

Р. П. РАФАЛЬСКИЙ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ
РАВНОВЕСИЯ
И ПРОЦЕССЫ
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ



Р. П. РАФАЛЬСКИЙ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ
РАВНОВЕСИЯ
И ПРОЦЕССЫ
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ



МОСКВА АТОМИЗДАТ
1973

Рафальский Р. П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М., Атомиздат, 1973, 288 с.

В книге рассматриваются константы равновесия ионных реакций и коэффициенты активности ионов при повышенных температурах, растворимость газов в воде и водных растворах, растворимость важнейших рудных минералов и поля их стабильности, равновесия окислительно-восстановительных реакций в системе S—H₂O и в урансодержащих системах. Большое внимание уделяется выбору наиболее надежных значений констант равновесия, а также методам расчета равновесий в гидротермальных системах.

В заключительных главах обсуждаются физико-химические условия гидротермального рудообразования; состав гидротермальных растворов, формы переноса урана и других тяжелых металлов, условия отложения важнейших рудных минералов.

Рисунков 46, таблиц 39, библиография — 333 наименования.

Р $\frac{0292-054}{034(01)-73}$ 54-73

© Атомиздат, 1973

РАФАЛЬСКИЙ РОМАН ПАРФЕНЬЕВИЧ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
И ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Редактор Г. М. Пчелинцева. Художественный редактор А. Т. Кирьянов. Переплет художника В. В. Голубевой. Технический редактор Е. И. Мазель.
Корректоры Л. В. Галкина, Н. А. Смирнова

Сдано в набор 5/1 1973 г. Подписано к печати 20/III 1973 г. Т-01759.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 1 книжно-журн. Усл. печ. л. 15,12.
Уч.-изд. л. 15,48. Тираж 1210 экз. Зак. изд. 69319. Зак. тип. 18. Цена 1 р. 71 к.
Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5/7.

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24.

ВВЕДЕНИЕ

Уже много десятилетий физико-химические условия гидротермального минералообразования привлекают к себе внимание как исследователей, так и геологов-производственников. Обращаясь к этой проблеме и стремясь разобраться в природных явлениях и процессах, геолог издавна пытался опереться на экспериментальный материал, полученный в лаборатории. Однако длительное время экспериментальных данных было слишком мало, касались они только частных вопросов, а условия, в которых проводился эксперимент, как правило, недостаточно строго контролировались. Поэтому даже в тех случаях, когда можно было использовать результаты экспериментов, характеристика физико-химических параметров минералообразования ограничивалась качественными оценками.

Положение начало существенно меняться лишь в послевоенные годы, когда стали интенсивно разрабатываться и совершенствоваться некоторые специфические методы изучения природных объектов, прежде всего термобарометрического и химико-аналитического исследования газовой-жидких включений в минералах. Применение этих методов не только позволило получить ценную информацию о температуре образования жильных и рудных минералов гидротермальных месторождений, но и дало очень важные сведения о составе гидротермальных растворов. Несмотря на то, что эти данные до сих пор остаются довольно отрывочными, они позволяют существенно ограничить и конкретизировать область условий, в которых протекал природный гидротермальный процесс.

Приблизительно в то же время усилия многих геохимических и химических лабораторий сосредоточились на

строгом физико-химическом изучении растворов электролитов при повышенных температурах, направленном на определение констант равновесия ионных реакций. За сравнительно короткий период экспериментальными методами были определены константы диссоциации большинства слабых кислот, имеющих геохимическое значение. Кроме того, была изучена растворимость в воде и водных растворах газов, играющих важную роль в эндогенных процессах. Накопление экспериментального материала послужило, в свою очередь, толчком к развитию расчетных методов определения констант равновесия реакций, протекающих в водных системах при повышенных температурах. Расчетным путем найдены многие константы, которые из-за методических трудностей не поддаются экспериментальному определению.

В результате этих исследований были получены константы равновесия большинства «простых» реакций, которые составляют тот фундамент, без которого невозможно ни обработка результатов экспериментального изучения более сложных систем, ни термодинамический анализ равновесий в сложных системах, содержащих, в частности, рудные элементы. Иными словами, в настоящее время созданы предпосылки для принципиально нового количественного подхода к оценке физико-химических условий гидротермального минералообразования.

С другой стороны, данные по константам равновесия реакций, протекающих в гидротермальных условиях с участием тяжелых металлов, остаются весьма ограниченными. Экспериментальное изучение растворимости сульфидов металлов наряду с интенсивным развитием химии комплексных соединений привело к принципиальному решению проблемы переноса рудных элементов гидротермальными растворами. Представления геологов о тех формах, в которых осуществлялся перенос тяжелых металлов от источника до места отложения, в корне трансформировались, и в настоящее время не подлежит сомнению, что решающую роль в этих процессах играли комплексные соединения. В связи с этим определение состава и констант нестойкости комплексов тяжелых металлов при повышенных температурах приобрело большое геохимическое значение. Однако решение этой задачи с помощью экспериментальных методов сдерживается серьезными методическими трудностями, а малочисленность экспериментальных значений констант пре-

пятствует разработке и проверке надежности методов их расчетного определения. Тем не менее даже имеющиеся сейчас данные позволяют составить некоторое представление о формах переноса гидротермальными растворами тяжелых металлов и условиях их отложения.

В главах 1—4 настоящей работы обобщаются опубликованные в литературе* сведения, полученные экспериментальным и расчетным путем для повышенных температур, имеющие геохимическое значение и характеризующие константы равновесия ионных реакций и коэффициенты активности ионов, растворимость газов и важнейших рудных минералов в воде и водных растворах. Детально рассматриваются константы равновесия реакций, протекающих в гидротермальных условиях с участием серы и ее соединений. Большое внимание уделяется методам расчета равновесий.

Следует отметить, что в последнее десятилетие было предложено несколько способов расчетного определения констант равновесия ионных реакций при температурах, превышающих 100°C . Автор считал необходимым не только кратко изложить существо этих способов, но и остановиться довольно подробно на оценке их надежности, поскольку этот вопрос, несмотря на большую его важность, недостаточно освещен в литературе. С этих же позиций рассмотрены возможности расчетного определения коэффициентов активности ионов в водных растворах при повышенных температурах. Большое место отводится выбору наиболее надежных значений констант равновесия некоторых важных реакций. Перечисленные вопросы предназначены для читателя, знакомого с основами физической химии. Вместе с тем методы расчета равновесий, как и некоторые другие вопросы, представляющие интерес для более широкого круга геологов и геохимиков, автор стремился изложить таким образом, чтобы они были доступны читателю, не имеющему специальной физико-химической подготовки.

Глава 5 посвящена равновесиям в урансодержащих системах. В течение длительного времени автор занимался экспериментальным изучением этих систем при повышенных температурах, а также синтезом первичных минералов урана. Результаты исследований опубли-

* До 1971 г. включительно.

кованы, поэтому в настоящую работу помещена лишь небольшая их часть — те данные, которые послужили основанием для расчета некоторых наиболее важных констант. Найденные для повышенных температур другими исследователями константы равновесия реакций, протекающих с участием урана и имеющих геохимическое значение, также рассматриваются в этой главе.

В заключительных главах монографии обсуждаются условия гидротермального минералообразования. В гл. 6 на основе термодинамических расчетов, сведений о составе жидких включений в минералах гидротермальных месторождений, а также о составе термальных вод рассматривается состав гидротермальных растворов, при участии которых происходило формирование рудных месторождений. В гл. 7 и 8, на основании всей совокупности экспериментальных и расчетных данных, приведенных в предшествующих разделах работы, количественно оценивается роль различных комплексов свинца, цинка, меди, серебра и урана в процессах переноса этих металлов гидротермальными растворами, а также рассматриваются причины отложения сульфидов тяжелых металлов и окислов урана.

Таким образом, из многочисленных проблем, так или иначе связанных с гидротермальным минералообразованием, в настоящей работе затронуты немногие. Равновесия рассмотрены лишь при температурах ниже критической температуры воды и при сравнительно невысоких давлениях, при которых влиянием этого параметра еще можно пренебречь. Ограничившись сравнительно узким кругом вопросов, автор, однако, исходил из необходимости хотя бы приближенной количественной оценки физико-химических условий, в которых протекали некоторые природные процессы, в данном случае — оценки, основанной на расчетах равновесий в гидротермальных системах с использованием констант равновесия химических реакций.

Пользуясь случаем, автор выражает признательность А. И. Зарубину, с которым он неоднократно обсуждал вопросы, касающиеся методов расчета равновесий, а также С. Д. Малинину, И. Л. Ходаковскому и И. Н. Кигаю, которые прочитали рукопись и сделали ряд полезных замечаний; последние были по возможности учтены при окончательной подготовке работы к печати.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a — активность
 a° — расстояние наибольшего сближения ионов [параметр в уравнениях (1.40)—(1.43)]
 c — концентрация (г/л, мг/л)
 C — молярная концентрация (моль/л, М)
 c^0, C^0 — начальная концентрация при комнатной температуре (г/л, моль/л)
 C_p° — теплоемкость при постоянном давлении
 \bar{C}_p° — парциальная молярная теплоемкость
 $C_p^\circ \Big|_{T_1}^{T_2}$ — средняя теплоемкость в интервале температур T_1 — T_2
 E° — нормальный окислительно-восстановительный потенциал
 Eh — окислительно-восстановительный потенциал
 f — фугитивность (летучесть) газа
 f_{H_2O} — фугитивность водяного пара на линии насыщения
 G° — свободная энергия Гиббса
 H° — энтальпия
 K — константа равновесия*
 K', K'' — первая и вторая константы диссоциации электролита, соответственно
 K_{MeB_n} — константа нестойкости комплекса MeB_n $\left(K_{MeB_n} = \frac{a_{Me} a_B^n}{a_{MeB_n}} \right)$
 K_w — ионное произведение воды
 k — константа Генри
 L — произведение растворимости
 m — моляльная концентрация (моль/1000 г H_2O , m)
 N — молярная доля
 n — число молей

* Цифровые подстрочные индексы указывают номер уравнения реакции или номер уравнения, определяющего температурную зависимость константы равновесия реакции.

n^0 — начальное число молей в системе

P — давление, общее давление

p — парциальное давление

q — степень наполнения $\left(q = \frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{общ}}} \right)$

R — универсальная газовая постоянная

S — растворимость

S^0 — энтропия

$\overline{S^0}$ — парциальная мольная энтропия

T — температура ($^{\circ}\text{K}$)

$T_{\text{кр}}$ — критическая температура воды

t — температура ($^{\circ}\text{C}$)

V — объем

z — заряд иона

y — молярный коэффициент активности

γ — молярный коэффициент активности

γ_{\pm} — средний ионный коэффициент активности

$\gamma_1, \gamma_1; \gamma_2, \gamma_2$ — коэффициенты активности одно- и двухвалентного ионов соответственно

μ — ионная сила раствора $\left(\mu = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \right)$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность воды

Г Л А В А
I
ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В РАСТВОРАХ

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ
ИОННЫХ РЕАКЦИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В настоящее время константы равновесия ряда реакций, протекающих с участием ионов и имеющих важное геохимическое значение, определены экспериментальным путем не только при комнатной, но и при повышенных температурах. К числу подобных констант принадлежат, прежде всего, константы диссоциации слабых электролитов и произведения растворимости труднорастворимых веществ. Эти константы, широко используемые в расчетах гидротермальных равновесий, и рассматриваются в настоящей главе.

Прежде чем перейти к характеристике температурной зависимости указанных констант, отметим, что численное значение константы равновесия при данной температуре зависит от способа выражения концентраций (активностей) реагирующих веществ. Соотношение между молярной и моляльной концентрациями, которые в геохимии чаще всего используют для выражения содержания растворенного вещества, определяется уравнением [1]

$$C = \frac{m\rho}{1 + 0,001 \cdot mM},$$

где ρ — плотность раствора, M — молекулярный вес растворенного вещества.

Для разбавленных растворов, плотность которых незначительно отличается от плотности чистой воды, это уравнение можно заменить приближенным выражением

$$C = m\rho_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1.1)$$

которое определяет и соотношение между значениями константы равновесия, выраженными в шкале моляльной или молярной концентраций.

Для любой реакции, в правой части уравнения которой находится в сумме p молей продуктов реакции, а в левой — q молей исходных реагентов, присутствующих в растворе,

$$K_C = K_m \rho_{\text{H}_2\text{O}}^{(p-q)}. \quad (1.2)$$

Термодинамические константы равновесия, выраженные в молярной и моляльной шкалах, связаны между собой аналогичным соотношением.

