++}},$$

$$a_{V^{+++}} = \gamma_{V^{+++}} m_{V^{+++}},$$

$$a_{VO^{++}} = \gamma_{VO^{++}} m_{VO^{++}},$$

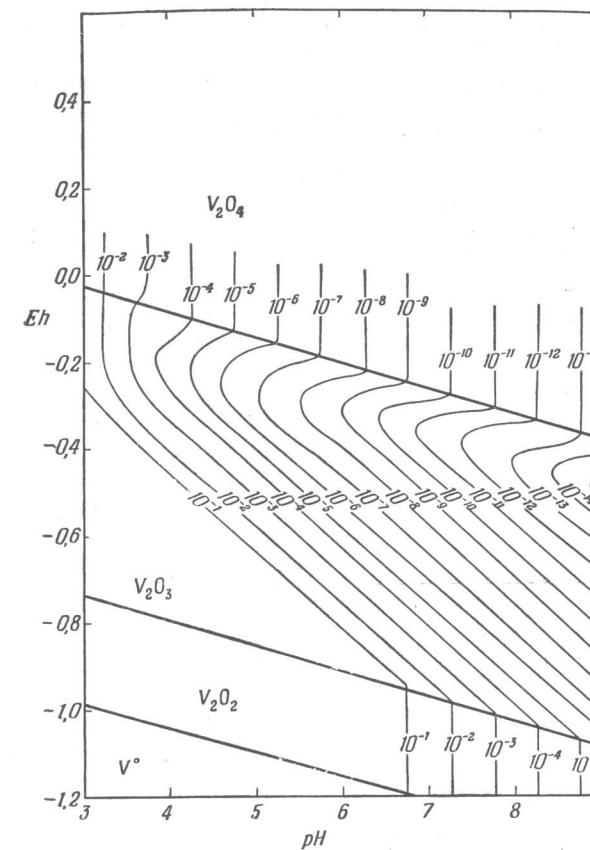
$$a_{V(OH)_4^+} = \gamma_{V(OH)_4^+} m_{V(OH)_4^+}.$$

Поэтому $a_i \approx m_i$ только при условии $\gamma_i \approx 1$. Функция ионной силы γ_i , обычно уменьшающаяся при увеличении последней до значений 0,1 и 0,2 и затем вновь увеличивающаяся до единицы и более при значениях ионной силы около 1,0. Значение γ_i может уменьшаться до 0,01 или 0,02 в пределах ионной силы между 0,1 и 1,0. Следовательно, вследствие того что активность обычно приближается к моляльности только в очень разбавленных растворах или при специфических значениях ионной силы (около 1,0), ошибка, вводимая допущением $a_i = m_i$, обычно заключается в недооценивании реального значения величины ионной силы, а фактор поправки может достигать 100.

Присутствие ионных комплексов увеличивает растворимость; для рассматриваемой системы с ванадием в литературе нет никакого указания на наличие растворимых комплексов с низкими константами диссоциации для 2-, 3- и 4-валентных ионов, по крайней мере в растворах, содержащих типичные неорганические ионы, встречающиеся в природных водах. Наоборот, пятивалентный ванадий заведомо является комплексообразователем и дает в растворе многочисленные ионы. Это, во-первых, в сильной степени усложняет поведение ванадия V^{5+} , что привело к ограничению настоящего исследования областью, в которой преобладают низковалентные ионы; во-вторых, нужно учитывать неопределенность механизма реакций осаждения V_2O_5 в природе.

На фиг. 6 даны изолинии $\sum a_{V^{++}} + a_{V^{+++}} + a_{VO^{++}} + a_{V(OH)_4^+}$, наложенные на поля устойчивости различных гидроокисей. Этую фигуру можно использовать в качестве диаграммы растворимости только для растворов с очень низкой ионной силой и при условии, что никаких других ионов, содержащих ванадий, в системе нет.

Несмотря на ограничения, которые имеет такая диаграмма при использовании ее в качестве руководства при изучении растворимости, следует еще раз подчеркнуть, что границы фаз не



Фиг. 6. Равновесные поля некоторых окислов ванадия в воде. Изолинии — активность ионов ванадия в растворе.

зависят от состава раствора и являются функцией только температуры и давления. Это значит, например, что, несмотря на неизвестное сочетание факторов геологической обстановки при образовании соединений ванадия, нет никакого сомнения в том, что равновесные условия образования $VO(OH)_2$ и $V(OH)_2$ взаимно исключают друг друга.

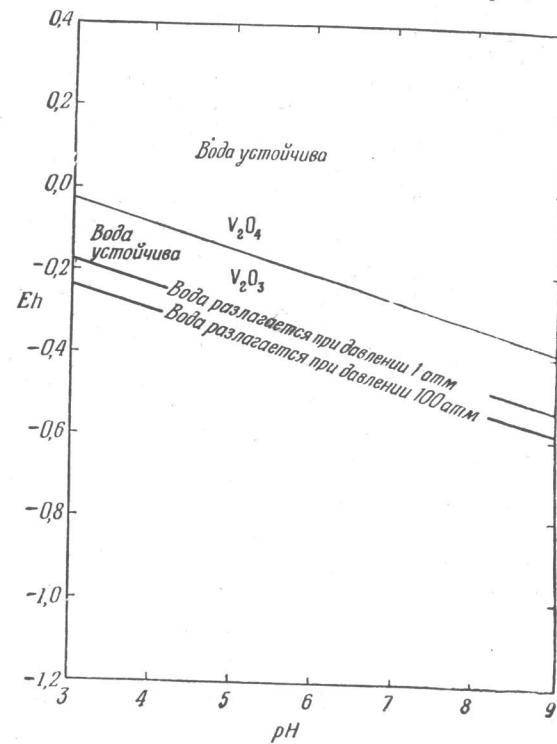
Нужно подчеркнуть еще и другие соотношения. При различных колебаниях состава системы, вероятно, части полей устойчивости показанных соединений замещаются полями других со-

единений. Это может происходить, однако, если только активность ионов находится в равновесии с этими вторыми соединениями в меньшей степени, чем с первыми. Поэтому диаграмма характеризует приблизительные активности ионов ванадия, находящиеся в равновесии с рассмотренными окислами, и максимальные активности в любой другой вероятной разбавленной водной системе, из которой равновесно образуются другие соединения ванадия.

ПРИМЕНЕНИЕ К ГЕОЛОГИИ

Пределы pH и Eh в природе

Мейсон (Mason, 1952, стр. 142—147) указывает, что верхний и нижний пределы Eh для природных вод определяются потен-



Фиг. 7. Условия разложения воды при давлении 1 и 100 атм.

циалами, при которых выделяются кислород и водород при атмосферном давлении (т. е. происходит разложение воды). Освобождение кислорода идет при значении Eh значительно выше любого, указанного в этой статье; выделение водорода, однако,

находится в рассматриваемых пределах и в реальном случае поле устойчивости $V(OH)_2$ в системе отсутствует. Мейсон указывает, что равновесие не всегда достигается, и экспериментально могут получиться значения Eh несколько ниже теоретического его значения без выделения заметного количества H_2 из воды. Латимер (Latimer, 1952, стр. 43) указывает, что для выделения водорода может потребоваться значение Eh на половину вольта ниже теоретического. На фиг. 7 даны равновесные значения Eh разложения воды при температуре 25°C и давлениях 1 и 100 атм.

Природные пределы pH (Mason, 1952) — от 0 до 10 или несколько выше. Низкие значения обычно достигаются в условиях выветривания, когда сульфиты окисляются до сульфатов с соответствующим образованием водородного иона, или в водах некоторых вулканических областей, где источник H^+ изучен хуже. Большинство грунтовых вод имеет pH от 4 до 8.

К сожалению, было выполнено относительно мало измерений природных вод в противоположность имеющимся многочисленным данным по pH, но поверхностные воды в равновесии с кислородом при парциальном давлении его в атмосфере вообще дают эмпирические значения Eh от +0,1 до +0,3. Значения Eh лишенных кислорода грунтовых вод в зоне насыщения пор пород обычно колеблются от нуля до небольших отрицательных величин. В присутствии обильного карбонатного материала измеренное значение было равным -0,5. Мейсон (Mason, 1952, стр. 145) полагает, что при таких условиях водород может уже выделяться из воды.

Поля устойчивости окислов ванадия и природные условия

В природных условиях — это можно заключить на основании теоретических полей окислов ванадия — самым низковалентным окислом должен быть V_2O_3 (или его гидрат). Он встречается в восстановительных условиях, обычных в природе. Предполагается, что он окисляется до следующего, более высоковалентного окисла приблизительно при таком же потенциале, который необходим для перевода сульфидного иона в сульфатный. Иными словами, нужно ожидать, что окисел V_2O_3 существует с различными сульфидами металлов, такими, как пирит и галенит, и что они окисляются приблизительно при одном и том же потенциале.

По-видимому, двуокись V_2O_4 должна быть переходной фазой в большинстве природных случаев. Чаще всего в природе встречаются условия от умеренно до сильно восстановительных и от умеренно до сильно окислительных. Например, окисел V_2O_3 ниже уровня грунтовых вод остается устойчивым, но если этот окисел попадает выше, туда, где имеется свободный доступ влажного

воздуха или аэрированной воды, он в конце концов окисляется с переходом в пятивалентное состояние. Таким образом, поверхностные условия обычно вызывают образование ванадатов из V_2O_3 . О скорости этой реакции известно мало, но окисление, вероятно, идет медленно, и многие смешанные 3-4- или 4-5-валентные окислы ванадия имеют «полупериод жизни», измеряемый месяцами и годами.

В отличие от реакции сульфид \rightarrow сульфат, которая, по существу, необратима в природных неорганических системах при низкой температуре, реакция $V^{+++} \rightleftharpoons V^{4+} \rightleftharpoons V^{5+}$, по-видимому, идет в любом направлении с конечной скоростью при соответствующих условиях.

Заключение

Эти теоретические равновесные соотношения среди окислов ванадия хорошо соответствуют концепции, согласно которой карнотитовые и сине-черные руды являются химически эквивалентным выражением различий в окислительном потенциале среды их образования. Только детальные геологические, минералогические и геохимические полевые исследования должны решить, представляют ли сине-черные руды даванадатную стадию окисления первичного монтрозеит-пирит-ураносмоляного типа руд, или восстановленную форму первичных карнотитовых руд, либо эти два типа были образованы одновременно в разных условиях. Однако даже на этой стадии изучения необходимо проводить корреляцию между теоретическими и наблюдаемыми в природе ассоциациями. Весьма вероятно, что при решении этой проблемы принесут определенную пользу лабораторные исследования процессов окисления и восстановления.

Благодарность

Автор благодарит С. Л. Криста, Х. Т. Эванса, Ф. С. Гриимальди, С. Р. Низера и Л. Р. Стиффа (Геологическая служба США) за их критику, обсуждения и внесенные предложения.

ЛИТЕРАТУРА

- De la hay P., Roe P. J., Rysselberghe P., 1950. Potential-pH diagrams, *J. Chem. Education*, 27, 683—688.
 Krumbein W. C., Garrels R. M., 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *J. Geol.*, 60, 1—33.
 Latimer W. M., 1952. Oxidation potentials, 2d ed., N. Y., Prentice Hall. (См. русский перевод: Латимер В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954).
 Mason B., 1952. Principles of geochemistry, N. Y., John Wiley and Sons.
 Weeks A. D., Cisney E. A., Sherwood A. M., 1953. Montroseite, a new vanadium oxide from the Colorado Plateaus, *Am. Min.*, 38, 1235—1241.

НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ОКИСЛАМИ УРАНА И ИХ СВЯЗЬ С ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ УРАНОВЫХ РУД ПЛАТО КОЛОРАДО¹

Р. М. ГАРРЕЛС

Краткое содержание

Рассчитаны поля устойчивости гидроокисей и окислов урана VI и урана IV в водном растворе при 25°C и атмосферном давлении как функции от Eh и pH. Рассчитаны также равновесные значения активностей ионов UO_2^{++} и U^{4+} и показаны в виде контуров на полях устойчивости. Термодинамические соотношения между гидроокисями и гидратированными окислами урана VI показывают, что различия свободных энергий ряда соединений малы. Эти данные интерпретированы в том смысле, что целый ряд таких соединений урана VI может образовываться и даже существовать. Аналогичное изучение гидроокиси урана IV показывает, что она неустойчива по сравнению с окислом, и можно ожидать, что она будет превращаться в окись с конечной скоростью. Соединения урана V, возможно, существуют как промежуточные вследствие неустойчивости иона UO_2^+ ; существования в природных условиях окислов и гидроокисей урана III нельзя ожидать, так как ион урана III разлагает воду. Сравнение поведения гидроокисей ванадия III и IV с поведением окисла урана IV и гидроокиси урана VI показывает, что гидроокись ванадия III должна окисляться в гидроокись ванадия IV при более низком потенциале, чем тот, который требуется для перехода урана IV в уран VI. Предоставлена в значительной мере гипотетическая диаграмма, показывающая вероятные поля устойчивости многих главных минералов плато Колорадо, и высказано мнение, согласно которому получается логически последовательная картина, если принять, что руды в современном их состоянии представляют собой результат воздействия условий среды выветривания на минеральные ассоциации, образованные в первоначальной восстановительной обстановке. Подчеркивается при этом, что такая интерпретация последовательна, но не обязательно единственная.

¹ R. M. Garrels, Some thermodynamic relations among the uranium oxides and their relation to the oxidation states of the uranium ores of the Colorado plateaus, *Am. Min.*, 40, No. 11, 12 (1955).

ВВЕДЕНИЕ

Примерно до 1950 г. урано-ванадиевые руды плато Колорадо не вызывали сомнений в отношении интерпретации окислительно-восстановительных условий среды их образования. Высшие валентности окислительно-восстановительных «чувствительных» элементов главных минералов согласовывались с представлениями об умеренно или сильно окислительной обстановке при отложении минералов. Но за последние несколько лет уверенность в такой согласованности исчезла; с открытием большого количества «сине-черных» или «черных» руд многие минералы, содержащие те же элементы, но более низкой валентности, приобрели промышленное значение.

Генетическое отношение «сине-черных» руд к более окисленным, или «карнотитовым», рудам не ясно; однако возможно, что первичные руды представляли собой сочетание минералов, отложившихся в восстановительных условиях и, следовательно, содержащих «чувствительные» элементы в низших валентных состояниях, и что более окисленные руды, по крайней мере частично, образовались из них путем обычного процесса выветривания. Если это так, то первичным окисляющим элементом был кислород, привнесенный грунтовыми водами, а температура и давление при реакциях были близки соответственно к 25°С и 1 атм.