Таблица 1

Плотность (г/см^3) воды на линии насыщения и водных растворов некоторых электролитов

Элек- тролит	m , моль/1000 г H_2O	t , °C							Лите- ратура
		25	100	150	200	250	300	350°	
H_2O	—	0,9970	0,9583	0,9169	0,8647	0,7992	0,7125	0,5774	[2]
KCl	0,1	1,003	0,971	0,933	0,882	0,823	0,743	0,618	[3]
KCl	1,0	1,039	1,004	0,964	0,922	0,878	0,816	0,744	[3]
NaCl	1,0	1,037	0,997	0,957	0,909	—	—	—	[4]
CaCl_2	1,0	—	1,044	1,007	0,962	—	—	—	[5]

Поскольку плотность воды и водных растворов уменьшается с повышением температуры, разница между C и m , а также между K_C и K_m тем больше, чем выше температура. В большинстве геохимических расчетов можно принимать без заметных погрешностей, что $C=m$, а $K_C=K_m$ при температурах от комнатной до 150—200°С, так как в этой температурной области значение ρ близко к единице (табл. 1).

В гл. 1 и 2 настоящей работы рассматриваются только термодинамические константы равновесия. При этом они, как и активности, выражены в моляльной шкале, если это особо не оговорено. В последующих главах используются как термодинамические, так и концентрационные константы равновесия, которые, как и концентрации, выражены в различных единицах. Способ выражения концентраций и констант указывается в тексте.

С повышением температуры от 0°С константы диссоциации воды (табл. 2), большинства слабых кислот

и оснований возрастают (рис. 1), достигают максимума и затем понижаются [6, 7]. Подобная зависимость наблюдается для констант Генри, характеризующих растворимость газов в воде [8], а также произведений растворимости труднорастворимых веществ [9]. Максимальные значения многих из этих констант соответствуют температурам, значительно превышающим 25°С.

Таблица 2

Ионное произведение воды (K_w) и рН нейтральной точки при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	25	100	150
K_w^*	$9,44 \cdot 10^{-15}$	$5,22 \cdot 10^{-13}$	$1,98 \cdot 10^{-12}$
рН	7,01	6,14	5,85

Продолжение табл. 2

$t, ^\circ\text{C}$	200	250	300	350
K_w^*	$3,68 \cdot 10^{-12}$	$4,15 \cdot 10^{-12}$	$3,12 \cdot 10^{-12}$	$1,91 \cdot 10^{-12}$
рН	5,72	5,69	5,75	5,86

* Вычислено по уравнению (1.4) с коэффициентами, приведенными в табл. 3.

Однако некоторые из них не имеют экстремума выше 0°С и монотонно понижаются с температурой. Формальное определение температуры максимума по уравнению (1.6) показывает в этих случаях, что она имеет отрицательное значение. Фактически, очевидно, в интересующей нас области температур мы имеем правую ветвь кривой (лежащую правее максимума), характеризующей температурную зависимость константы.

Для выражения этой зависимости используют несколько эмпирических уравнений. В тех случаях, когда достаточно экспериментальных данных, пользуются

уравнением

$$\lg K_T = -\frac{A}{T} - B \lg T + C - DT \quad (1.3)$$

или чаще уравнением, в котором отсутствует член, содержащий B ,

$$\lg K_T = -\frac{A}{T} + C - DT, \quad (1.4)$$

где A, B, C, D — числовые коэффициенты.

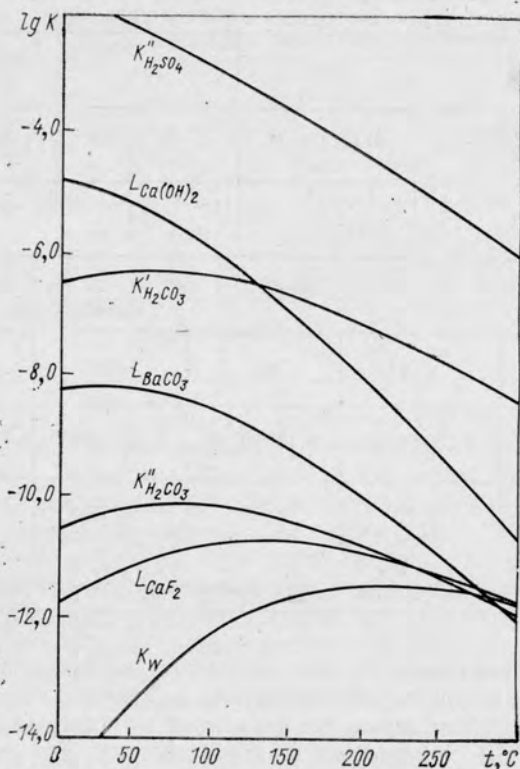


Рис. 1. Зависимость констант диссоциации некоторых слабых электролитов и произведений растворимости труднорастворимых веществ от температуры.

Уравнению (1.4) соответствуют следующие выражения, характеризующие максимальное значение константы диссоциации и температуры максимума, а также ос-

новые термодинамические функции:

$$\lg K_{\text{макс}} = C - 2\sqrt{DA}; \quad (1.5)$$

$$T_{\text{макс}} = \sqrt{\frac{A}{D}}; \quad (1.6)$$

$$\Delta G_T^\circ = A' - C'T + D'T^2; \quad (1.7)$$

$$\Delta H_T^\circ = A' - D'T^2; \quad (1.8)$$

$$\Delta S_T^\circ = C' - 2D'T; \quad (1.9)$$

$$\Delta C_p^\circ = -2D'T, \quad (1.10)$$

где коэффициенты A' , C' и D' в $2,303R$ раз больше коэффициентов A , C и D *. Уравнения (1.4), (1.7)–(1.10) связаны между собой обычными термодинамическими соотношениями**. Согласно уравнению (1.10), величина изменения теплоемкости в процессе реакции пропорциональна температуре***. Значение ΔH_T° понижается с ростом температуры и становится равным нулю при температуре максимума.

* Однако в подобных уравнениях, содержащих член B' , $B' = BR$.

** Уравнение (1.7) получается путем подстановки (1.8) в уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2}$$
 и последующего интегрирования. Уравнения (1.4) и (1.7) связаны между собой соотношением (1.14). Выражение (1.9) легко получить, если подставить (1.7) и (1.8) в известное уравнение (1.16). Наконец, соотношение (1.10) получается путем подстановки (1.8) в уравнение $\Delta C_p^\circ = -\partial \Delta H / \partial T$ и последующего дифференцирования.

*** Помимо уравнений (1.3) и (1.4), температурную зависимость $\lg K$ иногда выражают эмпирическим уравнением $\lg K_T = -\frac{A}{T} - B \lg T + C$ [уравнение (1.3) без члена DT]. Этому уравнению соответствует соотношение $\Delta C_p^\circ = -B'$, согласно которому величина ΔC_p° не зависит от температуры [аналогичное соотношение для уравнения (1.3) $\Delta C_p^\circ = -B' - 2D'T$]. Как было показано Харнедом и Робинсоном [10], все три уравнения $\lg K = f(T)$ воспроизводят результаты экспериментов в пределах погрешностей эксперимента, однако зависимость от температуры ΔC_p° , определяемая соответствующими им уравнениями $\Delta C_p^\circ = f(T)$, оказывается различной. Поэтому, основываясь на этих уравнениях, нельзя судить о действительном характере температурной зависимости ΔC_p° .

Коэффициенты A , B , C и D в уравнениях (1.3) и (1.4) обычно находят путем обработки результатов экспериментальных определений констант равновесия при разных температурах. В тех случаях, когда экспериментальных данных недостаточно, но известны величины ΔH° , ΔS° и ΔC_p° при какой-либо (обычно при 25°C) температуре, И. Л. Ходаковский [11] предложил вычислять A , C и D в уравнении (1.4) по выражениям:

$$A = \frac{2\Delta H^\circ - \Delta C_p^\circ T}{4,606R}; \quad (1.11)$$

$$C = \frac{\Delta S^\circ - \Delta C_p^\circ}{2,303R}; \quad (1.12)$$

$$D = \frac{\Delta C_p^\circ}{4,606RT}, \quad (1.13)$$

которые легко получить путем совместного решения уравнений (1.8) — (1.10) с учетом соотношений между коэффициентами A , C , D и A' , C' , D' .

Многими исследователями было показано, что уравнения (1.3) и (1.4) воспроизводят экспериментальные значения в пределах погрешности эксперимента. В физико-химических работах их обычно применяют для сглаживания экспериментальных данных и определения констант в том температурном интервале, для которого эти данные получены. Вместе с тем, как будет показано далее, уравнение (1.4) можно использовать для ограниченной экстраполяции констант равновесия в область более высоких температур.

Опубликованные в литературе экспериментальные данные, характеризующие константы диссоциации слабых электролитов, константы Генри для газов и произведения растворимости труднорастворимых веществ как при низких, так и при повышенных температурах, были обработаны И. Л. Ходаковским и др. [12], которые вычислили коэффициенты в уравнении (1.4). Для ряда реакций диссоциации и растворения труднорастворимых веществ эти коэффициенты приведены в табл. 3; там же указаны пределы температур, в которых получены экспериментальные результаты, послужившие основанием для определения коэффициентов.

Следует отметить, что вышедший недавно из печати справочник [17] содержит константы равновесия при

Таблица 3

Коэффициенты в уравнении (1.4) температурной зависимости термодинамических констант диссоциации слабых электролитов и произведений растворимости труднорастворимых веществ

Константа	Температурный интервал, °C	A	C	D	Литература
K_w	50—271	4387,93	5,6433	0,0165276	[13]
$K'_{H_2CO_2}$	0—200	2170,87	6,9045	0,0201135	[12]
$K''_{H_2CO_2}$	0—218	2593,50	4,6292	0,0209820	[12]
$K''_{H_2SO_4}$	0—225	208,46	3,424	0,0157414	[12]
K_{HF}	0—218	122,32	0,310	0,010305	[12]
K_{HNO_3}	0—200	320,89	6,557	0,013595	[12]
L_{AgBr}	25—339	5850,3	11,084	0,012521	[12]
L_{LiF}	25—350	1311,1	4,999	0,011298*	[12]
$L_{Ca(OH)_2}$	25—350	2124	11,96	0,03289	[12]
L_{BaF_2}	25—359	2083,1	8,94	0,026270	[12]
L_{CaF_2}	25—300	2461	1,80	0,01557	[12]
$L_{Ag_2SO_4}$	25—200	3008,0	12,064	0,022817	[12]
L_{BaSO_4}	25—300	4816,7	17,094	0,036115	[14]
$L_{CaSO_4}^{*2}$	0—350	-3569,6	-133,207	0,0520925	[15]
L_{SrSO_4}	20—348	1019	0,87	0,01290	[12]
L_{BaCO_3}	25—225	2688,0	9,5	0,029301**	[12]
L_{CaCO_3}	25—300	2474,2	10,1279	0,034405	[14]
L_{SrCO_3}	50—200	2435,0	6,885	0,027077	[12]
L_{CaMoO_4}	50—300	2896	8,3687	0,02353	[16]
$K_{CaSO_4}^{*4}$	0—350	674,13	3,53483	0,0125832	[15]

* В первоисточнике ошибочное значение 0,11298.

** Уравнение (1.3); $B = -53,5472$.

*** В первоисточнике ошибочное значение 0,29301.

*4 Уравнение (1.3); $B = -0,180124$.

повышенных температурах большого числа ионных реакций. При этом значения констант диссоциации, имеющиеся в этом справочнике, с одной стороны, и вычисленные по уравнению (1.4) с коэффициентами, приведенными в табл. 3, с другой, практически совпадают. Что касается произведений растворимости, то между ними иногда наблюдаются значительные расхождения. Последние обусловлены, по-видимому, тем, что величины L , помещенные в справочник, рассчитаны с использованием значений свободных энергий образования ионов при повышенных температурах (см. следующий раздел). Нами использованы данные из работы [12], основанные на результатах экспериментальных определений и поэтому, вероятно, более надежные.

Что касается так называемых сильных электролитов, которые при нормальных условиях считаются полностью диссоциированными на ионы, то имеющиеся сведения [18] указывают на их частичную ассоциацию при температурах выше 100°C . Температурная зависимость констант диссоциации этих соединений при температурах ниже $T_{\text{кр}}$ воды почти не изучена, однако опубликованные данные свидетельствуют о понижении констант с ростом температуры. Особенно сильно этот эффект проявляется, по-видимому, вблизи критической температуры воды. В надкритических условиях электролиты, характеризующиеся ничтожной ассоциацией при низких температурах, становятся типичными слабыми электролитами. Помимо литературных данных, приведенных в работе [19], были опубликованы результаты экспериментального определения при $400\text{--}800^\circ\text{C}$ первой константы диссоциации серной кислоты, констант диссоциации хлористого и бромистого натрия, а также других соединений [20—22 и др.]. Значения $\lg K$ указанных электролитов при 400°C находятся в пределах от $-0,4$ до $-5,6$ (в зависимости от плотности раствора) и уменьшаются по мере повышения температуры от 400 до 800°C (при постоянной плотности).