Можно рассчитать соотношение устойчивости в этих условиях многих относящихся сюда минералов. В предыдущей работе (Garrels, 1953; см. предыдущую статью настоящего сборника. — Ред.) были рассчитаны соотношения некоторых окислов ванадия. В настоящей работе рассматриваются различные окислы, гидроокиси и гидратированные окислы урана, термодинамические данные которых нам известны.

Настоящая работа была выполнена по поручению Отделения комиссии по исследованию атомной энергии США. С. Р. Нейзор (Геологическая служба США) осуществлял руководство во время подготовки рукописи и с готовностью отдавал свое время для освещения многочисленных химических аспектов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИОНОВ СИСТЕМЫ U—O—H₂O

Термодинамические свойства соединений и ионов системы U—O—H₂O (табл. 1) даны по Латимеру (Latimer, 1952) и Сиборгу и Кацу (Seaborg, Katz, 1954), кроме значений, заключенных в скобки, которые вычислены автором. Метод расчета описан в приложении.

Таблица 1

Термодинамические свойства некоторых соединений и ионов системы U—O—H₂O при температуре 25°С

Теплота и свободная энергия образования в ккал; энтропия вещества в кал/град. Данные по Латимеру (Latimer, 1952), за исключением оговоренных выше

Соединение или ион	ΔH°	ΔF°	S°	Состояние
UO ₃ ·3H ₂ O			[−376] ¹	
UO ₂ ·2H ₂ O [UO ₂ (OH) ₂ × H ₂ O]	−446,2	[−399] ¹	[40,4] ¹	Кристаллическое »
UO ₃ ·H ₂ O	−375,4	−343	(33)	»
UO ₃	−291,6 ²	−373,1 ²	23,57	»
UO ₂	−259,2 ²	−246,6 ²	18,6	»
U(OH) ₄		(−351,6) ³		»
U(OH) ₃		(−263,2) ³		»
UO ₂ ⁺⁺	−250,4	−236,4	−17	Водное
UO ₂ ⁺	−247,4	−237,6	12	»
U(OH) ⁺⁺⁺	−204,1	−193,5	−30	»
U ⁴⁺	−146,7	−138,4	−78	»
U ⁺⁺⁺	−123,0	−124,4	−30?	»
H ₂ O	−68,317	−56,690	16,716	Жидкое
O ₂	0,0	0,0	49,003	Газообразное
H ₂	0,0	0,0	31,211	»
OH [−]	−54,957	−37,595	−2,52	Водное

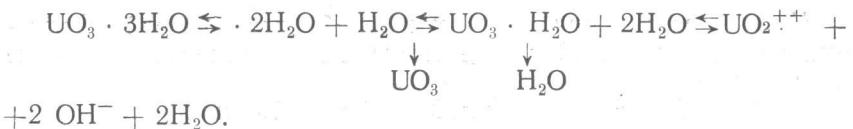
¹ Вычислено автором.

² Вычислено Сиборгом и Кацом (Seaborg, Katz, 1954, стр. 174).

³ Вычислено Латимером.

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ СОЕДИНЕНИЯМИ УРАНА VI

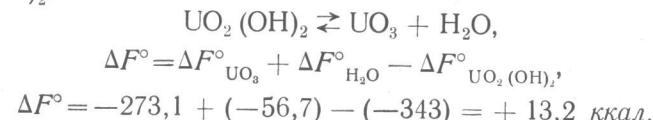
Если UO₃·3H₂O помещен в воду, то возможны следующие реакции между известными формами соединений (существование всех указанных форм в состоянии равновесия не предполагается):



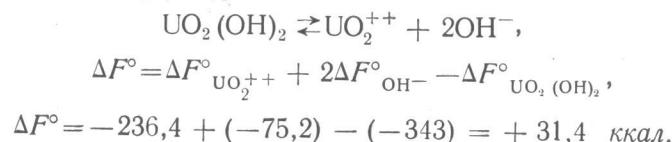
Моногидрат показан диссоциирующим¹ на уранил- и гидрооксилоны, потому что UO₃·H₂O, по-видимому, правильнее пред-

¹ В английском оригинале сказано «ионизация», что соответствует понятию электролитической диссоциации. — Прим. ред.

ставлять как $\text{UO}_2(\text{OH})_2$. Изменения свободной энергии при различных реакциях гидратации $\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, вероятно, малы. Это заключение основано частично на аналогии с величинами свободных энергий гидратации других соединений и частично на том факте, что ΔF° для образования $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, рассчитанная из ΔH° и вычисленная величина ΔS° , близко подходит к значению, рассчитанному при допущении, что изменение свободной энергии при гидратации $\text{UO}_2(\text{OH})$ равно нулю (см. приложение). С другой стороны, UO_3 , по-видимому, определенно неустойчиво по отношению к $\text{UO}_2(\text{OH})_2$:



Большим изменением свободной энергии сопровождается также диссоциация $\text{UO}_2(\text{OH})_2$:



Из этого изменения свободной энергии может быть вычислено произведение активностей $\text{UO}_2(\text{OH})_2$:

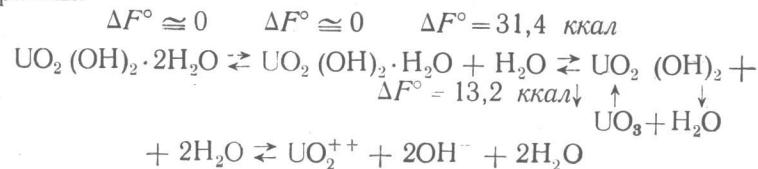
$$\begin{aligned}\text{UO}_2(\text{OH})_2 &\rightleftharpoons \text{UO}_2^{++} + 2\text{OH}^-, \\ a_{\text{UO}_2^{++}} a_{\text{OH}^-}^2 &= k_{\text{UO}_2(\text{OH})_2}, \\ \Delta F^\circ &= -RT \ln K,\end{aligned}$$

где 25°C ΔF° (ккал) = $-1,364 \lg K$ (Latimer, 1952, стр. 8). Поэтому

$$31,4 = -1,364 \lg a_{\text{UO}_2^{++}} a_{\text{OH}^-}^2,$$

$$a_{\text{UO}_2^{++}} a_{\text{OH}^-}^2 = 10^{-23}. \quad (1)$$

Из этих соотношений изменения свободных энергий различных реакций урана VI в воде могут быть суммированы в виде диаграммы:



Поэтому представляется вероятным, что различные гидратированные окислы не имеют особенно большой тенденции превращаться друг в друга, и можно ожидать, что ряд их будет сосуществовать метастабильно в течение значительного периода времени. Существования безводного UO_3 нельзя ожидать даже в качестве метастабильной фазы. Соединение $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ не ионизируется легко и в отсутствие комплексов будет ощутимо растворяться только в умеренно кислых растворах.

Соотношения между соединениями урана V

Уран V может метастабильно образовываться в водном растворе (Kraus, Nelson, Johnson 1949) в виде более или менее гидролизованного иона UO_2^+ . Скорость диспропорционирования его на ионы U^{4+} и UO_2^{++} по реакциям $2\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{U}^{4+} + \text{UO}_2^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$ минимальная при значениях pH между 2 и 4. Эта скорость, однако, конечна даже в этом интервале, так что диспропорционирование, возможно, является ключом к объяснению видимого отсутствия соединений UO_2^+ в природе.

Соотношения между соединениями урана IV

В интересующей нас системе данные по свободным энергиям имеются только для соединений урана IV $\text{U}(\text{OH})_4$ и UO_2 . Реакции с водой следующие:



Изменение свободной энергии реакции слева:

$$\Delta F^\circ = F^\circ_{\text{U}(\text{OH})_4} - \Delta F^\circ_{\text{UO}_2} - 2\Delta F^\circ_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$\Delta F^\circ = -351,6 - (-246,6) - (-113,4) = +8,4 \text{ ккал}.$$

Поэтому гидроокись определенно неустойчива сравнительно с окислом и хотя соотношения свободных энергий не дают информации о скоростях, все же нельзя ожидать, что гидроокись будет образовываться и существовать неопределенно долго, не превращаясь в окисел. Неустойчивость гидроокиси урана IV согласуется с неустойчивостью гидроокисей Am (IV), Th (IV) и Sn (IV). Однако гидроокись, вероятно, образуется метастабильно во время любого лабораторного осаждения и затем превращается в окисел при стоянии, так что измеряемая растворимость является скорее растворимостью гидроокиси, чем окисла. Вероятные взаимоотношения между окислом и гидроокисью могут быть видны из рассмотрения их произведений активности.

Для диссоциации U(OH)_4 :



$$\Delta F^\circ = \Delta F_{\text{U}^{4+}}^\circ + 4\Delta F_{\text{OH}^-}^\circ - \Delta F_{\text{U(OH)}_4}^\circ,$$

$$\Delta F^\circ = -138,4 + (-350,4) - (-351,6) = +62,8 \text{ ккал.}$$

Из этого значения ΔF° произведение активностей U(OH)_4 будет равно:

$$a_{\text{U}^{4+}}^4 a_{\text{OH}^-}^4 = K_{\text{U(OH)}_4}$$

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K,$$

$$62,8 = 1,364 \lg a_{\text{U}^{4+}}^4 a_{\text{OH}^-}^4,$$

$$a_{\text{U}^{4+}}^4 a_{\text{OH}^-}^4 = 10^{-46} = K_{\text{U(OH)}_4}. \quad (2)$$

Для прямой диссоциации UO_2 имеем:



$$\Delta F^\circ = \Delta F_{\text{U}^{4+}}^\circ + 4\Delta F_{\text{OH}^-}^\circ - \Delta F_{\text{UO}_2}^\circ - 2\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^\circ,$$

$$\Delta F^\circ = -138,4 + (-150,4) - (-246,6) - 2(-56,7) = +71,2 \text{ ккал.}$$

Произведение активностей UO_2 :

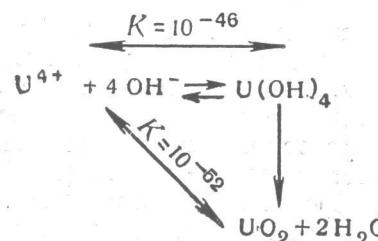
$$a_{\text{U}^{4+}} a_{\text{OH}^-} = K_{\text{UO}_2},$$

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_{\text{UO}_2},$$

$$71,2 = 1,364 \lg K_{\text{UO}_2},$$

$$K_{\text{UO}_2} = a_{\text{U}^{4+}} a_{\text{OH}^-}^4 = 10^{-52}.$$

Когда U^{4+} осаждается из водного раствора, представляются возможными два пути:

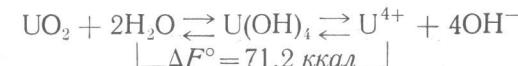


Если осаждение происходит при истинном равновесии, осадок должен представлять собой двуокись UO_2 , который имеет меньшую константу равновесия. Но экспериментально почти невозможно

избежать одновременного протекания обоих процессов, определяемых K_{UO_2} и $K_{\text{U(OH)}_4}$; можно ожидать, что метастабильное соединение U(OH)_4 будет образовываться с большей скоростью, превращаясь позднее в UO_2 .

В итоге:

$$\Delta F^\circ = 8,4 \text{ ккал} \quad \Delta F^\circ = 62,8 \text{ ккал}$$



Весьма вероятно, что уран IV будет выделяться из раствора в виде гидроокиси и затем превращаться в окисел, но истинное равновесие есть равновесие между UO_2 и ионами.

Соотношения между соединениями урана III

Представляется невероятным нахождение соединений урана III в природных условиях при низкой температуре (Latimer, 1952, стр. 301); поскольку ион U^{+++} вытесняет водород из воды, повышается валентность урана.

Соотношения между соединениями урана VI и урана IV

В водных растворах соединения урана VI и урана IV могут рассматриваться как связанные через ионы UO_2^{++} и U^{4+} . При окислительных условиях имеется тенденция к превращению U^{4+} в UO_2^{++} и в результате — к сдвигу равновесия в направлении образования соединений урана VI. При восстановительных условиях справедливо обратное. Это взаимоотношение может быть выражено уравнением



Изменение свободной энергии может быть рассчитано, как и выше:

$$\Delta F^\circ = \Delta F_{\text{UO}_2^{++}}^\circ + 4\Delta F_{\text{H}^+}^\circ - \Delta F_{\text{U}^{4+}}^\circ - 2\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^\circ,$$

$$\Delta F^\circ = -236,4 + (0) - (-118,4) - (-113,4) = 15,4 \text{ ккал.}$$

Другими словами, при активности всех составляющих, равных единице, UO_2^{++} имеет тенденцию восстанавливаться до U^{4+} .

Поскольку система уран (VI), по-видимому, переходит в раствор через ионизацию $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, а система уран IV — через UO_2 , то три соответствующие реакции будут следующими:



Соотношения, определяющие равновесие:

$$\alpha_{\text{UO}_2^{++}} \alpha_{\text{OH}^-}^2 = 10^{-23}, \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{U}^4+} \alpha_{\text{OH}^-}^4 = 10^{-52}, \quad (2)$$

$$\text{Eh} = -E^\circ + 0,03 \lg \frac{\alpha_{\text{UO}_2^{++}} \alpha_{\text{H}^+}^4}{\alpha_{\text{U}^4+}}. \quad (3)$$

Уравнение (3) — обычное окислительно-восстановительное уравнение, связывающее окислительный потенциал системы со стандартным электродным потенциалом и концентрациями ионов. Пурбэ (Pourbaix, 1949) более подробно рассматривает это соотношение.

Если соединения $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и UO_2 находятся в равновесии, то выполняются уравнения (1) и (2). Тогда, разделив (1) на (2) и преобразуя, получаем

$$\frac{\alpha_{\text{UO}_2^{++}}}{\alpha_{\text{U}^4+}} = 10^{29} \alpha_{\text{OH}^-}^2 \quad (4)$$

и

$$\lg \frac{\alpha_{\text{UO}_2^{++}}}{\alpha_{\text{U}^4+}} = 29 + 2 \lg \alpha_{\text{OH}^-}, \quad (5)$$

где α_{OH^-} может быть сопоставлена с pH. Так как

$$\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{OH}^-} = K_w = 10^{-14} \text{ при } 25^\circ\text{C},$$

то

$$\alpha_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{\alpha_{\text{H}^+}}$$

и

$$\lg \alpha_{\text{OH}^-} = \lg K_w - \lg \alpha_{\text{H}^+}.$$

По определению $\text{pH} = -\lg \alpha_{\text{H}^+}$, так что

$$\lg \alpha_{\text{OH}^-} = \text{pH} - 14.$$

Подставляя это соотношение в уравнение (5), имеем

$$\lg \frac{\alpha_{\text{UO}_2^{++}}}{\alpha_{\text{U}^4+}} = 29 + 2(\text{pH} - 14).$$

или

$$\lg \frac{\alpha_{\text{UO}_2^{++}}}{\alpha_{\text{U}^4+}} 2\text{pH} + 1. \quad (6)$$

Уравнение (3) может быть переписано так, что оно будет содержать pH:

$$\text{Eh} = E^\circ + 0,03 \lg \frac{\alpha_{\text{UO}_2^{++}}}{\alpha_{\text{U}^4+}} - 0,12 \text{pH}.$$

Подставляя значение $\lg \alpha_{\text{UO}_2^{++}}/\alpha_{\text{U}^4+}$ из уравнения (6), получаем

$$\text{Eh} = -E^\circ + 0,03(2\text{pH} + 1) - 0,12 \text{pH}$$

и

$$\text{Eh} = -E^\circ + 0,03 - 0,06 \text{pH}.$$

Следовательно, Eh — линейная функция pH в условиях равновесия UO_2 и $\text{UO}_2(\text{OH})_2$.

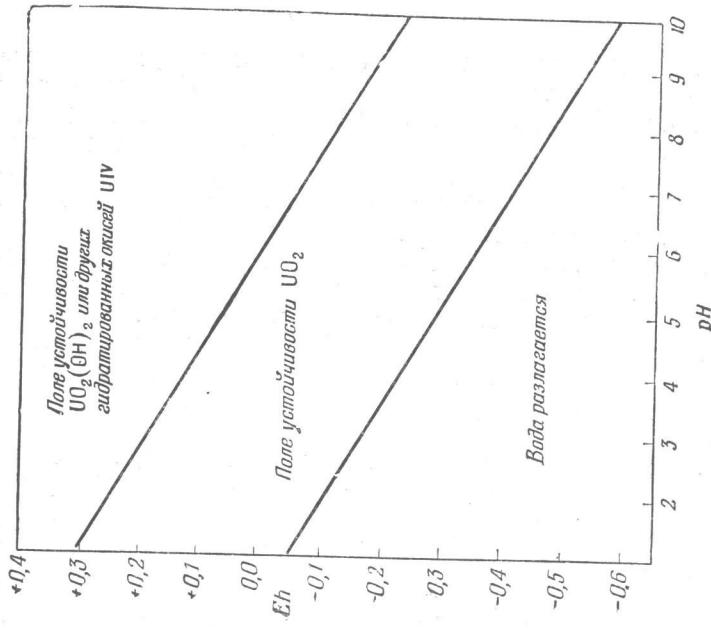
Подставляя численное значение E° , которое равно $-0,334b$ при температуре 25° (Latimer, 1952, стр. 301), получаем простое уравнение

$$\text{Eh} = 0,364 - 0,06 \text{pH}.$$

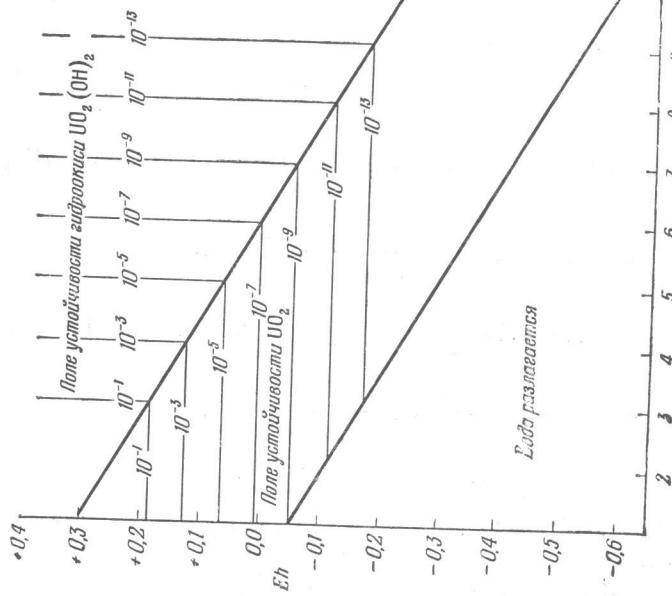
На фиг. 1 показана граница между полями устойчивости двух соединений, рассчитанная из уравнения (7). Выше этой границы устойчивой твердой фазой является соединение $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, а ниже — UO_2 . Вследствие малых различий свободных энергий образования различных гидратов урана VI образование и существование любого из них или их комбинации не представляются невероятными. С другой стороны, окисел урана IV определенно устойчив по сравнению с гидроокисью; если последняя образуется, то она будет превращаться с конечной скоростью в UO_2 . Граница, показывающая устойчивость воды, очевидно, исключает возможность существования соединений урана III; поле устойчивости $\text{U}(\text{OH})_3$ более чем на 0,5 в ниже этой границы, что практически обеспечивает разложение воды $\text{U}(\text{OH})_3$ с конечной скоростью.

На фиг. 2 представлены те же поля устойчивости, но на них нанесены контуры, показывающие активность ионов UO_2^{++1} . Активность значительна (10^{-6}) лишь в умеренно окислительных кислых растворах.

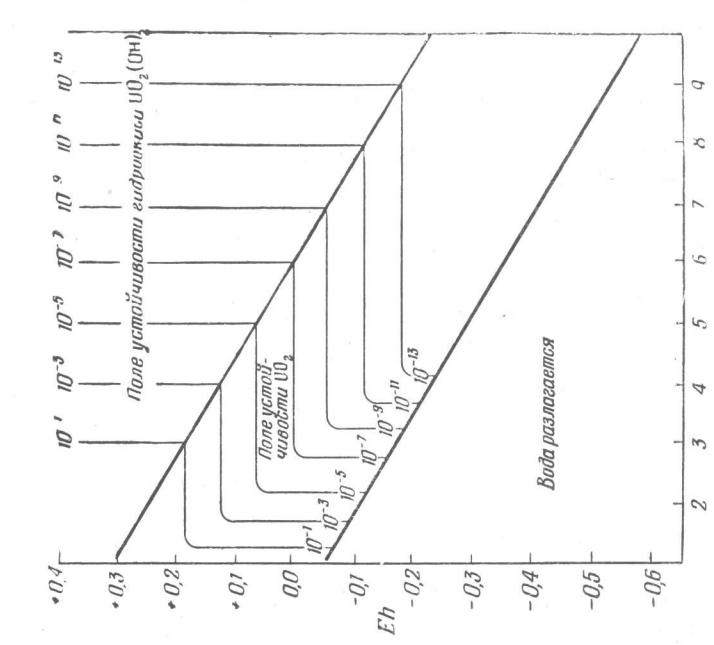
¹ Подробности построения таких диаграмм с контурами см. у Крамбейна и Гаррелса (Krambein, Garrels, 1952) или Пурбэ (Pourbaix, 1949).



Фиг. 1. Поля устойчивости UO_2 и гидратированных окисей UVI .



Фиг. 2. Активность ионов UO_2^{++} в равновесии с $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и UO_2 .

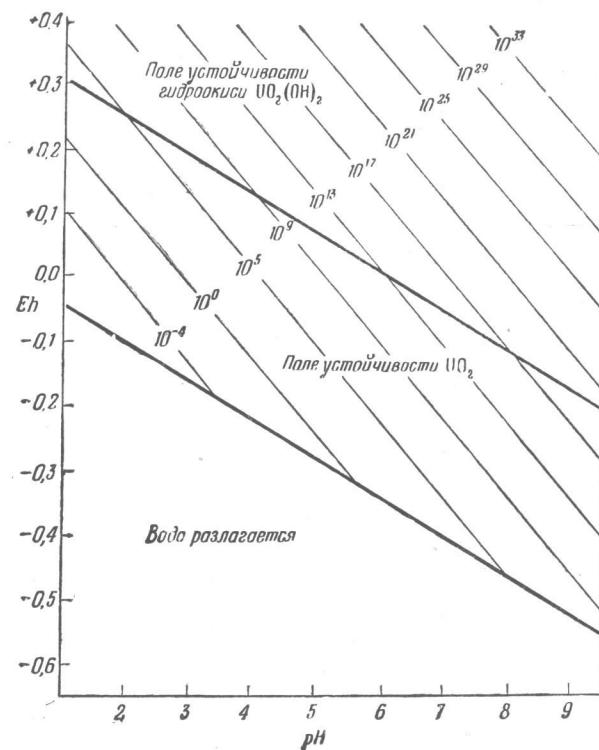


Фиг. 3. Активность ионов U^{4+} в равновесии с $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и UO_2 .



На фиг. 3 показаны контуры активности иона U^{4+} . Активности превышают 10^{-6} только при значениях pH 2,5 или меньше.

На фиг. 4 показаны контуры суммы $a_{UO_2^{++}}$ и $a_{UO_2^{4+}}$ и вновь подчеркнута низкая активность обоих ионов в очень слабокислых или щелочных растворах.

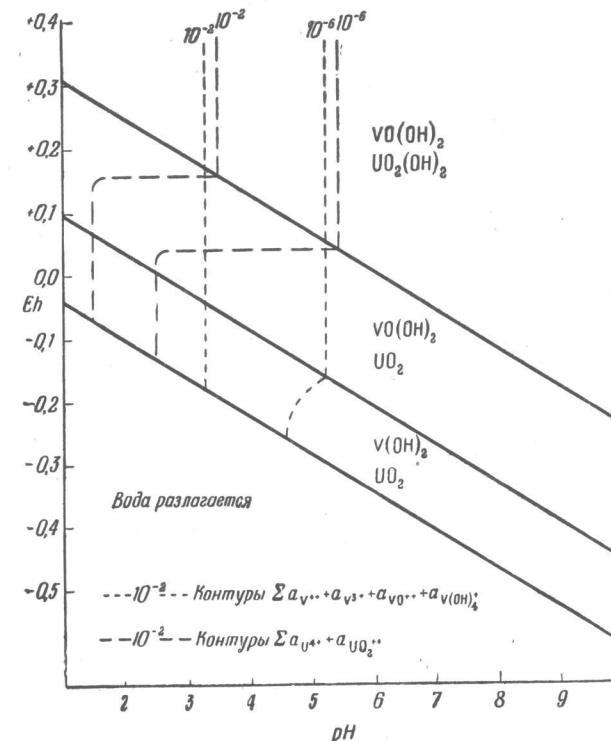


Фиг. 5. Отношение ионов UO_2^{++} и U^{4+} в равновесии с $UO_2(OH)_2$.

Фиг. 5 представляет собой график отношения активности UO_2^{++} к активности U^{4+} , показывающий, что доля ионов U^{4+} сравнительно невелика, за исключением кислых восстановительных условий. Другими словами, активность иона UO_2^{++} в большинстве случаев намного превосходит активность иона U^{4+} даже в поле устойчивости UO_2 .

Взаимоотношение полей устойчивости окислов ванадия и урана

Поля устойчивости окислов ванадия уже были изучены (Garrels, 1953; см. предыдущую статью настоящего сборника. — Ред.). На фиг. 6 поля окислов урана и ванадия показаны совместно.



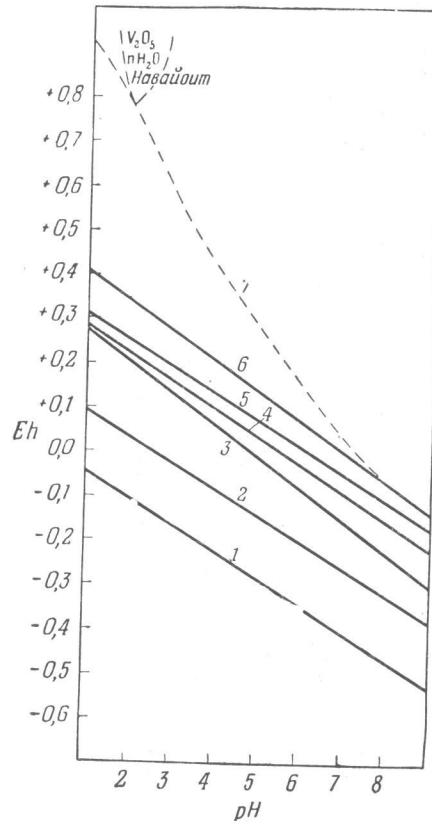
Фиг. 6. Сводная диаграмма полей устойчивости некоторых окислов и гидроокисей урана и ванадия.

Контуры проведены с целью показать условия, при которых общая активность различных ванадиевых ионов $[\Sigma a_{V^{++}} + a_{V^{+++}} + a_{VO^{++}} + a_{V(OH)^{4+}}]$ бывает заметной (10^{-2}) или незначительной (10^{-6}). Аналогичное построение сделано и для $\Sigma a_{UO_2^{++}} + a_{U^{4+}}$.

ОБСУЖДЕНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Можно вычертить теоретическую и отчасти гипотетическую диаграмму, показывающую общие соотношения устойчивости в координатах $Eh-pH$ для водных систем, содержащих главные минералы различных месторождений плато Колорадо (фиг. 7).

На этой диаграмме поля 1—5 были рассчитаны на основании термодинамических данных для химических соединений. Поля 6 и 7 в значительной степени построены на умозрительных заключениях; чтобы определить поля устойчивости различных сульфидов, было необходимо сделать допущение относительно состава



Фиг. 7. Сводка данных по соотношениям устойчивости некоторых главных минералов плато Колорадо.

Поле 7. Ванадаты меди, железа, алюминия и кальция и уранат-ванадаты калия и кальция; сульфат и карбонат свинца; карбонат и силикат цинка; окислы железа III; окислы и основные карбонаты меди; самородная медь.

Поле 6. Смешанные окислы ванадия IV и V; уранат-ванадаты калия и кальция; сульфат и карбонат свинца; карбонат и силикат цинка; окислы железа III; окислы, основные карбонаты и силикаты меди; самородная медь.

Поле 5. Окислы ванадия IV; гидроокись урана VI; сульфат и карбонаты свинца; карбонаты и силикаты цинка; окислы железа III; сульфиды меди.