СПОСОБЫ РАСЧЕТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Как следует из табл. 3, температурная зависимость констант диссоциации ряда слабых электролитов и произведений растворимости труднорастворимых веществ в

настоящее время изучена экспериментальными методами в широких температурных интервалах. Но из-за методических трудностей многие важные для геохимии константы определены экспериментальным путем только при нормальных условиях или при температурах, незначительно превышающих комнатную. К числу подобных констант относятся прежде всего вторая константа диссоциации сероводородной кислоты, произведения растворимости сульфидов тяжелых металлов и другие. В связи с этим большое значение приобретает возможность надежной экстраполяции констант равновесия в область повышенных температур на основании экспериментальных данных, полученных для нормальных или близких к ним условий, или с помощью уравнений, выведенных теоретическим путем. В последнее десятилетие было предложено несколько способов экстраполяции, которые рассматриваются ниже.

Для ограниченной экстраполяции констант диссоциации и произведений растворимости вполне пригодно уравнение (1.4) с коэффициентами, вычисленными из экспериментальных данных. Точность получаемых при этом констант можно оценить путем сравнения расхождений между значениями, вычисленными по данным, приведенным в табл. 3, и значениями, рассчитанными по тому же уравнению (1.4), но с коэффициентами, определенными на основании результатов экспериментов для $0-60^{\circ}\text{C}$. Подобное сравнение, сделанное для пяти констант диссоциации, показало, что расхождения не превышают обычных экспериментальных погрешностей по крайней мере до температуры 150°C * [23]. В тех случаях, когда коэффициенты в уравнении (1.4) определены по экспериментальным данным, полученным до 200°C , значения констант при температурах до 300°C , вычисленные по уравнению, тем более не должны заметно отличаться от истинных, поскольку в этом температурном интервале константы в подавляющем большинстве монотонно уменьшаются с температурой. В дальнейшем значения $\lg K_{(1.4)}$ при температурах до 300°C , вычисленные по данным, приведенным в табл. 3, используются в качестве опорных при сравнении с значениями констант, определенными другими методами.

* Кроме того, были оценены расхождения для $\lg K_w$, которые составляют 0,07 логарифмической единицы при 200°C и 0,20 логарифмической единицы при 300°C .

Как уже отмечалось, коэффициенты в уравнении (1.4) можно определить по отношениям (1.11) — (1.13) исходя из ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔC_{298}° реакции [11]. Сравнение констант диссоциации при повышенных температурах, найденных при этом по уравнению (1.4), с экспериментальными значениями показывает, что они хорошо согласуются между собой [11, 31]. С другой стороны, они почти не отличаются от значений, вычисленных по уравнению (1.32) способом, который описан в следующем разделе. Все это свидетельствует о надежности экстраполяции констант в область повышенных температур с помощью уравнения (1.4), коэффициенты в котором определены указанным путем.

Следует, однако, отметить, что, согласно уравнению (1.10), теплоемкость изменяется пропорционально температуре. В действительности температурная зависимость ΔC_p° ионных реакций сложнее и часто выражается кривой, имеющей экстремум [18]. Поэтому определение величины ΔC_p° по уравнению (1.10) и, наоборот, определение коэффициентов A , C , D с использованием уравнений (1.11) — (1.13) может приводить к некоторым погрешностям. Вместе с тем, несмотря на то, что указанные коэффициенты сильно зависят от величины ΔC_p° , при вычислении константы по уравнению (1.4) происходит компенсация погрешностей, присущих членам с разными знаками. Отклонения получаемых значений от истинных до температур 150—200°С всегда находятся, по-видимому, в пределах обычных экспериментальных погрешностей. При более высоких температурах (до 300°С) они могут несколько возрастать. Например, величины $\lg K_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\circ}$, полученные по уравнению (1.4) с коэффициентами, которые были вычислены, с одной стороны, описанным способом, с другой, — на основании экспериментальных данных (см. табл. 3), расходятся при 300°С на 0,5. В большинстве же случаев расхождения выражаются, по-видимому, меньшими значениями.

Для определения констант равновесия при повышенных температурах можно воспользоваться уравнениями классической термодинамики, выражающими температурную зависимость стандартного значения изменения свободной энергии реакции. Как известно, последнее связано с константой равновесия реакции соотношением

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K_p. \quad (1.14)$$

Зависимость ΔG_T° от температуры определяется уравнением

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT, \quad (1.15)$$

которое легко получить путем подстановки в известное соотношение

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (1.16)$$

уравнений, характеризующих температурную зависимость изменения энтальпии и энтропии в процессе реакции:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT, \quad (1.17)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT. \quad (1.18)$$

Значения энтальпии образования и энтропии при стандартных условиях большого числа ионов и недиссоциированных молекул в водном растворе, а также газов и твердых веществ в настоящее время известны и приводятся в справочниках. Пользуясь этими данными, можно вычислить изменение энтальпии и энтропии в процессе реакции при 298° К.

Для вычисления ΔG_T° по уравнению (1.15) необходимо, кроме того, знать зависимость изменения теплоемкости в процессе реакции от температуры. К сожалению, имеющиеся сведения о температурной зависимости парциальных мольных теплоемкостей ионов и недиссоциированных молекул весьма ограничены, что затрудняет точное определение ΔG_T° ионных реакций. В связи с этим делают различные допущения относительно ΔC_p° , принимая изменение теплоемкости в процессе реакции при всех температурах: 1) равным нулю ($\Delta C_p^\circ = 0$); 2) равным значению ΔC_p° при 298° К ($\Delta C_p^\circ = \text{const}$); 3) равным среднему значению ΔC_p° в каком-то температурном интервале ($\Delta C_p^\circ \int_{298}^T = \text{const}$).

При допущении $\Delta C_p^\circ = 0$, которое до недавнего времени принимали в большинстве геохимических работ при экстраполяции констант равновесия ионных реакций в область повышенных температур, уравнение (1.15) принимает вид

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ. \quad (1.19)$$

В соответствии с уравнением (1.16) имеем

$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298\Delta S_{298}^\circ. \quad (1.20)$$

Решая это уравнение относительно ΔS_{298}° , подставляя полученное соотношение в уравнение (1.19) и выражая ΔG_T° и ΔG_{298}° через константу равновесия реакции [в соответствии с (1.14)], после элементарных преобразований получаем уравнение, которым обычно пользуются для вычислений:

$$\lg K_T = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,303R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \lg K_{298}. \quad (1.21)$$

Таким образом, для расчета константы равновесия при повышенных температурах при условии $\Delta C_p^\circ = 0$ достаточно знать значения $\lg K$ и энтальпии реакции при 298°K или любой другой температуре.

Уравнение (1.21) можно получить также интегрированием в пределах от 298°K до T уравнения изобары Вант-Гоффа, в общем виде выражающего температурную зависимость константы равновесия химической реакции,

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1.22)$$

при условии, что значение ΔH° не меняется с температурой и равно ΔH_{298}° ($\Delta H^\circ = \text{const}$).

Если уравнение (1.21) представить в форме неопределенного интеграла, то получим

$$\ln K = - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT} + I,$$

где I — константа интегрирования, или

$$\lg K = - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,303RT} + B = \frac{A}{T} + B.$$

Из последнего выражения следует, что, если ΔH° реакции не зависит от температуры, зависимость $\lg K$ от обратной величины абсолютной температуры является прямолинейной, что для констант равновесия простых ионных реакций не соответствует действительности. Как было показано в ряде работ, опубликованных в последние годы, вычисление констант диссоциации слабых электролитов при повышенных температурах с помощью уравнения (1.21) приводит к грубым ошибкам. Расхождения между истинными и вычисленными по этому уравнению значениями могут достигать единицы $\lg K$ уже при 150°C . С повышением температуры они быстро возрастают.

Значительно лучшие результаты получаются при допущениях $\Delta C_p^\circ = \text{const}$ и $\Delta C_p^\circ \int_{298}^T = \text{const}$. После интегрирования при последнем условии уравнения (1.15) получаем $\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p^\circ \int_{298}^T (T - 298) - T\Delta C_p^\circ \int_{298}^T \ln \frac{T}{298}$. Подстановка в это уравнение значения ΔS_{298}° , определяемого из соотношения (1.20), выражение ΔG_T° и ΔG_{29}° через константу равновесия реакции [уравнение (1.14)], перевод натуральных логарифмов в десятичные и несложные алгебраические преобразования приводят к уравнению

$$\lg K_T = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,303R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) + \lg K_{298} + \frac{\Delta C_p^\circ \int_{298}^T}{R} \left[\frac{1}{2,303} \left(\frac{298}{T} - 1 \right) + \lg \frac{T}{298} \right]. \quad (1.23)$$

Вычисление констант равновесия ионных реакций при температурах выше 100°C на основании любого из трех рассмотренных допущений дает завышенные значения*, но наименьшие погрешности получаются при усло-

* Несмотря на наличие экстремума на кривой температурной зависимости ΔC_p° , для указанных реакций абсолютная величина ΔC_p° при температурах, превышающих 100°C , по-видимому, всегда больше, чем при температурах, близких к комнатной.

вии $\Delta C_p^\circ \int_{298}^T = \text{const}$. Значения этих погрешностей рассматриваются далее.

Для определения ΔC_p° реакции при 298°K , а также средних значений ΔC_p° в определенных температурных интервалах, $\Delta C_p^\circ \int_{298}^T$, было предложено несколько способов.

Значение $\Delta C_p^\circ \int_{298}^T$ легко вычислить по уравнению (1.23), если известна константа равновесия реакции при двух температурах, а также ΔH_{298}° реакции [24].

Точность определения $\Delta C_p^\circ \int_{298}^T$, а следовательно, и дальнейшего определения константы при более высоких температурах сильно зависит от величины температурного интервала. Как будет показано в следующем разделе, неплохие результаты получаются при расчете $\Delta C_p^\circ \int_{298}^T$ для температурного интервала $298\text{--}373^\circ \text{K}$,

определение же $\Delta C_p^\circ \int_{298}^T$ на основании констант равновесия для 298 и 323°K в ряде случаев дает совсем неудовлетворительные результаты при последующем расчете $K=f(T)$ для более широкого интервала температур.

Крисс и Коббл [25] установили, что парциальные мольные энтропии ионов, принадлежащих к одному классу, при данной температуре линейно связаны с соответствующими энтропиями при температуре сравнения*. Это соотношение, названное авторами принципом соответствия, выражается уравнением

$$\bar{S}_T = a_T + b_T \bar{S}_{298}, \quad (1.24)$$

где a_T и b_T — параметры, зависящие от температуры. Значения этих параметров определены авторами для

* Стандартное состояние, относительно которого проведены вычисления, соответствует определенным значениям энтропии водородного иона, названным авторами абсолютными (см. замечания И. Л. Ходаковского [26]).

каждого из выделенных ими классов ионов (простые катионы, простые анионы и OH^- , кислородсодержащие комплексные анионы типа XO_n^{m-} , кислородсодержащие анионы типа $\text{XO}_n\text{H}_q^{q-m}$) при 60, 100 и 150° С. Допустив далее, что параметры a и b линейно изменяются с температурой, авторы путем экстраполяции оценили их до 300° С. Используя уравнение (1.24), они определили энтропии ряда ионов при повышенных температурах, которые ранее были неизвестны.

Интегрируя уравнение, аналогичное уравнению (1.18), но написанное для парциальных мольных величин при условии, что теплоемкость иона остается постоянной и равна средней теплоемкости для данного температурного интервала, Крисс и Коббл получили

$$\bar{S}_T^\circ = \bar{S}_{298}^\circ + \bar{C}_p^\circ \Big|_{298}^T \ln \frac{T}{298}. \quad (1.25)$$

Подстановка в последнее уравнение значения \bar{S}_T° дает после элементарных преобразований уравнение

$$\bar{C}_p^\circ \Big|_{298}^T = \alpha_T + \beta_T \bar{S}_{298}^\circ, \quad (1.26)$$

в котором α_T и β_T связаны определенными соотношениями с a_T и b_T в уравнении (1.24). Определив по уравнению (1.26) значения $\bar{C}_p^\circ \Big|_{298}^T$ ионов, участвующих в реакции, в интервалах температур 298—333°, 298—373° К и т. д. можно вычислить значения $\Delta C_p^\circ \Big|_{298}^T$ в этих же интервалах для последующего решения уравнения (1.23).

Используя значения теплоемкостей ионов, найденные методом Крисс и Коббла для определенных температурных интервалов, Хелгесон [27] рассчитал константы равновесия ряда реакций* при повышенных тем-

* Для реакций, протекающих с участием твердых и газообразных веществ, для которых известны коэффициенты в уравнении температурной зависимости C_p° , Хелгесон определял ΔC_p° реакции путем комбинации истинных теплоемкостей этих веществ при данной температуре со средними теплоемкостями ионов в соответствующем температурном интервале.