Поле 4. Окислы ванадия IV; окисел урана IV; сульфат и карбонат свинца; карбонат и силикаты цинка; окислы железа III; сульфид меди.

Поле 3. Окислы ванадия IV; окисел урана IV; сульфид свинца; карбонаты и силикаты цинка; сульфид железа; сульфид меди.

Поле 2. Окислы ванадия IV; окисел урана IV; сульфид свинца; сульфид цинка; сульфид железа; сульфид меди.

Поле 1. Окисел ванадия III; окисел урана IV; сульфид свинца; сульфид цинка; сульфид железа; сульфид меди.

растворов. Согласно этому допущению, общая концентрация серы ($\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) равна 0,1 моль/л, что не представляется необоснованным, так как это порядок величины общего содержания серы в рудничной воде, которая должна быть в какой-то мере сравнима с рудничной водой естественно окисляющегося месторождения. Кроме того, уменьшение общей концентрации серы до 0,01 молярной существенно картины не изменит.

В настоящее время наиболее правильно интерпретировать минеральные ассоциации можно посредством построения различных полей, определяемых границами устойчивостей соединений. Воз-

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ОКИСЛАМИ УРАНА 237

можно, наилучший путь для иллюстрации типов изменений, который можно ожидать при окислении наиболее восстановленных ассоциаций, состоит в рассмотрении последовательных изменений, происходящих по мере возрастания окислительного потенциала при перемещении этой первоначальной ассоциации снизу вверх (на диаграмме) через различные поля.

Поле 1 (фиг. 7) характеризуется окислами или гидроокислами ванадия III, окислом урана IV и сульфидами цинка, свинца, меди и железа. Минералогически это может быть представлено минеральной ассоциацией монтрозеита, уранинита, галенита, сфалерита, ковеллина и пирита. Первым из них должен окисляться монтрозеит, и предполагается, что существует поле (поле 2), в котором окисел ванадия IV устойчив в ассоциации с уранинитом и сульфидами металлов. Дальнейшее увеличение окислительных свойств окружающей обстановки будет, по-видимому, иметь результатом окисление в следующем порядке: сфалерит, галенит, пирит, уранинит и сульфид меди. В сущности, верхняя граница поля 5 характеризует наиболее окислительные условия, при которых сульфид-ион еще не окисляется до сульфата. Сульфид цинка диссоциирует в водном растворе легче, чем сульфид свинца, который в свою очередь диссоциирует легче, чем сульфид меди; это объясняет последовательное окисление сульфидов, причем сфалерит имеет тенденцию разлагаться при более низких значениях Eh. Точное положение пирита неизвестно, хотя изучение сравнительных скоростей окисления (Koch, Grasselly, 1951) наводит на мысль, что легкость его окисления по крайней мере сравнима с легкостью окисления других сульфидов.

Выше поля 5 соотношения весьма гипотетические, и нам неизвестны надежные данные для действительного расчета устойчивостей каких-либо уран-ванадиевых соединений. Взаимоотношения между некоторыми из окисленных соединений меди и свинца известны и были определены поля устойчивости (Garrels, 1953), но попытаться детально показывать взаимоотношения между ними не представляется необходимым, поскольку поведение урана и ванадия в этих условиях не изучено. Пунктирная линия, разделяющая поля 6 и 7, все же представляет собой приблизительно границу, проведенную на основе данных, имеющихся в работе Дакрета (Ducret, 1951, стр. 729—737), об окислительном потенциале системы ванадий IV—V. Поле 7 — область, в которой ванадий существует в форме сложного ряда ванадат-ионов и где отношение этих ионов, содержащих ванадий V, к ионам с четырехвалентным ванадием велико (более 10). С другой стороны, поле 6 — область, в которой величина отношения ванадия IV к ванадию V значительно и в которой Дакрет (Ducret, 1951, стр. 729—737) нашел целый ряд окислов ванадия IV—V переменного состава. Поэтому будет, по-видимому, правильным отнести

к полю 6 сложную смесь природных окислов, называемую *корвузитом*, а к полю 7—различные металл-уранил-ванадаты и ванадаты металлов, такие, как карнотит, тюямуният, хьюэттит, паскоит, россит и др. Между прочим, необходимо отметить один момент: при pH приблизительно 2 раза ванадий меняет роль аниона на роль катиона, ванадат превращается в ванадил-ион (VO_2^+) (Ducret, 1951, стр. 714). В этой области значений pH осаждается гидратированная пятиокись ванадия V_2O_5 , поэтому вполне возможно, что навахоит, встречающийся в природе гидрат V_2O_5 (Weeks, Thompson, Sherwood, 1953), является прекрасным индикатором довольно сильно кислых окислительных растворов.

Далее, на основе расчета полей устойчивости, как показано в поле 7, можно попытаться дать «описательную» интерпретацию окисления первичных монтрозеитовых, уринитовых, пиритовых, сфалеритовых и галенитовых руд. В условиях обычных природных среда бывает восстановительной и щелочной (Garrels, 1953, стр. 1263—1264). С другой стороны, атмосферный кислород, привносимый в систему, является сильно окислительным агентом и даже следы кислорода ведут к увеличению окислительного потенциала до положительных значений порядка нескольких десятых вольта. В результате происходит воздействие сильно окислительной обстановки, характеризуемой, возможно, полями 6 и 7, на первоначально восстановленную минеральную ассоциацию. Поэтому имеет место тенденция к переходу всех соединений в соединения высших степеней окисления. Если бы равновесие достигалось мгновенно, то первоначальная ассоциация «перескочила» бы в ассоциации полей 6 и 7. Однако кислород во время процесса выветривания, вероятно, поступает медленно и можно ожидать, что скорости реакций с различными составляющими будут сильно отличаться друг от друга. Если принять во внимание окислительные потенциалы, т. е. если предположить, что скорость является функцией только разности потенциалов между средой и верхним пределом устойчивости минералов, то можно ожидать, что окислы ванадия будут выветриваться до образования соединений ванадия IV, прежде чем сульфиды начнут подвергаться заметному воздействию, и что уринит будет окисляться до соединений урана VI при превращении сульфидов в сульфаты, окислы и карбонаты. Однако, чтобы оценить относительное влияние потенциала на скоростные характеристики индивидуальных представителей, необходимы дальнейшие исследования.

Когда сульфиды становятся неустойчивыми, сульфид-ион превращается в сульфат и освободившиеся ионы металлов вовлекаются во множество реакций, определяемых относительной устойчивостью различных твердых тел, которые могут образовать эти ионы с главными анионными составляющими окисленных

растворов. Свинец образует мало растворимые сульфаты и карбонаты; цинк—умеренно растворимые карбонаты и силикаты; медь—ряд окислов, карбонатов и гидроксилкарбонатов наряду с самородной медью и силикатами меди. Железо, находящееся в форме пирита, гидролизуется с переходом в гематит или различные гидратированные окислы.

Ванадий после того, как он достигает четырехвалентной стадии, вероятно, окисляется через сложный ряд окислов ванадия IV и V (корвузит). По мере того как все большие количества ванадия достигают пятивалентного состояния, появляется тенденция к образованию ванадатов. Уран VI, возможно частично присутствующий в предванадатной стадии в виде окислов урана VI, имеет тенденцию к переходу в уранил-ванадаты калия или кальция. Избыточные (против необходимых для образования этих соединений ураната) количества ванадия осаждаются в виде простых ванадатов металлов.

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные о полях устойчивости минералов месторождений типа плато Колорадо вполне согласуются с представлением о том, что первичные руды содержали «чувствительные» элементы в низких валентных состояниях и что наблюдаемая большая сложность минеральных ассоциаций может быть объяснена наложением окислительных процессов различной степени полноты под действием атмосферного кислорода. Необходимо при этом подчеркнуть, что современную картину можно также объяснить на основе предположения о влиянии тех разнообразных первичных условий окружающей среды, которые действовали во время формирования минеральных ассоциаций, или же различными комбинациями этих двух главных концептуальных схем. Выявить действительные процессы можно путем широкого изучения парагенезисов минералов и геологических условий залегания руд. Согласно «гипотезе выветривания», окисление должно происходить только в местах, доступных воздействию атмосферного кислорода. Оценка правильности этих гипотез не представляет особых трудностей, если иметь их в виду при полевых работах.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Расчет свободной энергии образования для соединений урана

Для расчета значений, заключенных в скобки, в табл. I были использованы два метода. Первый—расчет значений энтропии, если известно ΔH° , и затем использование соотношения $\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$; второй метод основан на допущении, согласно которому реакция гидратации — существенно равновесный про-

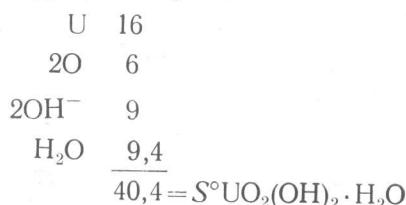
цесс, так что свободные энергии образования продуктов равны сумме свободных энергий образования реагентов.

Для соединений $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно применять оба метода. ΔH° известно; S° может быть вычислено методом, приведенным у Латимера (Latimer, 1952, стр. 359—369).

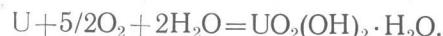
Поскольку уран VI в водном растворе дает устойчивый ион UO_2^{++} , вероятно, соединение $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ лучше представлять как $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Согласно приводимым Латимером значениям энтропии элементов в соединениях, уран имеет величину 16, кислород—3. OH^- —4,5, H_2O —9,4.

Расчет для гидроокиси урана следующий:



ΔS° может быть получена из реакции



Используя значения энтропий элементов (табл. 1), получим:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}} - S^\circ_{\text{U}} - 5/2S^\circ_{\text{O}_2} - 2S^\circ_{\text{H}_2},$$

$$\Delta S^\circ = 40,4 - 16,0 - 122,5 - 62,4 = -160,5$$

и

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

При температуре 25°C ΔH° для образования соединения $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ равна 446,2 ккал (табл. 1). Тогда

$$\Delta F^\circ = -446,200 - (298 \times -160,5) = 398,400 \text{ ккал} = 398,4 \text{ ккал.}$$

Для второго метода сделано следующее допущение:



$$\Delta F^\circ_{\text{UO}_2(\text{OH})_2} + \Delta F^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta F^\circ_{\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}.$$

Из табл. 1 выводим

$$-343 + (-56,7) = -399,7 \text{ ккал} = \Delta F^\circ_{\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}.$$

Поэтому значения, полученные этими двумя методами, совпадают в пределах 1,3 ккал или разнятся менее чем на 0,4%.

Для гидроокиси $\text{UO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ значение ΔH° неизвестно и заключенное в табл. 1 в скобки значение получено вторым методом:



$$\Delta F^\circ_{\text{UO}_2(\text{OH})_2} + \Delta F^\circ_{2\text{H}_2\text{O}} = \Delta F^\circ_{\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}.$$

Подставляя из табл. 1 значение ΔF° , получаем

$$-343 + (-33,4) = -376,4 \text{ ккал} = \Delta F^\circ_{\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

ЛИТЕРАТУРА

- Ducret L. P., 1951. Contribution à l'étude des ions des valences quatre et cinq du vanadium, *Annales de Chimie*, **6**, 705—776.
 Garrels R. M., 1953. Some thermodynamic relations among the vanadium oxides and their relation to the oxidation states of the uranium ores of the Colorado Plateaus, *Am. Min.*, **38**, 1251—1265.
 Garrels R. M., 1954. Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulfide ore deposits, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **5**, 153—168.
 Koch S., Grasset G., 1951. Processes occurring at the decomposition of sulphide ores, *Univ. Szeged, Sec. Sci. Nat. Pars Min. Petr. Acta*, **5**, 15—37.
 Kraus K. A., Nelson F., Johnson G. L., 1949. Chemistry of aqueous uranium (V) solutions, I, Preparation and properties, analogy between uranium (V), neptunium (V), and plutonium (V), *Am. Chem. Soc. J.*, **71**, 2510—2517.
 Krumbein W. C., Garrels R. M., 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *J. Geol.*, **60**, 1—33.
 Latimer W. M., 1952. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, 2ed., New York, Prentice-Hall, Inc.
 Pourbaix M. J. N., 1949. Thermodynamic of dilute aqueous solutions, London, Edward Arnold and Co.
 Seaborg G. T., Katz J. J., 1954. The actinide elements, pt. I, New York, McGraw-Hill Book Co., Inc.
 Weeks A. D., Thompson M. E., Sherwood A. M., 1953. Navajoite, a new vanadium oxide from Arizona, *U. S. Geol. Surv. Trace Elements Inv. Rept.* 393.

ЗОНА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВИДЫ КАК ФУНКЦИЯ РН
И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ,
ОСОБЕННО В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ И ВТОРИЧНОГО
ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ¹

Р. М. ГАРРЕЛС

Краткое содержание

Построены диаграммы, показывающие некоторые соотношения между устойчивостью и растворимостью свинцовых, цинковых и медных минералов, находимых в зонах окисления и вторичного обогащения сульфидных рудных месторождений. Устойчивость и растворимость показаны в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала.

Эти диаграммы дают представление о теоретических равновесных отношениях; они достаточно сходны с отношениями, встречающимися в природе, и позволяют предполагать, что подобный синтетический подход может быть использован при интерпретации отношений, существующих в природе. Кроме того, на основе представленных диаграмм можно предугадать наличие еще не обнаруженных связей и объяснить некоторые из уже известных явлений. Даётся определение границы между зоной окисления и зоной вторичного обогащения.

ВВЕДЕНИЕ

Многие естественные химические системы характеризуются непрерывной химической активностью, даже если температура и давление окружающей среды постоянны.

Часто в таких системах протекающие реакции почти всегда характеризуются величиной pH или окислительно-восстановительным потенциалом Eh среды (Mason, 1949; Krumbein, Garrels, 1952; Huber, Garrels, 1953).

На основании имеющихся данных мы можем таким системам давать полукачественное определение лишь при температуре 25°C и давлении 1 атм. К счастью, многие природные системы не отклоняются от этих условий столь сильно, чтобы соотношения при 25°C были к ним неприложимы. При условии правильных предположений относительно состава системы можно рассчитать поля устойчивости различных минералов как функции от pH и Eh. Эти теоретически выведенные равновесные отношения могут быть сопоставлены с природными месторождениями и изучены экспери-

¹ R. M. Garrels, Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 5, № 4, 153—168 (1954).

ментально. На основании исследования достаточного количества минеральных месторождений следует собрать материал, который бы говорил в пользу ценности данного подхода и позволил бы получить некоторую ясность относительно тех месторождений, в которых минералы действительно находятся в химическом равновесии. Следует накапливать материал по метастабильным минералам и по кинетике реакций, имеющих большое геологическое значение.

В настоящей статье обсуждаются некоторые из минеральных соотношений в зонах окисления и вторичного обогащения сульфидных рудных месторождений в качестве примеров применения изложенного метода к частному случаю определенной среды.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЗОНАХ ОКИСЛЕНИЯ И ВТОРИЧНОГО ОБОГАЩЕНИЯ

В типичном первичном рудном месторождении могут находиться галенит PbS , сфалерит ZnS и халькопирит $CuFeS_2$, рассеянные в известняке или материнской изверженной породе. Эта ассоциация устойчива в условиях, существующих ниже уровня грунтовых вод, т. е. слабощелочных и умеренно восстановительных, которые постоянны неопределенно продолжительное время. Но когда процессы эрозии обнажают такое месторождение, начинают действовать процессы окисления и растворения. Свинец остается на поверхности или близ нее, но сульфиды переходят в сульфаты или карбонаты.

Таблица 1

Главные минералы свинца, цинка и меди в зоне окисления и вторичного обогащения

Минерал	Состав	
Галенит	PbS	Первичные минералы сфалерит и халькопирит целиком перемещены
Сфалерит	ZnS	
Халькопирит	$CuFeS_2$	
Церуссит	$PbCO_3$	
Англезит	$PbSO_4$	
Каламин	$Zn_2SiO_4 \cdot nH_2O$	
Смитсонит	$ZnCO_3$	
Куприт	Cu_2O	
Тенорит	CuO	
Малахит	$Cu_2(OH)_2CO_3$	
Азурит	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	
Халькозин	Cu_2S	
Ковеллин	CuS	
Хризоколла	$CuSiO_3 \cdot nH_2O$	

Цинк переходит в раствор, который просачивается в глубину; часть цинка остается близ поверхности в виде силиката или карбоната, но большая часть, по-видимому, уносится от места первоначального его нахождения. Более сложен процесс переноса меди. Она переносится в нижние горизонты, осаждаясь на своем пути в виде самых разнообразных минералов. К последним относятся два основных карбоната, два окисла, силикат и два сульфида. Соответствующие данные суммированы в табл. 1.

Очень часто изменения в зоне окисления сопровождаются освобождением ионов металлов при окислении сульфидов в сульфаты и переосаждением металлов в результате реакций с карбонатными, гидроксильными, силикатными или сульфидными ионами. Медь вступает в дополнительные реакции; некоторое количество ее переносится к горизонту грунтовых вод и переосаждается близ него в виде сульфидов.

ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ ИОНА МЕТАЛЛОВ ОТ РН И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Произведения активностей многих соединений, проведенных в табл. 1, известны при температуре 25°C ; следовательно, максимальная активность иона металлов может быть рассчитана, если известна активность анионов.

Установление значения pH автоматически определяет активность гидроксильных ионов и таким образом характеризует активность металлических ионов в ходе осаждения гидроокисей или окислов.

Определение значения pH также ограничивает концентрацию карбонатного иона в довольно узких пределах. Когда руды окисляются в известняках, то свободная кислота, образующаяся в процессе окисления, реагирует с известняками и растворы насыщаются углекислотой.

В изверженных породах количество CO_2 в растворе оценить значительно труднее: оно может колебаться от равновесного с атмосферной CO_2 до насыщения; этот предел зависит от многих факторов, как, например, от количества разлагающихся органических материалов в почве или от степени фильтрации грунтовых вод. Цифровое выражение колебания CO_2 составляет от 10^{-3} до 10^{-1} моль/л, причем наименьшие значения следует ожидать в силикатных породах, а наибольшие — в карбонатных. Если известно все количество CO_2 и первая и вторая константы диссоциации для угольной кислоты, можно рассчитать активности карбонатного иона при каком-нибудь установленном значении pH . Если же известны концентрации карбонатного и гидроксильного ионов, можно рассчитать максимальную активность металлических ионов в равновесии как с основными, так и с простыми карбонатами.

К трем другим анионам относятся сульфатный, сульфидный и силикатный. В настоящее время нет данных, позволяющих рассчитать произведения активности силикатов этих металлов, но могут быть получены приемлемые значения для концентрации сульфатных и сульфидных ионов в растворах. Количество растворенной серы в виде сульфата или в виде двухвалентной серы (S^{--} , HS^- , H_2S) в грунтовых водах в высшей степени непостоянно. Оно колеблется от очень низких значений, в местах обильных осадков и большой скорости движения грунтовых вод, до нескольких молей на литр, в условиях полупустынного климата, когда в результате испарений в период между редко выпадающими дождями повышается концентрация. Несмотря на столь крайние значения, вся растворенная сера, составляющая 0,1 моль/л, отвечает условиям, в том или ином виде существующим в природе. Отклонения от этого положения поддаются оценке. Соотношение сульфида и сульфата зависит от окислительного потенциала и pH. Распределение двухвалентной серы между различными двухвалентными видами может быть рассчитано по известным константам равновесия.

Соотношения ионов металлов в окисленном и восстановленном состояниях контролируются значением Eh; только медь встречается в значительных концентрациях с валентностью больше единицы.

Итак, активности ионов металлов определены, если принять, что:

- 1) грунтовые воды насыщены CO_2 ,
- 2) вся растворенная сера содержится в концентрации 10^{-1} моль/л,
- 3) известны значения Eh и pH.

Вновь следует подчеркнуть, что принятые степени концентраций CO_2 и растворимых соединений серы предполагают определенное сочетание условий. Однако такое сочетание действительно наблюдается и может служить в качестве модели.

ПОЛЯ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Свинцовые минералы, найденные в зоне окисления и вторичного обогащения, представляют собой сульфид, сульфат и карбонат. Уравнения, а также допущения, необходимые для расчета максимальной активности свинцового иона при температуре $25^\circ C$, следующие (Latimer, 1938):

$$a_{Pb^{++}} a_{S^{--}} = K_{PbS} = 10^{-29}, \quad (1)$$

$$a_{Pb^{++}} a_{CO_3^{--}} = K_{PbCO_3} = 10^{-12,8}, \quad (2)$$

$$a_{Pb^{++}} a_{SO_4^{--}} = K_{PbSO_4} = 10^{-7,75}, \quad (3)$$

$$\frac{a_H a_{CO_3^{--}}}{a_{HCO_3^-}} = K_{HCO_3^-} = 10^{-10,5}, \quad (4)$$

$$\frac{a_H a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} = K_{H_2CO_3} = 10^{-6,5}, \quad (5)$$

$$\sum CO_2 = M_{HCO_3^-} + M_{H_2CO_3} + M_{CO_3^{--}} = 10^{-1,5}, \quad (6)$$

$$\sum S = M_{SO_4^{--}} + M_{S^{--}} + M_{HS^-} + M_{H_2S} = 10^{-1}, \quad (7)$$

$$S^{--} + 4H_2O = SO_4^{--} + 8H^+ + 8e; \quad E^\circ = -0,14, \quad (8)$$

$$\frac{a_H a_{S^{--}}}{a_{HS^-}} = K_{HS^-} = 10^{-15}, \quad (9)$$

$$\frac{a_H a_{SH^-}}{a_{H_2S}} = K_{H_2S} = 10^{-7}. \quad (10)$$

В последующих расчетах будет принято, что $M = a_i$, т. е. коэффициент активности учитываться не будет. Ошибка результата для растворов небольшой ионной силы μ невелика, но может стать значительной для значений μ , намного превосходящих величину 0,1.

СООТНОШЕНИЕ СУЛЬФАТ – СУЛЬФИД И АКТИВНОСТИ

Соотношение сульфат–сульфид может быть получено из уравнения окислительной реакции (8).

При температуре $25^\circ C$

$$Eh = -E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{SO_4^{--}} (a_H)^8}{a_{S^{--}}}.$$

Для произвольной пары значений ($Eh = 0,4$; $pH = 1$), отображающих кислотные окислительные условия, которые можно ожидать на поверхности земли, имеем

$$0,4 = 0,14 + 0,0075 \lg \frac{a_{SO_4^{--}} (10^{-1})^8}{a_{S^{--}}},$$

$$\frac{a_{SO_4^{--}}}{a_{S^{--}}} = 10^{42,6}.$$

Из уравнения (7) следует

$$M_{SO_4^{--}} + M_{S^{--}} + M_{HS^-} + M_{H_2S} = 10^{-1}.$$

Итак, в условиях данного значения pH из отношений (9) и (10) получаем

$$\frac{a_{S^{--}}}{a_{HS^-}} = 10^{-14}, \quad \frac{a_{S^{--}}}{a_{H_2S}} = 10^{-20}.$$

Произведя замену, получим:

$$10^{42.6} M_{S^{--}} + M_{S^{--}} + 10^{14} M_{S^{--}} + 10^{20} M_{S^{--}} = 10^{-1},$$

$$M_{SO_4^{--}} = a_{SO_4^{--}} \approx 10^{-1},$$

$$M_{H_2S} = a_{H_2S} = 10^{-23.6},$$

$$M_{HS^-} = a_{HS^-} = 10^{-29.6},$$

$$M_{S^{--}} = a_{S^{--}} = 10^{-43.6}.$$

АКТИВНОСТЬ КАРБОНАТНОГО ИОНА

Активность карбонатного иона не зависит от величины Eh. При значении pH, полученных из уравнений (4) и (5), имеем

$$\frac{a_{CO_3^{--}}}{a_{HCO_3^-}} = 10^{-9.5}, \quad \frac{a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} = 10^{-5.5}.$$

Подставляя эти отношения в уравнение (6), получаем:

$$M_{HCO_3^-} + 10^{-9.5} M_{HCO_3^-} + 10^{5.5} M_{HCO_3^-} = 10^{-1.5},$$

$$M_{HCO_3^-} = \frac{10^{-1.5}}{10^{5.5}} = 10^{-7},$$

$$M_{CO_3^{--}} = a_{CO_3^{--}} = 10^{-7} \times 10^{-9.5} = 10^{-16.5}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОГО (СЛАБОРАСТВОРИМОГО) МИНЕРАЛА

При выбранных условиях расчеты показали, что

$$a_{SO_4^{--}} = 10^{-1}, \quad a_{S^{--}} = 10^{-43.6}; \quad a_{CO_3^{--}} = 10^{-16.5}.$$

Из уравнений (1), (2), (3) следует:

$$a_{Pb^{++}} = \frac{10^{-7.75}}{a_{SO_4^{--}}} = 10^{-6.75}, \quad (1)$$

$$a_{Pb^{++}} = \frac{10^{-12.8}}{a_{CO_3^{--}}} = 10^{4.3}, \quad (2)$$

$$a_{Pb^{++}} = \frac{10^{-29}}{a_{S^{--}}} = 10^{14.6}. \quad (3)$$

Активность свинца, находящегося в равновесии с сульфатом, много меньше, чем с другими анионами; по-видимому, сульфат свинца (англезит) наиболее устойчивый (т. е. слаборасторимый) минерал. Нет необходимости в расчете множества точек для определения полей устойчивости различных твердых фаз, так как границы между полями как раз и являются теми условиями, при которых оба твердых тела находятся в равновесии с составляющими их ионами. Например, на границе между PbCO₃ и PbSO₄ поддерживаются следующие отношения:

$$(Pb^{++})(SO_4^{--}) = K_{PbSO_4},$$

$$(Pb^{++})(CO_3^{--}) = K_{PbCO_3}.$$

Для данных значений pH и Eh концентрация SO₄²⁻ может быть рассчитана, как показано выше.

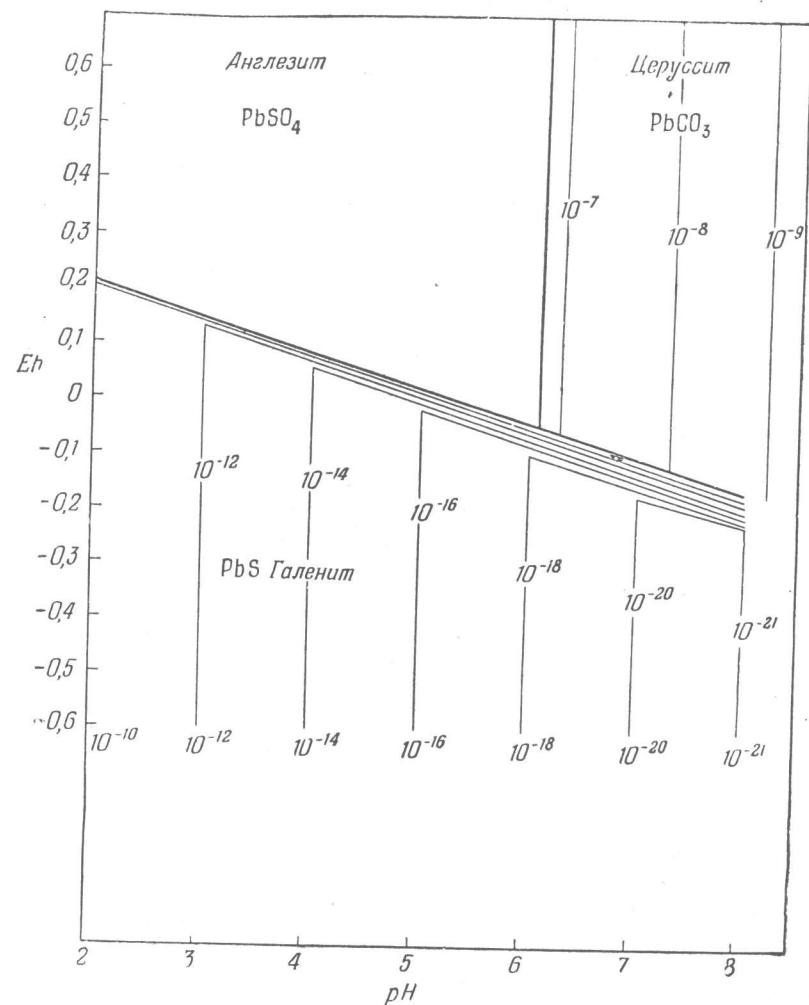
Это определяет Pb⁺⁺ в равновесии с твердым сульфатом свинца. В свою очередь это значение Pb⁺⁺ может быть использовано для определения CO₃²⁻ в равновесии с PbCO₃. По количеству равновесного иона CO₃²⁻ можно рассчитать значение pH, исходя из констант диссоциации для CO₂. Ряд таких расчетов использован для построения фиг. 1.