пературах. Расчеты касаются в основном тех реакций, для которых отсутствуют экспериментальные определения констант. Сравнение немногих экспериментальных и расчетных значений показывает, что между ними мо-

Таблица 4

Значения коэффициентов a и d в уравнении (1.27) [26]

Ионы, соединения	a	d
Катионы	50,8	29,8
Бескислородные кислоты и их анионы, растворенные газы	50,8	74,4
Кислородсодержащие кислоты и их анионы	80,0	74,4

гут быть существенные расхождения, которые для L_{BaSO_4} , например, достигают при 300°C одной логарифмической единицы. Как будет показано далее, значения констант, полученные Хелгесоном для температур, превышающих 200°C , во многих случаях сильно отличаются от значений тех же констант, найденных с помощью проверенных расчетных способов.

Метод определения парциальных мольных теплоемкостей был предложен И. Л. Ходаковским [26], который путем анализа опубликованных в литературе термодинамических данных установил, что между теплоемкостями ионов и недиссоциированных молекул в водном растворе и их энтропиями при 298°K существует прямая зависимость, которая выражается уравнением

$$\bar{C}_{p298}^\circ = a - dz - \frac{2}{3} \bar{S}_{298}^\circ, \quad (1.27)$$

где a и d — параметры, зависящие от вида иона (табл. 4).

Уравнение (1.27) позволяет вычислить значения \bar{C}_{p298}° тех ионов, для которых они еще не определены из экспериментальных данных и, далее, использовать их для вычисления ΔC_{p298}° реакции. В свою очередь, величину ΔC_{p298}° можно использовать для определения коэффициентов в уравнении (1.4) по соотношениям

(1.11) — (1.13). Как уже отмечалось, отклонение констант, найденных в этом случае по уравнению (1.4), от их истинных значений обычно, по-видимому, не превышает нескольких десятых долей логарифмической единицы при 300°С, что вполне достаточно для большинства геохимических расчетов.

Принимая в первом приближении, что

$$\bar{C}_p = \beta T, \quad (1.28)$$

И. Л. Ходаковский [11] предлагает, вычислив предварительно величину \bar{C}_p° данного иона по уравнению (1.27), определить по соотношению (1.28) коэффициент β и получить приближенное уравнение температурной зависимости теплоемкости иона. Пользуясь этим уравнением, И. Л. Ходаковский и др. [12, 17] вычислили величины \bar{C}_p° , а затем и ΔG° образования ряда ионов при повышенных температурах. Выполненное авторами сравнение полученных величин ΔG° с экспериментальными значениями показало, что при 300°С расхождения не превышают 1 ккал/моль. Следует отметить, что, если для одних веществ, участвующих в реакции, известно полное уравнение температурной зависимости теплоемкости, а для других — приближенное уравнение (1.28), последнее также можно использовать для определения коэффициентов в уравнении $\Delta C_{p \text{ реакции}}^\circ = f(T)$.

В заключение приведем уравнение температурной зависимости констант диссоциации, которое было выведено теоретическим путем Хелгесоном [18] с учетом электростатического и неэлектростатического взаимодействия частиц в растворе. Для решения полного уравнения Хелгесона обычно не хватает данных, в подобных случаях автор предложил использовать упрощенное уравнение, основанное на допущении $\Delta C_{p_r}^\circ / \Delta C_{p_e}^\circ = \text{const}^*$:

$$\lg K_T = \frac{\Delta S_{298}^\circ}{2,303RT} \left[298,15 - \frac{\theta}{\omega} \left\{ 1 - \exp \left[\exp(b + aT) - c + \frac{(T - 298,15)}{\theta} \right] \right\} \right] - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{2,303RT}, \quad (1.29)$$

* $\Delta C_{p_r}^\circ$ — полное изменение теплоемкости в процессе реакции, $\Delta C_{p_e}^\circ$ — изменение в процессе реакции той части $\Delta C_{p_r}^\circ$, которая обусловлена электростатическим взаимодействием.

где θ , ω , a , b и c — числовые коэффициенты, не зависящие от температуры.

Для оценки погрешностей, присущих уравнению (1.29), нами были вычислены по этому уравнению значения $\lg K$ диссоциации ряда электролитов. Сравнение величин $\lg K_{(1.29)}$ и $\lg K_{(1.4)}$ (табл. 5) показывает, что уравнение (1.29) дает хорошие результаты лишь до температур 100—150° С.

Таблица 5

Расхождения между величинами $\lg K$, вычисленными по уравнениям (1.29) и (1.4)

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta \lg K = \lg K_{(1.29)} - \lg K_{(1.4)}$					
	K_ω	$K'_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	$K''_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	$K''_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	K_{HF}	K_{HNO_3}
100	+0,15	+0,10	+0,06	0,00	-0,08	+0,03
150	+0,27	+0,20	-0,07	-0,03	-0,25	+0,23
200	+0,45	+0,21	-0,34	-0,26	-0,59	+0,45

Отметим, что с целью получения величин $\lg K_{(1.29)}$, согласованных с величинами $\lg K_{(1.4)}$, в уравнение (1.29) подставляли значения ΔS_{298}° и ΔH_{298}° , вычисленные по соотношениям (1.8) и (1.9) с использованием коэффициентов, приведенных в табл. 3.

Из всех рассмотренных способов расчетного определения констант диссоциации слабых электролитов при температурах до 300° С, несомненно, наиболее надежным является способ, предложенный И. Л. Ходаковским [по уравнению (1.4) с коэффициентами, вычисленными по соотношениям (1.11) — (1.13)]. Вместе с тем, возможность достаточно точного определения с его помощью других констант, в частности произведений растворимости труднорастворимых веществ, нуждается в проверке. Последнее тем более относится к определению констант

по уравнению (1.23) с использованием значений $\Delta C_p \int_{298}^T$,

найденных методом Крисс и Коббла. Однако уже имеющиеся данные свидетельствуют в пользу того, что этот способ дает достаточно надежные результаты, вероятнее всего, лишь до 200° С.

ПРЕДЛАГАЕМЫЙ СПОСОБ РАСЧЕТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
 КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ
 И ПРОИЗВЕДЕНИЙ РАСТВОРИМОСТИ

Как уже отмечалось, точность определения констант равновесия по уравнению (1.23) с использованием величины $\Delta C_p^{\circ} \int_{298}^T$, вычисленной по этому же уравнению, возрастает с увеличением температурного интервала, для которого определено среднее изменение теплоемкости.

Нами были определены значения $\Delta C_p^{\circ} \int_{298}^{373}$ семи реакций диссоциации и 12 реакций растворения труднорастворимых веществ (табл. 6 и 7), для которых имеются экспериментальные определения констант диссоциации и произведений растворимости при температурах до 200—300°С. При этом в уравнение (1.23) подставляли величины $\lg K_{298}$ и $\lg K_{373}$, вычисленные по уравнению (1.4) или (1.3) с коэффициентами, рассчитанными на основании экспериментальных данных и приведенными в табл. 3*.

Из опубликованных сведений о константах диссоциации и произведениях растворимости при повышенных температурах не были использованы данные, характеризующие первую и вторую константы диссоциации H_4SiO_4 , а также L_{CaMO_4} , и $L_{Mg(OH)_2}$. Для этих констант отмечаются аномально большие отклонения значений, получаемых по уравнению (1.4) от экспериментальных значений (достигающие 0,4 логарифмической единицы для $K_{H_4SiO_4}$ и 0,5 логарифмической единицы для L [12])**. Не использованы также опубликованные данные по константе диссоциации сульфата магния, которая определялась экспериментальным путем при температурах до 200°С. Значения K_{MgSO_4} , вычисленные по уравнению температурной зависимости, которое приводит Маршалл [28], сильно расходятся с табличными

* За исключением $\lg K_w$, который в данном случае вычислили по уравнению (1.4) с коэффициентами, приведенными в работе [12].

** После окончания расчетов были опубликованы новые значения L_{CaMO_4} [16].

Таблица 6

Расхождения между значениями $\lg K$ для 1-1-электролитов, вычисленными по уравнениям (1.23) и (1.4), (1.32) и (1.4)

Кон- станта	ΔH_{298}° ккал	$-\lg K_{298}^{\circ}$	$-\lg K_{213}^{\circ}$	$-\Delta C_p \int_{298}^{373} \frac{1}{T^2} dT$ кал моль-град	$-\lg K(1.23)$				$\Delta \lg K = \lg K(1.23) -$ $-\lg K(1.4)$				$\Delta \lg K = \lg K(1.32) -$ $-\lg K(1.4)$											
					150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C								
$K_{\text{эв}}$	13,916	14,007	12,251	62,1	11,71	11,46	11,40	11,47	0,01	0,04	0,11	0,22	-0,01	-0,02	-0,04	-0,02								
$K'_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	1,75	6,374	6,419	60,0	6,72	7,10	7,56	8,04	0,02	0,10	0,21	0,37	0,00	+0,04	+0,07	+0,13								
K_{HF}	-3,63	3,173	3,862	29,0	4,32	4,75	5,16	5,55	0,02	0,07	0,15	0,26	0,00	+0,01	+0,01	+0,02								
K_{HNO_3}	-3,86	-1,428	-0,624	44,9	-0,04	0,53	1,10	1,64	0,01	0,02	0,07	0,15	-0,01	-0,04	-0,07	-0,09								
L_{AgBr}	21,67	12,306	9,267	37,6	8,01	7,14	6,53	6,11	0,03	0,06	0,12	0,19	+0,01	0,00	0,02	-0,05								
L_{LiF}	1,40	2,774	2,731	32,5	2,86	3,04	3,27	3,51	0,02	0,08	0,15	0,25	0,00	+0,02	+0,01	+0,01								
					($\Delta \lg K$) _{ср} 0,018				0,062				0,135				0,240							
					($\Delta \lg K$) _{ср} по уравнению (1.30)				0,017				0,062				0,136				0,237			
					Пределы расхождений:																			
					$\pm 0,01 \pm 0,04 \pm 0,07 \pm 0,13$																			

Расхождения между значениями $\lg K$ для 2-1 (1-2)- и 2-2-электролитов, вычисленными по уравнениям (1.23) и (1.4), (1.32) и (1.4)

Константа	ΔH_{298}° ккал	$\lg K_{298}^{\circ}$	$\lg K_{298}^{\circ}$	$-\Delta C_p^{\circ} \left[\frac{373}{298} \right]$ кал моль, град	$-\lg K_{(1.23)}$				$\Delta \lg K = \lg K_{(1.23)} - \lg K_{(1.4)}$							
					150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C				
$K_{H_2CO_3}$	+3,33	10,325	10,150	63,0	10,36	10,68	11,08	11,55	0,02	0,10	0,21	0,37	-0,03	-0,06	-0,12	-0,21
$K_{H_2SO_4}$	-5,45	1,969	3,008	43,7	3,69	4,33	4,96	5,55	0,04	0,13	0,25	0,41	-0,01	-0,03	-0,08	-0,17
$L_{Ca(OH)_2}$	-3,66	4,983	6,005	93,5	6,91	7,86	8,85	9,82	0,07	0,14	0,46	0,78	+0,02	-0,02	+0,13	+0,20
L_{BaF_2}	-1,15	5,891	6,446	75,1	7,05	7,71	8,43	9,15	0,05	0,18	0,35	0,60	0,00	+0,03	+0,02	+0,02
L_{CaF_2}	+4,93	11,111	10,605	44,7	10,57	10,66	10,84	11,08	0,03	0,11	0,21	0,34	-0,02	-0,05	-0,12	-0,24
$L_{Ag_2SO_4}$	+4,48	4,846	4,511	65,3	4,65	4,93	5,32	5,75	0,06	0,17	0,29	0,52	+0,01	+0,01	-0,04	-0,06
L_{BaSO_4}	+7,35	9,858	9,291	103,5	9,50	9,93	10,53	11,21	0,05	0,23	0,47	0,82	0,00	+0,07	+0,14	+0,24
L_{CaSO_4}	-5,80	4,252	5,371	50,0	6,13	6,84	7,54	8,19	0,06	0,25	0,53	0,90	+0,01	+0,09	+0,20	+0,32
L_{SrSO_4}	-0,58	6,400	6,674	36,7	6,97	7,30	7,65	8,00	0,03	0,09	0,18	0,30	-0,02	-0,07	-0,15	-0,28
L_{BaCO_3}	+0,38	8,268	8,638	83,5	9,19	9,84	10,57	11,31	0,06	0,20	0,39	0,69	+0,01	+0,04	+0,06	+0,12
L_{CaCO_3}	-2,67	8,443	9,341	98,0	10,21	11,14	12,13	13,11	0,05	0,23	0,46	0,81	0,00	+0,07	+0,13	+0,23
L_{SrCO_3}	+0,13	9,370	9,745	77,1	10,28	10,95	11,64	12,34	0,04	0,17	0,36	0,64	-0,01	+0,01	+0,03	+0,06
K_{CaSO_4}	-1,93	2,036	2,504	35,3	2,89	3,27	3,67	4,06	0,02	0,09	0,18	0,30	-0,03	-0,07	-0,15	-0,28
					($\Delta \lg K$) _{ср}								Пределы расхождений:			
					по уравнению (1.31)								± 0,03 ± 0,09 ± 0,20 ± 0,32			

значениями K_{MgSO_4} , приведенными в той же работе, что затрудняет их использование.