Обсуждение фиг. 1

На диаграмме (фиг. 1) показаны поля устойчивости трех свинцовых минералов и общий ход изменения активности свинцового иона. Эти активности имеют максимальные значения; с другой стороны, они минимальны для стехиометрической растворимости свинца. Влияние эффекта ионной силы на коэффициенты активности не учитывается. Эффект может вызывать десятикратное увеличение растворимости свинца. Следовательно, некоторые свинцовые комплексы могут увеличивать общее количество свинца в растворе. Для такой системы хотя и неизвестно ни одного важного комплекса с низкими константами диссоциации, но всегда имеются условия, при которых возможно их образование.

На основании наблюдений над сульфидом свинца в зоне окисления можно заключить, что рассчитанная активность свинцового иона имеет тот же порядок величины, что и растворимость в природной системе. Максимальная рассчитанная активность для принятых условий составляет величину порядка 10⁻⁷, что позволяет предположить, что свинец не может переноситься грунтовыми водами. Это явствует также из рассмотрения полей устойчивости.

Строение часто встречающейся глыбы свинцовой руды, центр



Фиг. 1. Поля устойчивости некоторых соединений свинца как функции pH и Eh.
Контурные линии относятся к активности Pb^{++} ($\Sigma CO_2 = 0,03 M$; $\Sigma S = 0,1 M$; $t = 25^\circ C$).

которой состоит из сульфида свинца, окруженного оболочкой из сульфата свинца, причем последняя в свою очередь окружена оболочкой карбоната свинца, можно убедительно объяснить на основе представленной диаграммы. На участке окисления образуется кислый раствор и сульфид превращается в сульфат. По мере того как ионы водорода уходят из зоны реакции сульфид—сульфат, они нейтрализуются карбонатом кальция и наружная зона карбоната свинца образуется в результате медленного растворения сульфата свинца и выпадения карбоната.

Влияние различных количеств растворимой серы оценивается следующим образом: если бы концентрация стала 10^{-3} моль/л вместо 10^{-1} , активность иона свинца, находящегося в равновесии с сульфатом, возросла бы до 10^{-5} моль/л. При этом граница между англезитом и церусситом на диаграммах сдвинулась бы от pH 6 до pH 5,5. Граница между англезитом и галенитом и между церусситом и галенитом изменилась бы очень мало, потому что ее положение чрезвычайно чувствительно к малейшим изменениям величины Eh и нечувствительно к общему количеству серы. Быстрое изменение отношения SO_4^{--}/S^{--} совершенно перекрыло бы 100-кратное изменение общего количества растворимой серы. Даже при столь низкой концентрации SO_4^{--} растворимость всех трех твердых фаз очень мала: несколько частей на миллион.

Если галенит присутствует в силикатных породах, англезит является обычным продуктом окисления. Отсутствие карбоната свинца можно ожидать в том случае, если вмещающая порода состоит из материала, не способного к быстрой нейтрализации кислоты, получающейся в процессе окисления. Свинец перемещается полностью в растворе в том случае, когда имеются некарбонатные породы, развитые в районах с высокими показателями атмосферных осадков и хорошим дренажем.

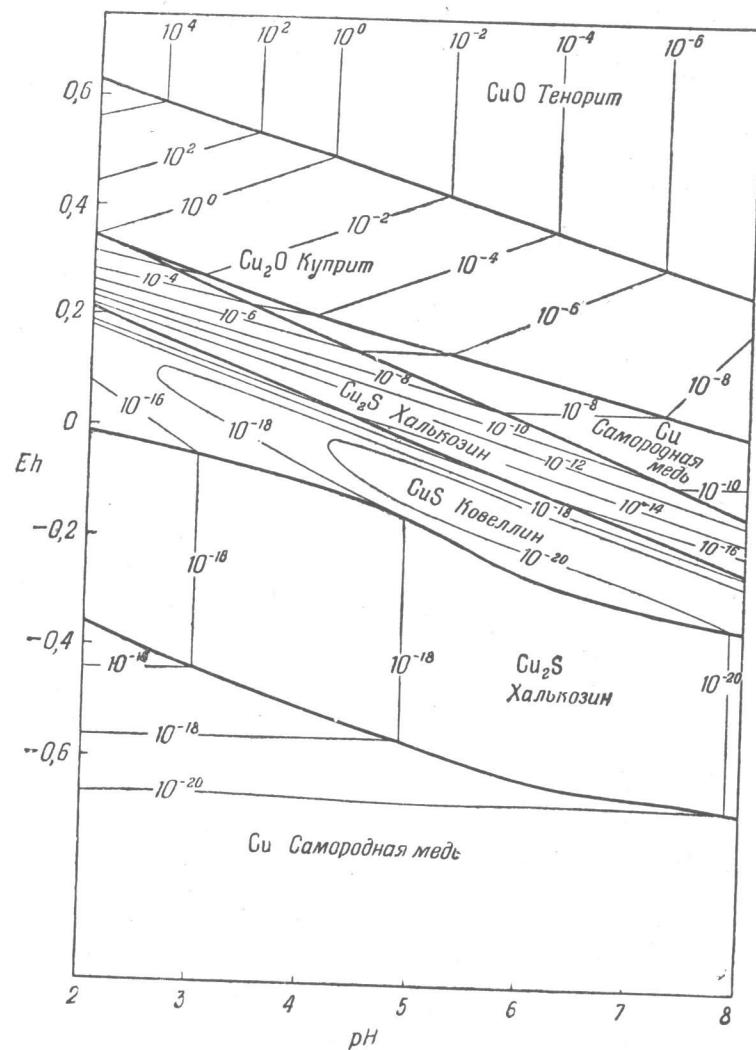
ПОЛЯ УСТОЙЧИВОСТИ МЕДНЫХ МИНЕРАЛОВ

Из многочисленных минералов меди, найденных в зоне окисления и вторичного обогащения, здесь рассматриваются только пять из них.

К ним относятся тенорит CuO , куприте Cu_2O , самородная медь Cu, ковеллин CuS и халькозин Cu_2S . Их поля устойчивости показаны на фиг. 2. Уравнения и допущения, необходимые для расчета максимальной активности ионов меди ($a_{Cu^{++}} + a_{Cu^+}$), следующие (Latimer, 1938):

$$a_{Cu^{++}} + a_{OH^-}^2 = K_{Cu(OH)_2} = 10^{-19,25}, \quad (4)$$





Фиг. 2. Поля устойчивости некоторых соединений меди как функции pH и Eh.

Контурные линии относятся к сумме активностей Cu^{++} и Cu^+ ; ($\Sigma S=0,1 M$; $t=25^\circ \text{C}$).

$$a_{\text{Cu}} + a_{\text{OH}^-} = K_{\text{Cu(OH)}} = 10^{-14,9}, \quad (5)$$



$$\text{Eh} = 0,167 + 0,06 \lg \left[\frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Cu}^+}} \right], \quad (6)$$

$$\text{Eh} = 0,522 + 0,06 \lg \left[\frac{a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Cu}^\circ}} \right], \quad (7)$$

$$\text{Eh} = 0,14 + 0,0075 \lg \left[\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{S}^{--}}} \right], \quad (8)$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}^{--}}}{a_{\text{HS}^-}} = K_{\text{HS}^-} = 10^{-15}, \quad (9)$$

$$\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = K_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-7}, \quad (10)$$

$$a_{\text{Cu}^{++}} a_{\text{S}^{--}} = K_{\text{CuS}} = 10^{-37,4}, \quad (16)$$

$$a_{\text{Cu}^+}^2 a_{\text{S}^{--}} = K_{\text{Cu}_2\text{S}} = 10^{-49,6}. \quad (17)$$

Аналогично расчетам, приведенным выше для показа метода построения на диаграмме, достаточно расчета одной точки.

При произвольной паре значений $\text{Eh}=0,4$, $\text{pH}=4$ ($a_{\text{OH}^-}=10^{-10}$)

$$a_{\text{Cu}^{++}} = \frac{10^{-19,25}}{(10^{-10})^2} = 10^{0,75} = \text{максимуму активности окисного иона меди в равновесии с гидроокисью меди.} \quad (11)$$

$$a_{\text{Cu}^+} = \frac{10^{-14,9}}{10^{-10}} = 10^{-4,9} = \text{максимуму активности закисного иона меди в равновесии с гидрозакисью меди.} \quad (12)$$

$$0,4 = 0,167 + 0,06 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Cu}^+}}. \quad (13)$$

$$\frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Cu}^+}} = 10^{3,9} = \text{равновесному отношению окисного и закисного ионов меди.}$$

$$0,4 = 0,522 + 0,06 \lg \frac{a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Cu}^\circ}}. \quad (14)$$

$$\frac{a_{\text{Cu}^+}}{a_{\text{Cu}^\circ}} = 10^{-2,03} = \text{или максимальная активность Cu}^+ \text{ в равновесии со свободной медью.}$$

$$0,4 = 0,14 + 0,0075 \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{S}^{2-}}} . \quad (15)$$

$\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{S}^{2-}}} = 10^{66,8}$; итак, равновесное количество данного иона составляет $10^{-67,8}$, если общее количество серы равно 10^{-1} . При таком высоком отношении $\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{S}^{2-}}$ сера связана в HS и H_2S [уравнения (9) и (10) могут не приниматься во внимание].

$a_{\text{Cu}^{++}} = \frac{10^{-37,4}}{10^{-67,8}} = 10^{30,4}$ = максимальной активности окисного иона в равновесии с сульфидом двухвалентной меди. (16)

$a_{\text{Cu}^+} = \frac{10^{-49,6}}{10^{-67,8}} = 10^{18,2}$ = максимальной активности закисного иона в равновесии с сульфидом одновалентной меди. (17)

Из этих отношений видно, что общее количество окисной и закисной меди лимитируется растворимостью гидроокиси одновалентной меди и отношением одно- и двухвалентной меди. Максимальная активность одновалентного иона составляет $10^{-4,9}$ [уравнение (12)]. Поэтому активность иона двухвалентной меди из уравнения (13) составляет

$$\frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{10^{-4,9}} = 10^{3,9}, \quad a_{\text{Cu}^{++}} = 10^{-1}.$$

Это значение меньше значения активности двухвалентного иона меди, находящейся в равновесии с любой из твердых фаз.

Следовательно, при заданных условиях гидроокись закисной меди является стабильной твердой фазой и общая медь определяется закисным ионом, находящимся в равновесии с этим соединением, плюс окисный ион меди в равновесии с закисным ионом при заданном окислительном потенциале.

$$\text{Общая медь} = a_{\text{Cu}^+} + a_{\text{Cu}^{++}} = 10^{-4,9} + 10^{-1} \cong 10^{-1}.$$

Обсуждение фиг. 2

В поле устойчивости CuO (фиг. 2) растворимость обусловлена почти нацело ионом окисной меди и зависит от величины a_{OH^-} , как показано линиями, параллельными оси Eh.

В поле устойчивости Cu_2O растворимость может быть обусловлена участком в реакции окисного иона; однако активность окисного иона обусловлена равновесием с закисным ионом, который в свою очередь находится в равновесии с твердым гидратом закиси.

Итак, величина a_{Cu^+} зависит только от величины pH, в то время как значение $a_{\text{Cu}^{++}}$ зависит как от pH, так и от Eh. Наклон линий на диаграмме характеризует эту зависимость.

В поле устойчивости самородной меди участие окисного иона меди мало, так что линии на диаграмме выражают зависимость закисного иона, находящегося в равновесии с самородной медью, от величины Eh и независимость от значений pH.

Когда окислительный потенциал снижается, в равновесие с сульфатом вступают малые количества сульфид-иона, и, если сульфид-иона достаточно для осаждения Cu_2S , достигается нижняя граница поля самородной меди.

При увеличении концентрации сульфид-иона Cu_2S уступает место CuS . Когда потенциалы достаточно низки, чтобы обусловить крайне малую величину отношения окиси к закиси, Cu_2S вновь становится устойчивым соединением.

При очень низких значениях Eh концентрация закисного иона, находящегося в равновесии со свободной медью, становится настолько низкой, что даже очень трудно растворимый сульфид не образуется и появляется второе поле устойчивости самородной меди. Маловероятно, чтобы самородная медь действительно образовывалась в природе при этих условиях: при столь низких потенциалах вода разложилась бы с выделением водорода, и поэтому сомнительно, чтобы такие условия выполнялись. Если это так, то самородная медь может встречаться в промежуточной зоне только при условиях, обеспечивающих такое значение восстановительного потенциала, при котором самородная медь образуется предпочтительнее окислов; однако при этом же значении потенциала стабилизации сульфид-иона не происходит.

На диаграмме ясно отображено соотношение полей. Куприт и самородная медь представляют собой постоянных спутников в зоне окисления, а халькозин — наиболее обычный сульфид, распространенный в зоне насыщения пород грунтовыми водами и ниже, где значения потенциалов низкие. Встречаются также незначительные количества ковеллина. Степень растворимости в кисло-окислительной обстановке, господствующей на поверхности земли, высокая, что подтверждается фактом интенсивной миграции меди; на диаграмме также показаны высокие значения растворимости. Содержание меди в природных водах, даже в районах развития медных рудников, чрезвычайно низкое. Такие воды имеют pH от 7,5 до 8 и Eh, вероятно, порядка 0,3 — 0,4. Отсутствие заметных количеств меди в этих растворах при таких условиях может быть выведено из диаграммы.

Диаграммой можно пользоваться в сочетании с известными природными минеральными ассоциациями для определения грубых значений постоянных произведения растворимости тех соеди-

нений, для которых нет данных в химической литературе. Например, малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ обычно встречается в ассоциации с купритом в известняках. Эти минералы встречаются настолько взаимно проросшими, что они, вероятно, осаждались одновременно. В известняках рН грунтовых вод составляет величину порядка 7,5—8, и можно с уверенностью принять, что окисление сульфидов ведет к образованию раствора, насыщенного CO_2 ; при этих условиях активность карбонатного иона составляет приблизительно 10^{-5} .