Для получения в дальнейшем значений $\lg K_{(1.23)}$, согласованных с значениями $\lg K_{(1.4)}$, а также для выявления погрешностей, присущих собственно уравнению (1.23), в него подставляли значения ΔH_{298}° , вычисленные по соотношению (1.8). Этим объясняется некоторое отличие значений ΔH_{298}° , которые использовали в расчетах, от значений, получаемых при вычислении ΔH_{298}° реакций по справочным данным.

На основании полученных значений $\Delta C_p \Big|_{298}^{373}$ по уравнению (1.23) вычислили константы диссоциации и произведения растворимости при температурах, превышающих 100°C , и нашли расхождения между $\lg K_{(1.23)}$ и $\lg K_{(1.4)}$. Эти расхождения во всех случаях имеют один и тот же знак и закономерно возрастают с увеличением температуры. Расхождения по абсолютной величине для реакций, протекающих с образованием в растворе двухвалентного иона или ионов [т. е. для соединений, ведущих себя как 2-1 (1-2)- и 2-2-электролиты], в подавляющем большинстве случаев заметно больше, чем для реакций, в процессе которых образуются только одновалентные ионы (т. е. для 1-1-электролитов или соединений, которые можно рассматривать как 1-1-электролиты). В соответствии с этим, все константы равновесия были отнесены к одной из двух групп, последующие вычисления для которых производили отдельно.

Обработка способом наименьших квадратов* средних расхождений между $\lg K_{(1.23)}$ и $\lg K_{(1.4)}$ ($\Delta \lg K$) для каждой из групп показала, что зависимость от температуры $\Delta \lg K$ выражается степенным уравнением, аналогичным одному из уравнений, которые используют для характеристики температурной зависимости теплоемкости:

для 1-1-электролитов

$$(\Delta \lg K)_{\text{cp}} = 0,760 - 4,137 \cdot 10^{-3} T + 0,563 \cdot 10^{-5} \cdot T^2; \quad (1.30)$$

для 2-1 (1-2)- и 2-2-электролитов

$$(\Delta \lg K)_{\text{cp}} = 1,745 - 9,590 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,318 \cdot 10^{-5} \cdot T^2. \quad (1.31)$$

* См., например, [29, 30].

Расхождения между значениями $(\Delta \lg K)_{\text{ср}}$, вычисленными по этим уравнениям, с одной стороны, и $\Delta \lg K$ — средним арифметическим из данных, приведенных в табл. 6 и 7, ничтожны (см. табл. 6 и 7).

Введение поправки $(\Delta \lg K)_{\text{ср}}$, определяемой уравнениями (1.30) и (1.31) *, в уравнение (1.23):

$$\lg K_T = \lg K_{(1.23)} - (\Delta \lg K)_{\text{ср}} \quad (1.32)$$

значительно повышает точность определения констант при температурах 150—300° С. Об этом свидетельствуют величины $\Delta' \lg K$, характеризующие расхождения между значениями $\lg K$, полученными по уравнениям (1.32) и (1.4) **.

Комбинируя уравнения (1.15) и (1.32) и проводя преобразования, можно показать, что

$$\left\{ \frac{1}{2,303RT} \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT - \frac{1}{2,303R} \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT \right\} =$$

$$= \left\{ \frac{1}{2,303RT} \Delta C_p^{\circ} \Big|_{298}^{373} (T - 298) - \frac{1}{2,303R} \Delta C_p^{\circ} \Big|_{298}^{373} \ln \frac{T}{298} \right\} +$$

$$+ (\Delta \lg K)_{\text{ср}}.$$

Левая часть этого выражения, по своему существу идентичная последним двум членам уравнения (1.15), определяется истинными значениями теплоемкости. Правая часть (без $\Delta \lg K$) определяется средней величиной ΔC_p° в интервале от 298 до 373° К. Таким образом, $(\Delta \lg K)_{\text{ср}}$ представляет собой усредненную поправку, учитывающую погрешности, обусловленные заменой точного интегрирования приближенным расчетом с использованием $\Delta C_p^{\circ} \Big|_{298}^{373}$.

* Числовые коэффициенты в уравнениях (1.30) и (1.31) справедливы только для $\Delta C_p^{\circ} \Big|_{298}^{373}$.

** Максимальное значение $\Delta' \lg K$ для произведения растворимости CaMoO_4 , рассчитанного на основании новых данных [16], равно $-0,12$ логарифмической единицы (300° С).

Описанный способ расчетного определения констант диссоциации и произведений растворимости дает, по-видимому, вполне точные результаты. Для 1-1-электролитов отклонения констант равновесия, вычисленных по уравнению (1.32), от значений, определяемых уравнением (1.4) с коэффициентами, приведенными в табл. 3, во всем температурном интервале (100—300°С) находятся в пределах обычных экспериментальных погрешностей (см. табл. 6). Для 2-1 (1-2)- и 2-2-электролитов отклонения несколько возрастают, превышая, однако, эти погрешности лишь в отдельных случаях и только при наибольших температурах (при 300°С и, может быть, при 250°С). Фактически же величина поправки $\Delta \lg K$ для каждой из рассмотренных групп, очевидно, не зависит от природы вещества и характера равновесия.

Предлагаемый способ нуждается в более широкой проверке, что, впрочем, еще в большей степени относится и к другим способам экстраполяции констант равновесия ионных реакций. Следует отметить, что расхождения между истинными значениями и величинами, получаемыми по уравнению (1.32), вероятно, существенно возрастают при температурах от 300°С до $T_{кр}$, однако аналогичная картина должна наблюдаться при оценке констант равновесия в этом температурном интервале любым другим методом.

КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СЕРОВОДОРОДНОЙ И СЕРНИСТОЙ КИСЛОТ

Сероводород и продукты его диссоциации играли важнейшую роль в процессах гидротермального минералообразования, вследствие чего константы диссоциации сероводородной кислоты принадлежат к числу констант, имеющих первостепенное значение для геохимии. Однако из-за серьезных методических затруднений эти константы до последнего времени определяли экспериментальными методами лишь при температурах ниже 100°С. И только совсем недавно значения K'_{H_2S} были найдены путем спектрофотометрических измерений, выполненных до 276°С [31]. Из многочисленных попыток расчетного определения констант диссоциации $H_2S_{(г-р)}$ при температурах выше 100°С лишь немногие заслуживают сейчас внимания.

Рассмотрим более подробно результаты экспериментального определения констант диссоциации $H_2S_{(p-p)}$. Для интервала $0-90^\circ C$ имеется пять серий определений

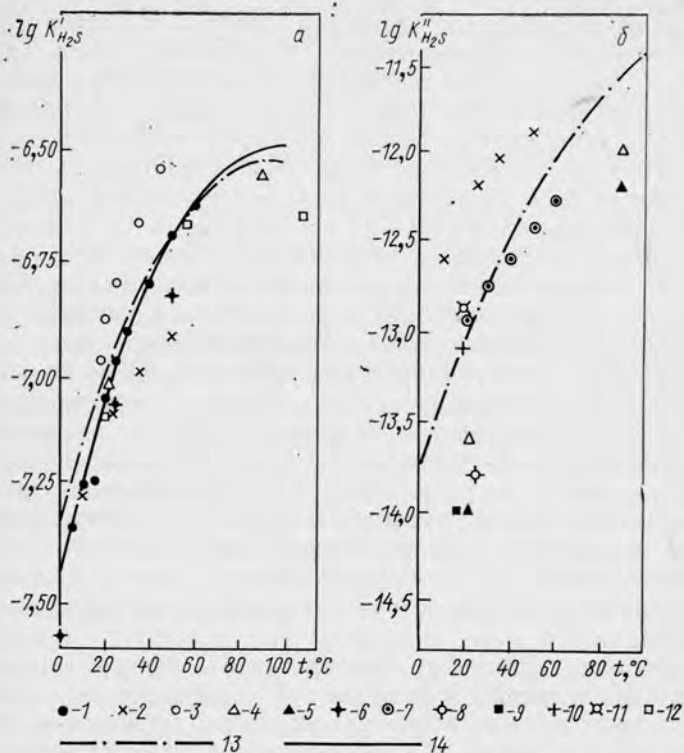


Рис. 2. Первая (а) и вторая (б) константы диссоциации сероводородной кислоты.

Экспериментальные данные: 1 — Райт и Маас [32]; 2 — Т. А. Туманова и др. [33]; 3 — Ф. И. Головин [34]; 4 — Эллис и Милстоун [35]; $C_{OH^-} = 0,1$; 5 — они же; $C_{OH^-} = 1,0$; 6 — Лой, Химмельблау [36]; 7 — С. С. Заводнов и П. А. Крюков [37]; 8 — Маррони [38]; 9 — Эллис и Голдинг [39]; 10 — Конопик и Леберль [38]; 11 — Кубли [38]; 12 — Эллис и Гигенбах [31]. Расчетные данные: 13 — И. Б. Дьячкова и И. Л. Ходаковский [11]; 14 — И. Л. Ходаковский и др. [12].

K'_{H_2S} , каждая из которых выполнена при разных температурах (рис. 2, а). При $25^\circ C$ максимальное расхождение между значениями $\lg K'_{H_2S}$, полученными разными исследователями, составляет около 0,4 логарифмической единицы. Выборочные экспериментальные

величины, полученные во всех пяти работах, были использованы для расчета коэффициентов в уравнении (1.4) [12]. Вычисленные по этому уравнению значения $K'_{\text{H}_2\text{S}}$ идеально согласуются в интервале 0—60°С с экспериментальными данными Райта и Мааса [32], занимающими промежуточное положение между данными других исследователей, с экспериментальными данными Эллиса и Гигенбаха*, которые выполнили определения и при более высоких температурах, и, наконец, с значениями $K'_{\text{H}_2\text{S}}$, вычисленными по уравнению (1.4) с коэффициентами, которые были найдены по соотношениям (1.11)—(1.13) [11].

Эллис и Гигенбах [31] — единственные исследователи, которым экспериментальным путем удалось определить первую константу сероводородной кислоты при температурах выше 100°С. Полученные при этом значения $K'_{\text{H}_2\text{S}}$ при температурах вплоть до 276°С не более чем на 0,2 логарифмической единицы отличаются от опубликованных ранее расчетных значений, найденных с использованием термодинамических функций ионов и $\text{H}_2\text{S}_{(\text{p-p})}$ при 25°С [11]. Несколько большие, хотя также достаточно малые, расхождения (до 0,4 логарифмической единицы, с тем же знаком) наблюдаются между значениями $K'_{\text{H}_2\text{S}}$, полученными, с одной стороны, экспериментальным путем, с другой, — по уравнению (1.32).

Хорошее согласие результатов экспериментальных определений и полученных независимым путем расчетных данных позволяет сделать заключение, что в настоящее время мы располагаем вполне надежными значениями $K'_{\text{H}_2\text{S}}$ при температурах по крайней мере до 300°С.

В работу [31] помещены не все цифровые значения $K'_{\text{H}_2\text{S}}$, полученные авторами, о чем можно судить по имеющемуся в ней графику; отсутствует в ней и уравнение температурной зависимости константы. В связи с этим, учитывая очень небольшую величину расхождений между экспериментальными и расчетными данными, для округленных значений температур удобнее использовать расчетные значения $K'_{\text{H}_2\text{S}}$.

* Эти данные не были учтены при определении коэффициентов в уравнении (1.4).

Экспериментальные данные, характеризующие вторую константу диссоциации $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$, сильно расходятся. Максимальное расхождение между значениями, полученными для 25°C и опубликованными в литературе, составляет почти два порядка (рис. 2, б). Определению температурной зависимости $K''_{\text{H}_2\text{S}}$ при низких температурах посвящены две работы [33, 37], в которых для измерений в сильнощелочной среде использовали стеклянный электрод. По этой причине результаты определения $K''_{\text{H}_2\text{S}}$ считаются очень неточными [40]; особенно последнее относится к работе [33]. Это обуславливает ненадежность определения коэффициентов в уравнении (1.4) путем обработки экспериментальных значений $K''_{\text{H}_2\text{S}}$.

В резком противоречии с рассмотренными только что данными находятся результаты определения $K''_{\text{H}_2\text{S}}$ спектрофотометрическим методом, недавно опубликованные Эллисом и Гигенбахом [31, 41]. Эти исследователи пришли к заключению, что все более ранние определения $K''_{\text{H}_2\text{S}}$, в том числе и выполненные Эллисом и Милстоуном [35], ошибочны вследствие окисления серы в щелочных сульфидных растворах кислородом. Присутствие последнего даже в ничтожных количествах приводило, по их мнению, к получению ошибочных значений. Эллис и Гигенбах установили максимально возможное значение $K''_{\text{H}_2\text{S}}$, которое при 24°C оказалось равным $8,7 \cdot 10^{-18}$, что на несколько порядков ниже любого из известных ранее значений. Выполнив определения при повышенных температурах, Эллис и Гигенбах сделали вывод, что вплоть до 250°C вторая константа диссоциации $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$ по крайней мере на 1,2 порядка ниже ионного произведения воды при соответствующей температуре.

Таким образом, результаты экспериментальных определений $K''_{\text{H}_2\text{S}}$ даже при комнатной температуре весьма неопределенны и противоречивы. Попытки расчетного определения этой константы в широких температурных интервалах предпринимались неоднократно. В частности, Хелгесон [27] вычислил значения $K''_{\text{H}_2\text{S}}$ по уравнению (1.23) с использованием средних теплоемкостей, найденных методом Крисс и Коббла. По данным Хелгесона, вторая константа диссоциации $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$ непрерывно возрастает с повышением температуры, достигая при

300°С значения $2 \cdot 10^{-8}$. Как уже отмечалось, надежность этого метода экстраполяции, особенно до температур, превышающих 200°С, сомнительна. Результаты же Хелгесона, характеризующие температурную зависимость $K'_{\text{H}_2\text{S}}$, резко отличаются от расчетных данных, рассмотренных ниже и полученных более надежными способами.

Стивенс и Коббл [40] на основании результатов калориметрических измерений теплоты растворения KHS в щелочных растворах при 25 и 95°С вычислили средние парциальные молярные теплоемкости ионов S^{2-} и HS^- в интервале температур 25—100°С. Затем, используя $\Delta C_p^{\circ} \left[\begin{smallmatrix} 373 \\ 298 \end{smallmatrix} \right]$, они вывели уравнение температурной зависимости $K''_{\text{H}_2\text{S}}$, справедливое, по их мнению, до 250°С. Величина $\lg K''_{\text{H}_2\text{S}}$, вычисленная по этому уравнению, изменяется от $-13,8$ при 25° до $-12,0$ при 100° и $-10,4$ при 250°С.

Наиболее надежные, по-видимому, величины $K''_{\text{H}_2\text{S}}$ получены по уравнению (1.4) с коэффициентами, которые были определены по соотношениям (1.11)—(1.13) [11]. Найденные этим способом значения $\lg K''_{\text{H}_2\text{S}}$ практически совпадают с величинами, которые были рассчитаны нами по уравнению (1.32) с использованием справочных значений ΔH_{298}° [42] и значений $\lg K_{298}$ и $\lg K_{373}$, вычисленных по уравнению (1.4). Результаты, полученные с помощью уравнений (1.4) и (1.32), представляются более точными, чем данные Стивенса и Коббла, в основе которых лежат экспериментальные определения, выполненные не только при 25°, но и при 95°С. Кроме того, при обработке экспериментальных данных эти исследователи сделали ряд допущений, справедливость которых требует проверки.

Что касается первой константы диссоциации сернистой кислоты, ее экспериментальные значения в температурной области 0—150°С опубликованы в работе [43]. Величины $K'_{\text{H}_2\text{SO}_3}$, вычисленные по уравнению (1.4) с коэффициентами, основанными на этих экспериментальных данных [12], с одной стороны, и найденные по соотношениям (1.11)—(1.13) [11], с другой, превосходно согласуются между собой, а также со значениями, полученными по уравнению (1.32). Вторую константу

диссоциации H_2SO_3 экспериментально определяли лишь при низких температурах [44, 45]; все опубликованные ее значения при повышенных температурах получены расчетным путем.

В целом рассмотрение экспериментальных и расчетных данных, касающихся констант диссоциации сероводородной и сернистой кислот, приводит к заключению,

Таблица 8

Коэффициенты в уравнении (1.4) температурной зависимости термодинамических констант диссоциации сероводородной и сернистой кислот [11]

Константа	A	C	D
$K'_{\text{H}_2\text{S}}$	3279	11,17	0,02386
$K''_{\text{H}_2\text{S}}$	4668	9,53	0,02276
$K'_{\text{H}_2\text{SO}_3}$	1036	8,22	0,02188
$K''_{\text{H}_2\text{SO}_3}$	1057	1,53	0,01737

что наиболее надежные их значения получены И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковским [11] по уравнению (1.4) (табл. 8) с использованием термодинамических функций ионов при 25°C . Следует отметить, что для всех четырех констант эти значения практически не отличаются от величин, которые дает уравнение (1.32).

РАВНОВЕСИЯ В СУЛЬФИДНЫХ И КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Важнейшими параметрами, определяющими равновесие между ионами и недиссоциированными частицами слабого электролита в водном растворе, являются температура и pH раствора. Графическое изображение результатов расчетов равновесных активностей компонентов в зависимости от этих двух переменных требует построения трехмерных диаграмм, чтение которых сопряжено с определенными трудностями. Поэтому в большинстве случаев для иллюстрации равновесий в водных растворах на график с координатами температура — pH (или с какими-то другими координатами)

наносят границы, разделяющие поля, в пределах каждого из которых активность той или иной частицы в растворе составляет больше половины суммы активностей всех других частиц данного электролита. При тех температурах и рН, которые соответствуют границам полей, активности двух частиц принимают равными между собой.

Указанные поля обычно называют полями стабильности или устойчивости (тех или иных ионов или молекул в растворе), что не совсем верно. Этот термин справедливо используют при рассмотрении равновесий в системах, содержащих твердые фазы, учитывая при этом правило фаз. В подобных случаях, при тех параметрах состояния, которые соответствуют границе полей стабильности двух твердых фаз, последние находятся в термодинамическом равновесии. С изменением параметров вторая фаза оказывается нестабильной и должна исчезнуть. Совсем иная картина имеет место в растворах электролитов.

В условиях, соответствующих полю «стабильности» какого-то иона, последний в состоянии равновесия количественно, как правило, резко преобладает над другими частицами, активность которых поэтому и принимают равной нулю. Однако с приближением к границе, разделяющей два поля, активность иона, которому принадлежит соседнее поле, возрастает и становится, наконец, соизмеримой с активностью первого иона. На самой границе, как уже отмечалось, их активности принимают равными между собой, пренебрегая при этом активностями остальных частиц, присутствующих в растворе. Таким образом, при рассмотрении равновесий в растворах электролитов речь может идти не о полях стабильности (последнее означало бы, что при параметрах, соответствующих полю данного иона, другие ионы при условии равновесия в системе полностью отсутствуют), а о полях, в которых тот или иной ион количественно преобладает над другими частицами. В дальнейшем подобные поля мы называем полями преобладания.

Следует отметить, что соответствующие диаграммы сами по себе почти не несут информации об активности в пределах поля преобладания данного иона, остальных ионов и молекул. Для характеристики этих активностей необходимо построение графиков, описывающих их

зависимость от одного параметра при постоянном значении второго.

Рассмотрим равновесия в водном растворе, содержащем сероводород и продукты его диссоциации.

Логарифмирование выражения первой константы диссоциации сероводородной кислоты дает уравнение

$$\lg K'_{H_2S} = \lg a_{H^+} + \lg a_{HS^-} - \lg a_{H_2S(p-p)}.$$

Принимая, что на границе полей преобладания $H_2S_{(p-p)}$ и HS^- активности этих видов частиц равны, и имея в виду, что $\lg a_{H^+} = -pH$, получаем:

$$pH = -\lg K'_{H_2S}.$$

Аналогично, для границы, разделяющей поля ионов HS^- и S^{2-} ,

$$pH = -\lg K''_{H_2S}.$$

Таким образом, при любой температуре значения pH , соответствующие границам между полями преобладания $H_2S_{(p-p)}$ и HS^- , HS^- и S^{2-} численно равны отрицательному логарифму соответственно первой и второй констант диссоциации сероводородной кислоты (рис. 3). Как следует из вывода, положение границ не зависит от общего количества серы в растворе.

Принимая общее количество серы в растворе за единицу, нетрудно вычислить соотношение между H_2S , HS^- и S^{2-} в зависимости от pH при заданной температуре. В левой части уравнения баланса

$$n_{H_2S(p-p)} + n_{HS^-(p-p)} + n_{S^{2-}(p-p)} = 1 \quad (1.33)$$

стоят мольные количества, которые в том случае, если все компоненты находятся в растворе, а ионная сила последнего близка к нулю, численно равны активностям (см. последний раздел гл. 2). Как следует из выражения первой константы диссоциации H_2S ,

$$a_{HS^-} = \frac{K'_{H_2S} a_{H_2S(p-p)}}{a_{H^+}}. \quad (1.34)$$

Подставляя это соотношение в выражение K''_{H_2S} и решая последнее относительно $a_{S^{2-}}$, получаем:

$$a_{S^{2-}} = \frac{K'_{H_2S} K''_{H_2S} a_{H_2S(p-p)}}{a_{H^+}^2}. \quad (1.35)$$

Подстановка уравнений (1.34) и (1.35) в (1.33) с учетом равенства мольных количеств активностям и решение последнего относительно $a_{\text{H}_2\text{S}}$ дает после элементарных преобразований уравнение, позволяющее вычис-

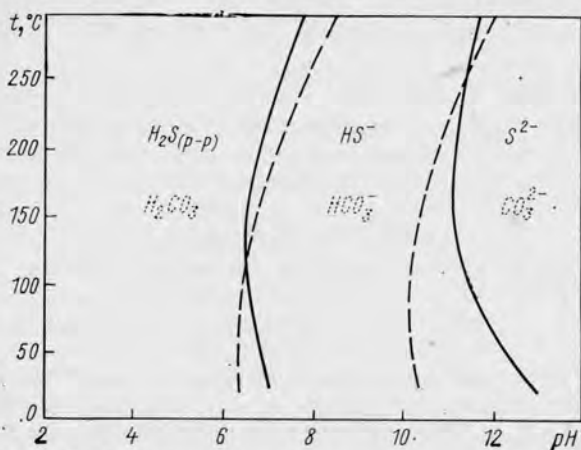


Рис. 3. Поля преобладания ионов и недиссоциированных молекул в сульфидных (сплошные кривые) и карбонатных (пунктирные кривые) растворах.

лить активность сероводорода при заданной активности водородных ионов в растворе:

$$a_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})} = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}^+}^2 + a_{\text{H}^+} K'_{\text{H}_2\text{S}} + K'_{\text{H}_2\text{S}} K''_{\text{H}_2\text{S}}}$$

Подставляя это уравнение в (1.34) и (1.35), легко вывести подобные формулы для вычисления a_{HS^-} и $a_{\text{S}^{2-}}$.

Нетрудно убедиться, что соотношения между $a_{\text{H}_2\text{S}}$, a_{HS^-} и $a_{\text{S}^{2-}}$ сохраняются неизменными при любом общем количестве серы. Последнее, впрочем, безоговорочно относится лишь к растворам, имеющим кислую реакцию, в которых $a_{\text{H}_2\text{S}} \gg a_{\text{HS}^-} \gg a_{\text{S}^{2-}}$, а также к щелочным растворам с низким n_{S} , т. е. к тем случаям, когда значения ионной силы достаточно малы, чтобы можно было принять активности ионов равными их концентрациям. Что касается щелочных растворов, в которых преобладают ионы S^{2-} или HS^- , то их ионная

сила, обусловленная образованием этих ионов, может быть значительной настолько, что окажется необходимым учитывать их коэффициенты активности. Более подробно вопрос об учете коэффициентов активности при расчете равновесий рассматривается в гл. 2.

Способ расчета равновесий в карбонатных растворах не отличается от описанного для растворов, содержащих H_2S , поскольку и угольная и сероводородная кислоты являются двухосновными и диссоциируют в две ступени. Следует лишь отметить, что под активностью (концентрацией) H_2CO_3 (р-р) обычно понимают сумму активностей $CO_{2(p-p)}$ и $H_2CO_{3(p-p)}$. Границы полей преобладания в карбонатных растворах также показаны на рис. 3.

ПРОИЗВЕДЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Эти константы необходимы прежде всего в расчетах, связанных с определением растворимости сульфидов, а также констант нестойкости различных комплексов тяжелых металлов. Из-за отсутствия экспериментальных данных, которые относились бы к повышенным температурам и могли бы служить основанием для определения произведений растворимости, последние неоднократно оценивались расчетным путем. Почти все подобные расчеты были выполнены с помощью уравнения (1.21), т. е. при условии $\Delta C_p^\circ = 0$. И лишь совсем недавно были опубликованы результаты определения L сульфидов при повышенных температурах, полученные более надежными методами [27, 17].

Произведения растворимости некоторых важнейших сульфидов были вычислены нами двумя путями. Пользуясь способом, предложенным И. Л. Ходаковским [11], определили по соотношениям (1.11)—(1.13) коэффициенты в уравнении (1.4). Для вычисления ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакций использовали значения ΔH_{298}° и \bar{S}_{298}° ионов и твердых сульфидов, приведенные в справочнике [42]. Величины теплоемкости Ag_2S и FeS были заимствованы из справочника [46], а теплоемкости остальных сульфидов — из [42]. Парциальные молярные теплоемкости ионов вычислили по уравнению (1.27) с коэффициентами, приведенными в табл. 4.