Подставляя эти значения в уравнение для произведения растворимости, получим:

$$(a_{\text{Cu}^{++}})^2 (a_{\text{CO}_3^{--}}) (a_{\text{OH}^-})^2 = K_{\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2}, \\ 10^{-14} \times 10^{-5} \times 10^{-13} = 10^{-32}.$$

Значение полезно, хотя оно дает только порядок величины.

ПОЛЯ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИНКОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Среди минералов цинка, встречающихся в зоне окисления и вторичного обогащения, известны сульфид, карбонат, основной карбонат, окись и (основной?) силикат.

Из них произведения активностей известны только для карбоната, окиси (гидроокиси) и сульфида. Уравнения и допущения, необходимые для расчета максимальной активности иона цинка при температуре 25° С, следующие (Latimer, 1938):

$$a_{\text{Zn}^{++}} a_{\text{CO}_3^{--}} = K_{\text{ZnCO}_3} = 10^{-10,2}, \quad (18)$$

$$a_{\text{Zn}^{++}} a_{\text{S}^{--}} = K_{\text{ZnS}} = 10^{-23,3}, \quad (19)$$

$$a_{\text{Zn}^{++}} a_{\text{OH}^-}^2 = K_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 10^{-16,3} \quad (20)$$

$$\frac{a_{\text{ZnO}_2^{--}}}{a_{\text{Zn}^{++}} a_{\text{OH}^-}^2} = K_{\text{ZnO}_2^{--}} = 10^{-15,5}, \quad (21)$$

$$\frac{a_{\text{ZnOH}^+} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Zn}^{++}}} = K_{\text{ZnOH}^+} = 10^{-9,6}, \quad (22)$$

$$\text{Eh} = 0,14 + 0,0075 \lg \frac{a_{\text{SO}_4^{--}} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{S}^{--}}}. \quad (15)$$

Цинк отличается от свинца и меди тем, что для него имеются значительные комплексы, которые можно ожидать в природной

системе. Для цинка эффект комплексообразования в щелочном растворе может быть выражен на диаграмме растворимости, которая служит иллюстрацией большого влияния комплексообразования на растворимость.

Расчет полей устойчивости для цинка тот же, что для свинца и меди, и не представляет собой новой проблемы, так что примеры расчета здесь не приводятся.

На фиг. 3 дана диаграмма активности иона цинка, а на фиг. 4 — диаграмма растворимости для цинка. Диаграмма, представленная на фиг. 4, не выражает истинную растворимость; на ней отражена активность важного комплексного иона ZnO_2^{--} совместно с активностью иона цинка.

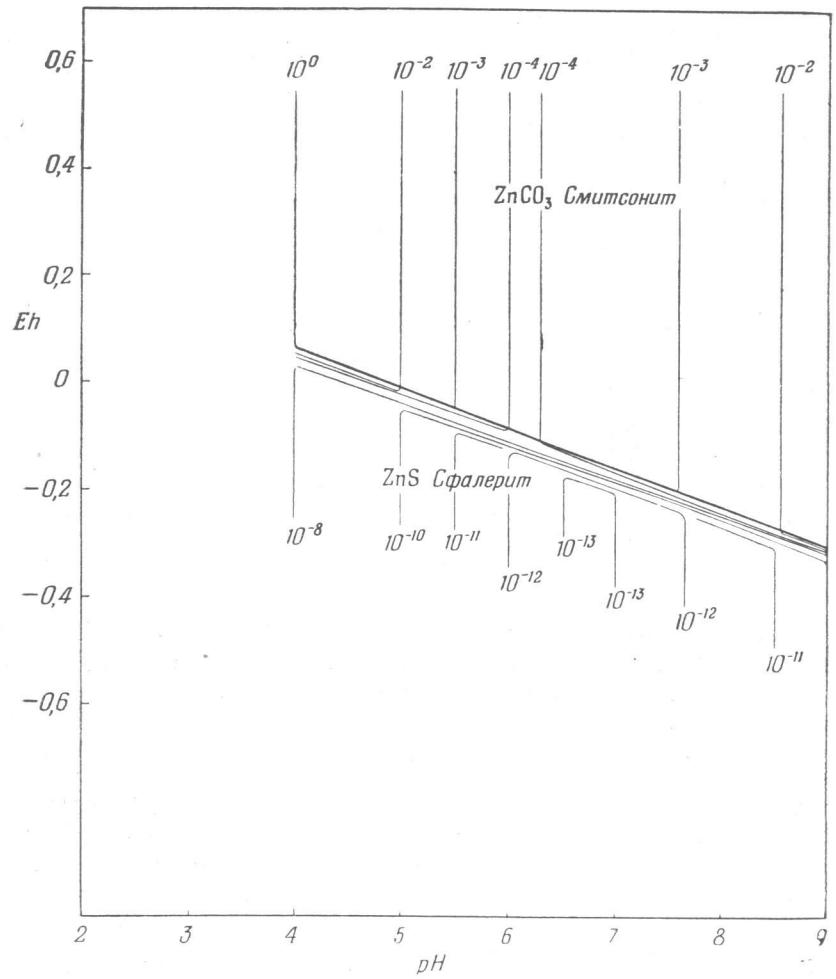
Обсуждение фиг. 3 и 4

Активность иона цинка (фиг. 3) та же, что и свинца. Важнейшими различиями между ними являются отсутствие нерастворимого сульфата в системе цинка и значительно большая активность цинка, находящегося в равновесии с сульфидом. На диаграмме даны лишь карбонат и сульфид. В системах, насыщенных CO_2 , карбонат меньше растворим при всех значениях рН, чем гидроокись. Присутствие гидроокиси в цинковых месторождениях связано, по-видимому, с низким содержанием CO_2 в природных водах.

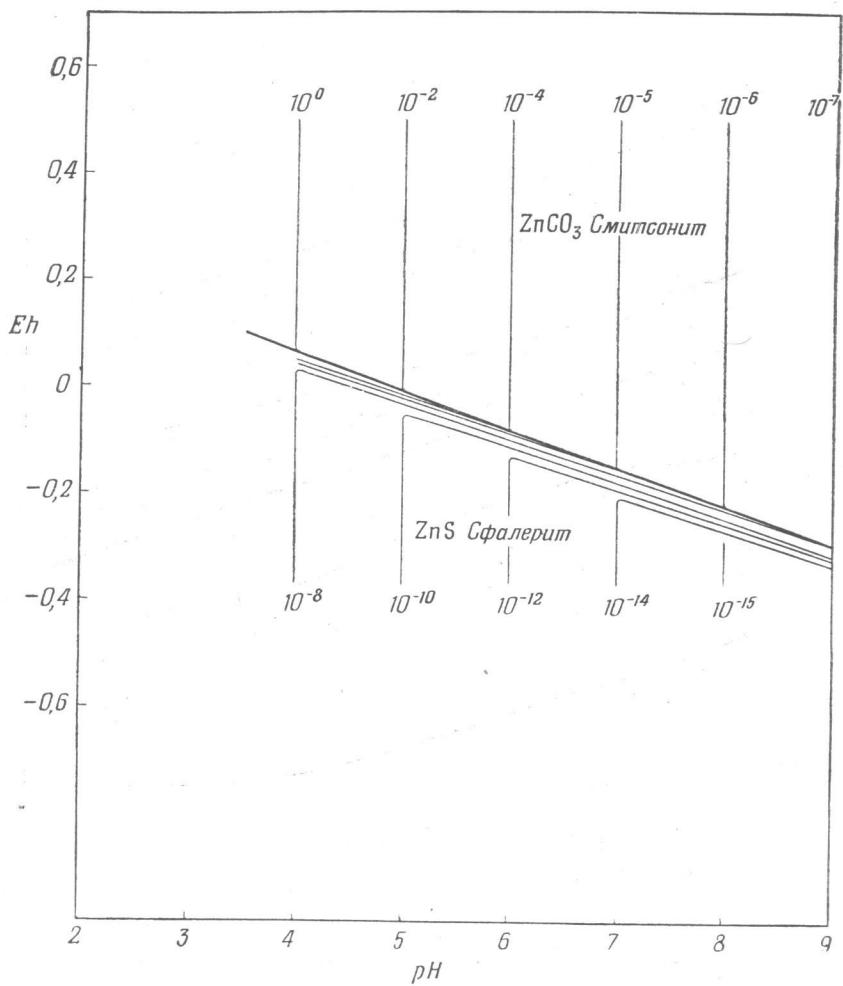
На фиг. 4 показано действие комплекса ZnO_2^{--} . Изменение хода растворимости на обратный при рН, равном приблизительно 7, имеет место как для поля карбоната, так и для поля сульфида. Заслуживает внимания, что даже если рассматриваются известные комплексы, то расчетная растворимость цинка в слабокислых или слабощелочных восстановительных растворах еще очень низка и для равновесности условий нельзя ожидать миграции цинка. Это противоречит наблюдаемым фактам. Цинк не встречается в качестве вторичного сульфида в зоне вторичного обогащения близ водного горизонта. Активную миграцию цинка в зоне окисления легко понять, если примем минимальную растворимость карбоната, равную около 10^{-4} моль/л. Если мы предположим, что вся сера в системе находится в растворимом состоянии, то эта цифра не должна удивлять.

ОБЩИЕ СООТНОШЕНИЯ

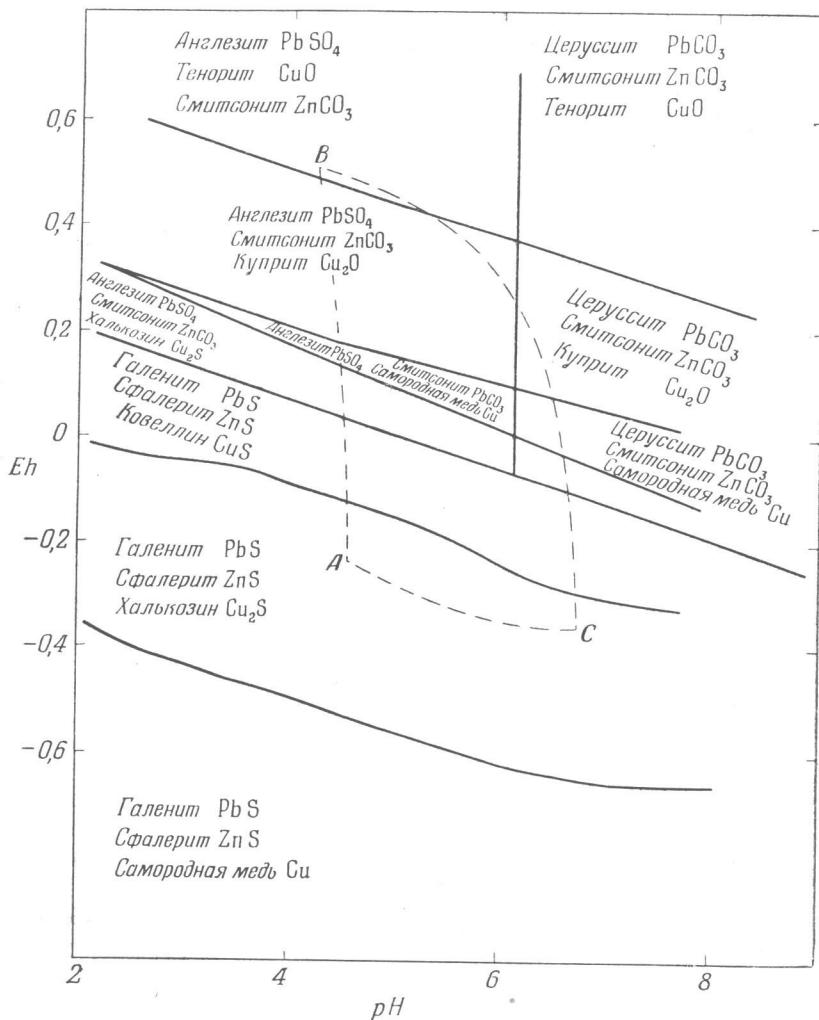
На фиг. 5 поля устойчивости всех рассмотренных минералов размещены на одной диаграмме. Предполагаемые реакции, которые протекают на глубине, могут быть прослежены при помощи заглавных букв на диаграмме (A, B, C). Первичные сульфиды



Фиг. 3. Поля устойчивости некоторых соединений цинка как функции pH и Eh.
Контурные линии относятся к активности Zn^{++} ; ($\Sigma CO_2=0,03M$; $\Sigma S=0,1M$; $t=25^\circ C$).



Фиг. 4. Поля устойчивости некоторых соединений цинка как функции pH и Eh.
Контурные линии относятся к сумме активностей Zn^{++} и ZnO_2^{--} ; ($\Sigma CO_2=0,03M$;
 $\Sigma S=0,1M$; $t=25^\circ C$);



Фиг. 5. Сводная диаграмма полей устойчивости соединений меди, свинца и цинка.

(Pb , ZnS , CuFeS_2), прежде чем они окажутся на поверхности земли, находятся в условиях, отвечающих точке C . Сульфиды устойчивы и очень мало растворимы, так что они продолжают существовать неограниченно продолжительное время без окисления и других реакций. Если месторождение обнажается, происходит окисление сульфидов с образованием кислой окислительной среды (B). Сульфид свинца обволакивается нерастворимым сульфатом, в то время как медь и цинк мигрируют. По мере прогрессирующей нейтрализации и удаления кислорода из растворов опускающиеся грунтовые воды следуют вдоль кривой от B к C , т. е. по линии уменьшения растворимости. Некоторое небольшое количество перемещающегося свинца осаждается в виде сульфата или карбоната, медь прогрессивно осаждается в виде соединений CuO , Cu_2O и металлической меди. Относительные количества осажденных свинца и меди, вероятно, зависят от скорости, с которой растворы проходят через различные среды и которая является функцией состава пород, количества атмосферных осадков и т. д.

Некоторое количество меди, оставшееся в растворе, выпадает полностью в виде халькозина, когда раствор достигает уровня грунтовых вод и попадает в среду, господствующую на глубине в точке C . Отсутствие вторичного PbS в точке C объясняется очень малой растворимостью свинцовых соединений во всех средах, но отсутствие вторичного ZnS представляет собой более трудную проблему. Возможно, что большая часть цинка исчезает из этих отложений. Следует ожидать его миграцию в поле устойчивости карбоната, но его отсутствие близ уровня грунтовых вод необъяснимо. В связи с этим вопросом выдвинуто несколько предложений. Во-первых, могла быть упущена одна из сторон химических процессов образования цинковых соединений в смысле возможности образования цинкового комплекса, кроме соединения ZnO_2^{--} . Это предположение не представляется убедительным, так как стремление к миграции первичного сульфида цинка не наблюдается; тем самым подтверждается правильность расчетной низкой растворимости в среде C . Во-вторых, сульфид может образовывать перенасыщенные или коллоидные растворы. Длительное время, необходимое для передвижения, исключает перенасыщение, а трудность передвижения коллоидов через поры пород и трещины делает такой перенос коллоидов маловероятным.