По уравнению (1.4) рассчитали произведения растворимости сульфидов при 25—300°С. Кроме того, используя полученные для 25 и 100°С значения L , по уравнению (1.23) нашли $\Delta C_d \Big|_{298}^{373}$ реакции и по уравнению (1.32) произведения растворимости при 150—300°С. Значения L , полученные для этого температурного интервала тем и другим способом, превосходно согласуются между собой. Существенное расхождение

Таблица 9

Коэффициенты в уравнении (1.4) температурной зависимости произведений растворимости сульфидов

Сульфид	A	C	D
PbS	10 727	20,804	0,043245
ZnS (сфалерит)	7 623	11,670	0,035732
Ag ₂ S (акантит)	17 514	20,083	0,034852
Cu ₂ S	16 130	15,712	0,031114
CuS	11 142	12,413	0,036648
FeS _{α}	5 168	9,419	0,035035
FeS ₂ (пирит)	9 625	14,325	0,038224

наблюдается лишь для L_{ZnS} ; при 300°С оно составляет 0,8 логарифмической единицы. Во всех остальных случаях расхождения при 300°С, где они являются максимальными, не превышают 0,25 логарифмической единицы, что находится в пределах точности, которую дает уравнение (1.32) для 1-2- и 2-2-электролитов (см. табл. 7). В дальнейшем используются величины L , вычисленные по уравнению (1.4) (табл. 9)*. Все произведения растворимости сульфидов двухвалентных металлов проходят ниже 300°С через максимум.

Полученные результаты сильно расходятся с данными Хелгесона [27], согласно которым величина L сульфидов возрастает вплоть до 300°С. При этой тем-

* Значения L_{FeS} и L_{FeS_2} , которые дает уравнение (1.4) с коэффициентами, приведенными в табл. 9, существенно отличаются от величин, полученных авторами справочника [17]. Это объясняется использованием различных значений S_{298}° иона Fe^{2+} , которые были заимствованы из разных источников.

пературе $\lg L_{\text{PbS}} = -18,3$, а $\lg L_{\text{ZnS}} = -18,2$, что в абсолютном выражении на 3—4 порядка больше значений, полученных двумя описанными выше способами.

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Большинство экспериментальных определений констант диссоциации при высоких давлениях относится к 25°C или к температурам, превышающим критическую температуру воды. Имеющихся данных достаточно для того, чтобы составить общее представление о влиянии давления на константы диссоциации.

Зависимость константы равновесия от давления (при постоянной температуре) в общем виде определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT}, \quad (1.36)$$

где ΔV — разность между парциальными мольными объемами продуктов реакции и исходных веществ.

Как следует из уравнения (1.36), эффект давления определяется величиной ΔV . Если она равна нулю, константа равновесия не зависит от давления и, наоборот, чем больше абсолютное значение ΔV , тем эффективнее проявляется его влияние. Величину ΔV при различных давлениях можно определить на основании экспериментальных значений константы равновесия — по углу наклона касательной к кривой, характеризующей зависимость от давления произведения $RT \ln K$.

Как показывают экспериментальные данные, с изменением давления от 1 до 2000 атм при 25°C константы диссоциации большинства слабых электролитов возрастают в 2—5 раз (рис. 4). Наибольшее влияние оказывает давление на первую кажущуюся константу диссоциации угольной кислоты, которая увеличивается в 7,5 раз с повышением давления от 1 до 2000 атм и почти в 20 раз — от 1 до 3000 атм. Меньше всего зависит от давления константы диссоциации H_2S , H_3PO_4 , CH_3COOH , которые в интервале 1—2000 атм меняются не больше чем в три раза. Во всех случаях с повышением давления его влияние на константы диссоциации несколько ослабевает, что связано с уменьшением абсолютной величины ΔV .

Если принять, что $\Delta V = \text{const}$, т. е. не меняется с давлением, после интегрирования уравнения (1.36) в пределах от $P_1 = 1 \text{ атм}$ до P_2 получаем:

$$\lg K_{P_2} = \lg K_{1 \text{ атм}} - \frac{\Delta V}{2,303RT} \quad (1.37)$$

Определение констант диссоциации по уравнению (1.37) с использованием ΔV для 1 атм дает, по-видимому, достаточно точные результаты по крайней мере до

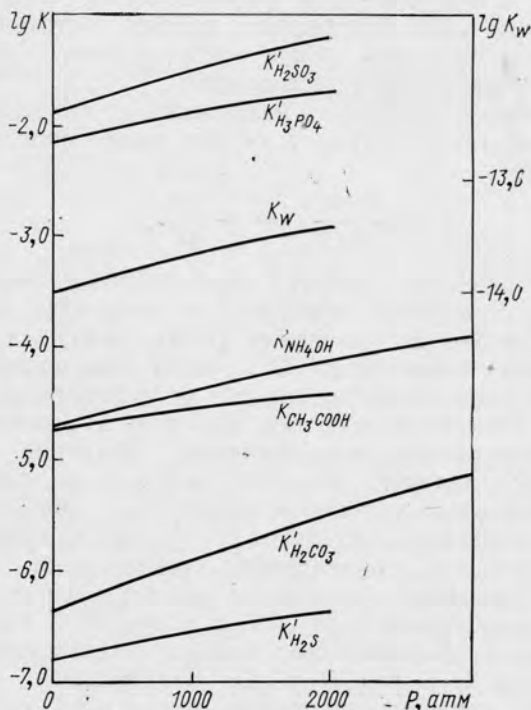


Рис. 4. Зависимость констант диссоциации слабых электролитов от давления [47—51].

3000 атм. Наибольшее отклонение от экспериментального значения при этом давлении, полученное для первой константы диссоциации H_2CO_3 , равно 0,15 логарифмической единицы. Отклонения для других констант, зависимость которых от давления изучена экспериментальным путем, значительно меньше.

Влияние давления на константы диссоциации при повышенных температурах (ниже $T_{кр}$) почти не изучалось. Результаты экспериментального определения второй константы диссоциации серной кислоты при 45, 100, 160 и 190°С [52] свидетельствуют о том, что при давлениях до 4000 атм влияние давления при указанных температурах проявляется почти в одинаковой степени*.

Из-за недостатка данных, а также из-за сравнительно небольшого влияния давления на константы равновесия ионных реакций при относительно невысоких температурах это влияние обычно не учитывают в геохимических работах. Гораздо эффективнее влияет давление на константы диссоциации при температурах, превышающих $T_{кр}$ воды, т. е. в условиях, в которых даже сравнительно небольшие изменения давления вызывают значительное изменение плотности надкритического флюида. При 400°С с повышением давления от 400 до 1000 атм, сопровождающимся увеличением плотности надкритического флюида от 0,4 до 0,7 г/см³, константы диссоциации воды [53], серной кислоты (первая) [20] и бисульфата калия [54] возрастают больше чем на два порядка. Еще в большей степени зависят от давления константы диссоциации NH_4OH и NaCl [21, 22]. Эти данные позволяют предполагать, что при температурах ниже критической, но близких к ней, где становится более заметным влияние давления на плотность жидкой фазы, зависимость констант диссоциации от давления проявлена значительно эффективнее, чем при более низких температурах.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Как известно, активность и концентрация иона в растворе связаны между собой соотношением

$$a = \gamma m. \quad (1.38)$$

Для экспериментального определения коэффициентов активности применяют многочисленные методы,

* Новые сведения о парциальных мольных объемах ионов и влиянии давления на константы диссоциации и произведения растворимости при температурах до 250°С приводят Эллис и Мак Фадден (A. Ellis, J. McFadden. *Geochim et cosmochim. acta*, 1972, 36, p. 413).

однако ни один из них, по-видимому, не дает возможности определить коэффициенты активности индивидуальных ионов. Поэтому на основании экспериментальных данных обычно определяют так называемый средний ионный коэффициент активности электролита, который связан с коэффициентами активности индивидуальных ионов следующим образом:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_{+}^{v_{+}} \gamma_{-}^{v_{-}})^{1/v}, \quad (1.39)$$

где γ_{+} и γ_{-} — коэффициенты активности катиона и аниона соответственно, v_{+} и v_{-} — число молей катиона и аниона соответственно, образующихся из 1 моля электролита; $v = v_{+} + v_{-}$ — суммарное число молей ионов, образующихся из 1 моля электролита.

Численные значения моляльного и молярного коэффициентов активности не равны между собой. Средние ионные моляльный и молярный коэффициенты активности связаны между собой соотношением [1]

$$\gamma_{\pm} = \frac{C}{m \rho_{\text{H}_2\text{O}}} y_{\pm}.$$

В бесконечно разбавленном растворе, т. е. в условиях, в которых реальный раствор ведет себя как идеальный, коэффициент активности иона равен единице, а активность иона равна его концентрации. С повышением концентрации электролита величина коэффициента активности понижается (см. рис. 6), проходит через минимум, а затем начинает возрастать, приближаясь к единице и даже превышая ее. При одной и той же ионной силе коэффициент активности тем меньше, чем больше произведение валентностей ионов, из которых состоит электролит.

Для выражения коэффициентов активности выведены многочисленные уравнения, из которых наиболее известна следующая форма уравнения Дебая—Гюккеля:

$$\lg \gamma_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + B a_i^{\circ} \sqrt{\mu}}, \quad (1.40)$$

или для среднего ионного коэффициента активности

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_{+} z_{-}| \sqrt{\mu}}{1 + B a^{\circ} \sqrt{\mu}}. \quad (1.41)$$

Часто пользуются расширенными формами этих уравнений, дополненных линейным членом:

$$\lg \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}} + C\mu, \quad (1.42)$$

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{\mu}}{1 + Ba \sqrt{\mu}} + C\mu \quad (1.43)$$

или, кроме того, членами более высоких порядков ($D\mu^2$, $F\mu^3$). В уравнениях (1.40)–(1.43) A и B — параметры, зависящие от абсолютной температуры и диэлектрической постоянной растворителя; a , C , D , F — параметры, подбираемые эмпирическим путем таким образом, чтобы значения γ_{\pm} , определяемые уравнениями, соответствовали экспериментальным данным.

Величины A и B (табл. 10) не зависят от вида ионов и ионной силы раствора и могут быть вычислены для воды при различных температурах, поскольку диэлектрическая постоянная воды известна в достаточно широкой температурной области. Для температур, превышающих 100°C , подобные вычисления были выполнены Б. Н. Рыженко [55] и Хелгесоном [56], которые определили значения A и B в молярной и моляльной шкале соответственно.

Параметр a часто интерпретируют как расстояние наибольшего сближения ионов, т. е. как радиус сферы,

Таблица 10

Значения параметров A и B (в молярной шкале)
в уравнениях (1.40)–(1.43) [56]

$t, ^\circ\text{C}$	25	50	100	150	200	250	300	350
A	0,5095	0,5354	0,6019	0,6915	0,8127	0,9907	1,2979	1,9936
$B \cdot 10^8$	0,3284	0,3329	0,3425	0,3536	0,3659	0,3807	0,4010	0,4300

центр которой совпадает с центром данного иона и внутрь которой не могут попасть центры других ионов [1]. Физический смысл этого параметра, так же как и его зависимость от ионной силы раствора и некоторых

других факторов, не совсем ясен. Значения параметра \bar{a} при 25°С для большого числа ионов были вычислены теоретическим путем Кьелландом [57]. Некоторые из них приведены в табл. 12.

Как правило, однако, значения \bar{a} определяют исходя из экспериментально найденных коэффициентов активности по уравнениям, выражающим их зависимость от ионной силы раствора [например, (1.41), (1.43) и др.]. Как отмечает Глесстон [58, стр. 198], основываясь на экспериментальных данных, величина \bar{a} при 25°С для большинства электролитов находится в пределах 3—4 Å. По-видимому, эти пределы несколько занижены, по крайней мере для 1-1-электролитов, на что указывают имеющиеся в литературе сведения. Литцке и Стоутон [59] приводят значения произведения Va в уравнении (1.41) для 20 электролитов, из которых можно вычислить величины \bar{a} . Значения \bar{a} , полученные по другому уравнению для 36 электролитов, приводятся Робинсоном и Стоксом [1]. Для тех электролитов, данные по которым имеются в обоих источниках (они достаточно хорошо согласуются между собой), нами были вычислены средние значения \bar{a} . Полученные в итоге величины для 45 электролитов* колеблются в пределах от 3,0 до 6,2 Å, причем для 37 электролитов — в пределах 3,5—5,5 Å. Среднее значение \bar{a} , выведенное по данным для 45 электролитов, равно 4,56 Å.