Наиболее правдоподобное объяснение основывается на чрезвычайно малой скорости восстановления сульфат-иона до сульфид-иона в неорганических системах. Если сульфат не восстанавливается до сульфида в среде C , то осаждение вторичных сульфидов должно зависеть от образования сульфидных ионов за счет первичных сульфидов. Тогда зона C оказалась бы скорее

зоной устойчивости сульфида, чем восстановления сульфата. Если это так, то могут переосаждаться только те сульфиды, которые получают сульфид-ион от предшествовавших металлических сульфидов, — иными словами, наименее растворимые формы. Следовало бы ожидать, что если переосаждение меди происходит в результате перемещения сульфид иона, отнимаемого от первичного сульфида цинка или сульфида свинца или, быть может, даже от первичного медно-железного сульфида, то цинк, образующий наиболее растворимый сульфид, будет находиться в растворе. С другой стороны, отсутствие цинка в качестве вторичного сульфида близ уровня грунтовых вод объясняется недостатком сульфидных ионов, вызванным малой скоростью восстановления сульфата. При условиях, когда количество сульфидных ионов недостаточно для всех металлов, перемещающихся в растворе, будет образовываться только наименее растворимое соединение.

Предполагается, что по линии $B-C$ сульфиды находятся в известняках как вмещающей породе и растворы должны нейтрализоваться быстро. Вторая кривая $B-A-C$ построена для случая, когда вмещающая порода является изверженной. В известняках большую часть меди следовало бы ожидать в виде окислов и основных карбонатов в зоне окисления. В изверженных породах концентрация меди происходит во вторичной сульфидной зоне. Значения, выбранные для сред B и C , не представляют собой результатов непосредственных измерений Eh и pH в месторождениях; рассмотренных в качестве примера, а взяты из данных обычных почв.

Необходимость в непосредственных измерениях очевидна. Небольшое колебание в положении границы, ниже которой сульфиды устойчивы, позволяет точно разграничить зоны окисления и зоны вторичного обогащения. Прямая линия, проведенная от Eh 0,2 при pH 2 до Eh -0,2 при pH 10, весьма четко делит зоны, определяемые геологами как *окислительные и восстановительные*. Эти термины обычно использовались для обозначения зоны, лежащей выше уровня грунтовых вод, в противоположность зоне, расположенной ниже этого уровня. В то же время для определения этих зон имелаась тенденция к использованию терминов, взятых из минералогии, так же как это в большинстве случаев делалось и в настоящей статье.

Однако в связи с тем, что при использовании этих терминов подразумевалось, что в окислительной зоне существенная часть элементов находится в состоянии высшей валентности, возникла некоторая неопределенность; поэтому на вопрос, к каким минеральным видам относится восстановление (или окисление), получить ясный ответ нельзя.

В настоящей статье за основу принята устойчивость или неустойчивость металлических сульфидов, причем граница между

зонами определяется по стандартному потенциалу водородного электрода. Возможно, во избежание путаницы стоит заметить, что даже при самых окислительных условиях, существующих в природе, нельзя предположить, что $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ в растворе превышает единицу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диаграммы Eh—pH построены для минералов, образованных при низких и постоянных температурах и давлениях. Эти теоретические диаграммы воспроизводят соотношения основных, наиболее распространенных минеральных ассоциаций, наблюдаваемых в полевых условиях. Подразумевается, что природные системы чрезвычайно близки к равновесным, за исключением устойчивого сульфат-иона в условиях, теоретически достаточно восстановительных для превращения его в сульфидный ион.

Итак, максимальные рассчитанные активности, по-видимому, близки по порядку величин к действительным растворимостям, существующим в природе.

Эти диаграммы принесут определенную пользу при определении ряда отношений. Посредством их легко разграничить зоны окисления и вторичного обогащения. Помимо решения специальных проблем окисления сульфидов, они дают возможность получить расчетные равновесные взаимоотношения среди различных минеральных форм. Хотя диаграммы основаны на некоторых приближениях, все же на основании грубо намеченных взаимоотношений можно провести сравнение с природными месторождениями и произвести экспериментальные исследования. При рассмотрении минеральных соотношений в диаграммах могут обнаружиться очевидные ошибки. С другой стороны, диаграммы могут направить внимание на аномальные природные ассоциации.

Но главная польза диаграмм, возможно, заключается в том, что на основании изучения их возникают новые направления подхода к решению геологических проблем, ведущие к однозначному решению там, где раньше возникало несколько решений.

Например, изучение этих диаграмм приводит к мысли о связи, существующей между довольно различными проблемами. Оно дает представление о сложности процесса восстановления сульфата в сульфид в неорганических системах и о роли организмов в образовании пирита и других первичных сульфидов в осадочных отложениях. Если замечено, что свинец подвижен в данном отложении, это приводит к предположению об участии необычных комплексных реагентов, таких, как органические соединения. Если концентрация свинца в грунтовых водах много меньше, чем это определено теоретически, то это значит, что здесь могут протекать процессы адсорбции. Если, согласно диаграммам, в рас-

смотренных ионных растворах достигнуто равновесие, то возникает вопрос, что происходит с коллоидными частицами, движущимися вниз? Не ответственны ли они за среду? Эти вопросы можно умножить, но они затронуты с целью подчеркнуть, насколько рассмотренные диаграммы не представляют собой точного пособия природных систем; их несомненно будут усовершенствовать в стремлении приблизиться к идеалу. Но уже потому, что при их построении можно получить количественную оценку, основанную на доступных данных, они приобретают большую ценность при условии, конечно, если пользоваться ими в известных пределах.

ЛИТЕРАТУРА

- Huber N. K., Garrels R. M., 1953. Relation of pH and Oxidation Potential to Sedimentary Iron Mineral Formation, *Econ. Geol.*, 48, 337—357.
- Krumbein W. C., Garrels R. M., 1952. Origin and Classification of Chemical Sediments in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials, *J. Geol.*, 60, 1—33.
- Latimer W. M., 1938. Oxidation Potentials, Prentice-Hall, 294—317. (См. русский перевод: Латимер, В. М., Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, изд. 2-е, 1954.)
- Mason B., 1949. Oxidation in Geochemistry, *J. Geol.*, 57, No 1, 62—72. (См. русский перевод: Мейсон Б., Окисление и восстановление в геохимии, Сб. «Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии», ИЛ, 1950.)

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
-----------------------	---

СОСТАВ РУДОНОСНОГО ФЛЮИДА И РАСТВОРIMОСТЬ КВАРЦА

П. Б. Бартон. Некоторые пределы возможного состава рудообразующих растворов. Перевод с английского А. А. Попова	9
---	---

Краткое содержание	9
Введение	9
Характер вычислений	10
Допущения и ограничения	16
Определение гидротермальных областей	19
Парциальные давления CO_2 и H_2S	24
Обсуждение	26
Заключение	32
Литература	33

Р. Мозебах. Гидротермальная растворимость кварца с точки зрения гетерогенного газового равновесия. Перевод с немецкого Ю. П. Новикова	34
---	----

Введение и постановка вопроса	34
Термодинамика и кинетика системы	37
Вывод интерполяционной формулы	39
Вывод новой формулы, установленной эмпирическим путем	39
Вывод уравнения состояния для водной смешанной фазы	50
Зависимость растворимости от температуры. Температурный коэффициент изохоры растворимости	53
Другой тип системы с водой в качестве легколетучего компонента	67
Выводы	67
Литература	68

УГЛЕКИСЛОТА И КАРБОНАТЫ И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ	69
--	----

В. С. Крамбейн и Р. М. Гаррелс. Происхождение и классификация химических осадков в зависимости от pH и окислительно-восстановительных потенциалов. Перевод с английского А. А. Ярошевского . .	73
--	----

Краткое содержание	73
Введение	73
Условия химической седиментации	75
Нормальные морские условия со свободной циркуляцией	75
Замкнутые бассейны в условиях гумидного («эвксинского») климата .	79
Замкнутые бассейны в условиях аридного климата	81
Зависимость седиментации от значения Eh, pH и произведений активности	83
Осаждение карбоната кальция	84

Факторы осаждения фосфатов	
Система гематит — сидерит — пирит	85
Оксиды марганца: система рудохрозит — алабандин	86
Минералы железа: система известняка	93
Зависимость поведения соединений железа от значений Eh и pH	93
Соотношения Eh, pH и концентрации (солености) в условиях осадкообразования	96
Морские известняковые ассоциации	99
Ассоциация черных сланцев	99
Ассоциация эвапоритов	100
Переходы между нормальными морскими условиями, «эвксинскими» и условиями образования эвапоритов	101
Влияние диагенеза	104
Классификация химических осадков	106
Поля образования конечных химических продуктов	107
Примеры природных минеральных ассоциаций	110
Заключительные замечания	113
Благодарность	117
Литература	120
 Р. М. Гаррелс. Некоторые значения свободной энергии, найденные на основании геологических соотношений. Перевод с английского Ю. П. Трусова	122
Краткое содержание	122
Введение	122
Проверочные расчеты	124
ΔF_{CaCO_3}	124
$\Delta F_{\text{UO}_2\text{CO}_3}$	126
Взаимоотношения, выведенные из процессов выветривания	127
Взаимоотношения между гидратами окиси алюминия	127
Отношение каолинита к гидратам окиси алюминия	128
Взаимоотношения каолинита, слюды и калиевого полевого шпата	130
Выводы	132
Стандартные свободные энергии образования $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ и $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	133
$\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$	133
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	134
Заключение	135
Литература	135
 П. К. Уэйл. Кинетика растворения кальцита. Перевод с английского А. А. Ярошевского	137
Введение	137
Краткое содержание	137
Процесс растворения кальцита	137
Некоторые экспериментальные исследования кинетики растворения	138
Скорость растворения в капиллярах и трещинах	139
Прямой цилиндрический капилляр	145
Трещина с плоско-параллельными стенками	147
Суммирование теоретических результатов	149
Экспериментальное определение скорости насыщения в кальцитовом блоке	150
Применение кинетики растворения кальцита к геологическим проблемам	151
Благодарность	154
Литература	157

ЖЕЛЕЗНЫЕ РУДЫ

Н. К. Хьюбер и Р. М. Гаррелс. Связь образования осадочных минералов железа с pH и окислительным потенциалом. Перевод с английского А. А. Ярошевского	161
Краткое содержание	161
Введение	161
Экспериментальная система	164
Прибор для экспериментаторов	165
Методы экспериментов и материалы	166
Эксперименты	167
Обсуждение результатов	174
Геологические выводы	180
Источник и перенос железа	180
Отделение железа от пластического материала	182
Соотношения минералов железа	183
Литература	185

Н. К. Хьюбер. Контроль среды осадочными минералами железа. Перевод с английского А. А. Попова	186
Краткое содержание	186
Введение	186
Определение минеральных равновесных связей	187
Диаграмма стабильности минералов железа	192
Влияние дополнительных переменных на поля устойчивости	194
Применение диаграммы устойчивости минералов железа	199
Благодарность	203
Литература	203

РУДЫ УРАНА И ВАНАДИЯ

Р. М. Гаррелс. Некоторые термодинамические соотношения между окислами ванадия и их связь с окислительными состояниями урановых руд плато Колорадо. Перевод с английского А. А. Ярошевского	207
Краткое содержание	207
Введение	207
Возможный механизм осаждения окислов ванадия	208
Свободная энергия образования ионов и соединений, участвующих в осаждении окислов ванадия	209
Изменение свободной энергии при образовании гидроокисей из составляющих их окислов	209
Константы диссоциации гидроокисей ванадия	211
Соотношения окислительных потенциалов ионов ванадия	211
Активности ионов ванадия как функции Eh и pH	213
Связь активностей ионов с растворимостью ванадия	217
Применение к геологии	220
Пределы pH и Eh в природе	220
Поля устойчивости окислов ванадия и природные условия	221
Заключение	222
Благодарность	222
Литература	222

Р. М. Гаррелс. Некоторые термодинамические соотношения между окислами урана и их связь с окислительными состояниями урановых руд плато Колорадо. Перевод с английского Ю. П. Трусова	223
Краткое содержание	223
Введение	224

Термодинамические свойства некоторых соединений и ионов системы U—O—H ₂ O	224
Соотношения между соединениями урана VI	225
Соотношения между соединениями урана V	227
Соотношения между соединениями урана IV	227
Соотношения между соединениями урана III	229
Соотношения между соединениями урана VI и урана IV	229
Взаимоотношение полей устойчивости окислов ванадия и урана	235
Обсуждение и интерпретация	235
Выходы и заключение	239
Приложение	239
Расчет свободной энергии образования для соединений урана	239
Литература	241

ЗОНА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Р. М. Гаррелс. Минеральные виды как функция pH и окислительно-восстановительных потенциалов, особенно в зонах окисления и вторичного обогащения сульфидных месторождений. Перевод с английского С. Д. Малинина	245
Краткое содержание	245
Введение	245
Химические процессы в зонах окисления и вторичного обогащения	246
Зависимость активности иона металлов от pH и окислительного потенциала	247
Поля устойчивости свинцовых минералов	248
Соотношение сульфат—сульфид и активности	249
Активность карбонатного иона	250
Определение устойчивого (слаборастворимого) минерала	250
Обсуждение фиг. 1	251
Поля устойчивости медных минералов	253
Обсуждение фиг. 2	256
Поля устойчивости цинковых минералов	258
Обсуждение фиг. 3 и 4	259
Общие соотношения	259
Заключение	265
Литература	266

ТЕРМОДИНАМИКА
ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Редактор В. К. ЗНАМЕНСКАЯ

Художник И. Ф. Федорова

Худож. редактор Е. И. Подмаркова

Технический редактор С. В. Приданцева

Сдано в производство 3/XII 1959 г.

Подписано к печати 4/II 1960 г.

Бумага 60×92^{1/16}=8,5 бум. л.

17,0 печ. л. Уч.-изд. л. 15,7 Изд. № 5/106

Цена 13 руб. Зак. № 2162

*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

*

Типография № 4 УПП Ленсовнархоза
Ленинград, Социалистическая, 14