Приняв $\bar{a}=4,5$ Å, мы рассчитали по уравнению (1.40) коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов при 25°С, а затем, исходя из полученных значений, по выражению (1.39) — средние ионные коэффициенты активности 1-1-, 1-2 (2-1)- и 2-2-электролитов при ионных силах до 1,0. Вычисленные таким путем величины γ_{\pm} были сопоставлены с коэффициентами активности более 100 электролитов, выведенными преимущественно из экспериментальных данных и приведенными в таблицах [60]. Пределы расхождений между табличными величинами и расчетными значениями γ_{\pm} показаны на рис. 5, из которого следует, что расчетные кривые занимают какое-то среднее положение для каждого типа электролита. Как и следовало ожидать,

* 1-1-, 1-2-, 2-1- и 2-2-электролиты.

расхождения возрастают с увеличением ионной силы раствора. Однако даже при ионной силе 1,0 расхождения в большинстве случаев не столь велики, чтобы исключить возможность использования вычисленных значений γ_{\pm} во многих приближенных расчетах.

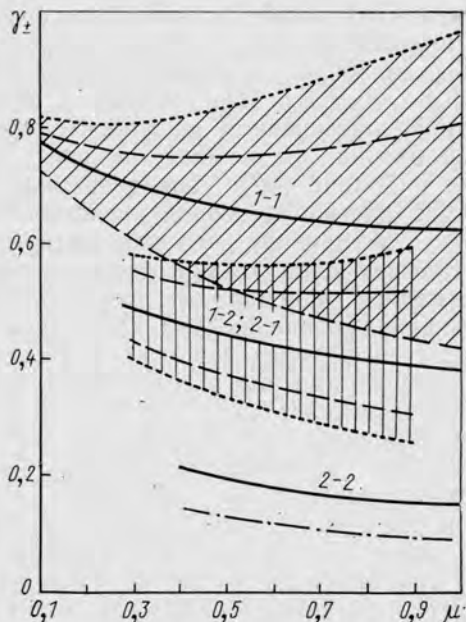


Рис. 5. Средние ионные коэффициенты активности при 25° С.

Область с кривой штриховкой соответствует коэффициентам активности 52 1-1-электролитов, с вертикальной штриховкой — 53 1-2 и 2-1-электролитов [60]. Пунктирные кривые ограничивают области значений для 47 1-1-электролитов и 45 1-2- и 2-1-электролитов. Штрихпунктирная кривая — коэффициенты активности сульфатов двухвалентных металлов, сплошные — расчетные значения γ_{\pm} .

На основании большого фактического материала в физической химии обычно принимают уравнение (1.40) справедливым лишь при том условии, что ионная сила раствора при 25° С не превышает 0,1. Опубликованные в последние годы результаты экспериментальных исследований позволили авторам этих работ оценить возможность приложения теории Дебая—Гюккеля к гидротермальным растворам.

Петс и Маршалл [61] опубликовали результаты определения растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворах NaNO_3 (до 6,2 m) при температурах от 0 до 350°С, на основании которых ими были вычислены параметры в уравнении (1.43), дополненном членом $D\mu^2$. Авторы пришли к заключению, что это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные, полученные для указанных условий. К этому следует добавить, что при температурах до 300°С и ионных силах до 1,0 вклад второго ($C\mu$) и третьего ($D\mu^2$) членов в значение $\lg \gamma$, возрастающий с повышением μ , относительно мал, и в первом приближении им вообще можно пренебречь.

Маршалл и Джонс [62], определившие растворимость CaSO_4 в растворах серной кислоты (до 1,0 m) при 25—350°С, установили, что для полного описания экспериментальных данных при температурах выше 50°С достаточно однопараметрического уравнения Дебая—Гюккеля [уравнение (1.41)], тогда как при более низких температурах необходимо введение в него дополнительных параметров в том случае, если ионная сила раствора превышает 0,5.

Гезелл и Нойшютц [63], определив растворимость сульфатов никеля и кобальта в воде и растворах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температурах 160—300°С, вычислили параметры в уравнении (1.43). Авторы сделали вывод, что это уравнение выдерживается при ионных силах от 0 до 4 m и температурах до 300°С. Следует отметить, что значение коэффициента C в уравнении Гезелла и Нойшютца не меняется с температурой и равно 0,04, благодаря чему при $\mu \leq 1,0$ член $C\mu$ почти не оказывает влияния на величину $\lg \gamma$.

С. Д. Малинин [14, 64] путем обработки ранее полученных экспериментальных данных, характеризующих растворимость BaSO_4 и CaCO_3 в растворах NaCl (до 2,0 m и 1,0 m соответственно) при температурах до 300°С, показал, что эти данные хорошо описываются уравнением (1.41).

Грили с соавт. [65], определившие коэффициенты активности HCl при концентрациях до 1 m и температурах от 0 до 275°С путем измерения электродвижущих сил, пришли к заключению, что расширенная форма уравнения Дебая—Гюккеля [уравнение (1.43) при концентрациях до 0,1 m и то же уравнение, но дополненное членом $D\mu^2$ при более высоких концентрациях] также

хорошо представляет экспериментальные данные при температурах до 275°C , как и при комнатной температуре. В отличие от рассмотренных выше работ, в которых было установлено, что параметр \bar{a} если и меняется с температурой, то в относительно узких пределах, авторы нашли, что значение этого параметра возрастает от $4,3 \text{ \AA}$ при 25° до 11 \AA при 200° и до 20 \AA при 275°C . Как отмечается в работе, значения \bar{a} при повышенных температурах столь велики, что связать этот параметр с размером ионов становится затруднительным. Очевидно, что в данном случае физический смысл параметра \bar{a} окончательно теряется. Вместе с тем, с помощью той же формы уравнения были получены хорошие результаты при условии, что величина \bar{a} не меняется с температурой в интервале $125\text{--}275^{\circ}\text{C}$ и равна $4,0 \text{ \AA}$. Значения коэффициентов C и D при этом, конечно, иные, чем в первом случае; разница в величинах этих коэффициентов и компенсирует различия в величине \bar{a} .

Таким образом, опубликованные данные свидетельствуют о том, что уравнение (1.41), как и расширенные формы этого уравнения, описывают поведение электролитов в водных растворах не только при комнатной, но и при повышенных температурах, вплоть до $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$. При этом область ионных сил, в которой применимо однопараметрическое уравнение Дебая—Гюккеля, расширяется по сравнению с комнатной температурой по крайней мере до 1,0, а в ряде случаев, очевидно, до более высоких значений. Последнее обстоятельство, возможно, связано с упрощением структуры воды при повышенных температурах [62].

Вместе с тем имеющиеся данные не позволяют сделать какое-либо определенное заключение о характере температурной зависимости параметра \bar{a} (табл. 11), хотя, по-видимому, они свидетельствуют о том, что изменение \bar{a} с температурой сравнительно невелико. В случае использования уравнения (1.41), а также расширенных форм этого уравнения, в которых, однако, дополнительные члены не играют большой роли, значения \bar{a} при повышенных температурах находятся в пределах от 2 до 6 \AA . Все это относится к электролитам, валентность ионов в которых не превышает 2.

Значения параметра $\overset{\circ}{a}$, найденные путем обработки экспериментальных данных

Электролит	Уравнение	$\overset{\circ}{a}, \overset{\circ}{A}$				Литература
		25 °C	100 °C	200 °C	300 °C	
CaSO ₄	(1.41)	4,5	4,6	4,4	4,0	[62]
HSO ₄ ⁻	(1.41)	2,9	3,8	4,5	4,3	[62]
NiSO ₄ , CoSO ₄	(1.43)	3,8	3,6	3,4	3,1	[63]
Ca(OH) ₂	(1.43)	5,0	5,5	5,7	5,4	[61]
BaSO ₄	(1.41)	4,2	3,9	3,0	2,4*	[64]
CaCO ₃	(1.41)	—	4,4	3,1	2,9**	[14]
CaMoO ₄	(1.41)	—	5,5 ± ±1,0	5,5 ± ±1,0	5,5 ± ±1,0	[16]
NaCl	Уравнение (9.25) в работе [1]	3,9	4,2	3,2	4,4	[27]

*295 °C.

**275 °C.

Данные, которые приводятся в рассмотренных работах, позволяют вычислить средние ионные коэффициенты активности изученных электролитов при повышенных температурах; в некоторых случаях значения γ_{\pm} рассчитаны авторами этих работ. Чтобы закончить обзор экспериментальных исследований, так или иначе связанных с определением коэффициентов активности при повышенных температурах, отметим, что при температурах 25—200 °C и ионных силах до 1,0 на основании результатов измерения электродвижущих сил были определены значения $\gamma_{\pm \text{HBr}}$ [66]. Основываясь на экспериментально найденных значениях осмотического коэффициента, Гарднер [67] вычислил коэффициенты активности NaCl при температурах до 270 °C и ионных силах 1, 2 и 3*m*. Данные, опубликованные Маршаллом и Джонсом [62], позволяют вычислить значения функции, обозначенной авторами $\Gamma_{\text{HSO}_4^-}$ и приближенно равной $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}^*$

$$* \Gamma_{\text{HSO}_4^-} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{\gamma_{\text{HSO}_4^-}}. \text{ Принимая, что } \gamma_{\text{H}^+} \approx \gamma_{\text{HSO}_4^-}, \text{ имеем}$$

$$\Gamma_{\text{HSO}_4^-} \approx \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

при температурах до 350°C . Наконец, в работе Литцке и Стоутона [59] приводятся параметры, входящие в уравнение (1.43), дополненное членами $D\mu^2$ и $F\mu^3$, что позволяет вычислить коэффициенты активности восьми электролитов при 100°C .

В связи с тем, что экспериментальные определения коэффициентов активности при температурах, превышающих 100°C , пока очень немногочисленны, в последние годы были предприняты попытки оценить коэффициенты активности индивидуальных ионов в гидротермальных растворах расчетным путем.

Б. Н. Рыженко [55], воспользовавшись уравнением (1.40), вычислил коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов при заданных значениях \bar{a} от 2 до 5 \AA и температурах $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Установив, что изменение параметра \bar{a} в указанных пределах мало влияет на коэффициенты активности одновалентных ионов до ионной силы 0,09, а двухвалентных — до ионной силы 0,04, автор, затрудняясь в выборе величины \bar{a} , отказался от вычислений для более высоких ионных сил.

Метод расчета коэффициентов активности ионов при повышенных температурах, предложенный Хелгесоном [24, 56] и названный им дельта-приближением, сводится к определению значений γ по уравнению (1.40) с поправкой, учитывающей влияние гидратации ионов. Эта поправка равна коэффициенту активности нейтральных молекул (H_2CO_3), не взаимодействующих с водой или ионами фонового электролита.

Впоследствии Хелгесон использовал для определения коэффициентов активности уравнение (1.42) [27]. На основании опубликованных в литературе значений осмотических коэффициентов для растворов NaCl при повышенных температурах он вычислил коэффициенты активности хлористого натрия, а затем по уравнению (1.43) — значения параметра C для растворов NaCl при различных температурах. Было установлено, что этот параметр практически не зависит от концентрации NaCl . Что касается зависимости от температуры, то величина C меняется от 0,041 при 25°C до 0,015 при 270°C , проходя через максимум (примерно 0,05) в интервале $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$. Выше 250°C параметр C быстро уменьшается и при 300°C принимается равным нулю. На этом основании Хелгесон высказывает предположение, что для опи-

сания среднего ионного коэффициента активности NaCl в концентрированных растворах (1—3*m*) при температурах, близких к 300°C , достаточно уравнения (1.41).

Для вычисления коэффициентов активности индивидуальных ионов, присутствующих в небольших концентрациях в растворах NaCl , Хелгесон пользуется уравнением (1.42)*. При этом он справедливо исходит из того, что в концентрированном растворе, основным компонентом которого является хлористый натрий (аналог природных гидротермальных растворов), влияние ионов, присутствующих в концентрациях, значительно меньших, чем концентрация NaCl , на ионную силу и другие свойства раствора ничтожно и им можно пренебречь. Поэтому при вычислении коэффициентов активности второстепенных ионов были использованы значения параметра C , полученные для чистого раствора фонового электролита, т. е. NaCl .

Что касается параметра $\overset{\circ}{a}$ для ионов, находящихся в малых концентрациях, то из-за отсутствия соответствующих сведений для повышенных температур он принят независимым от температуры. При этом использованы значения $\overset{\circ}{a}$ для индивидуальных ионов при 25°C , вычисленные Кьелландом.

Автор настоящей работы, также полагая, что параметр $\overset{\circ}{a}$ остается постоянным при всех температурах, но равен для всех ионов $4,5 \text{ \AA}$ (среднее значение при 25°C), вычислил коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов при ионных силах до 1,0 и температурах до 350°C [68]. Затем из коэффициентов активности ионов были определены средние ионные коэффициенты активности 1-1, 1-2(2-1)- и 2-2-электролитов. Полученные значения были сопоставлены с коэффициентами активности, непосредственно заимствованными из опубликованных работ, рассмотренных выше, или вычисленными на основании приведенных в этих работах данных. Было сделано заключение, что расхождения между расчетными и экспериментальными значениями γ_{\pm} уменьшаются с повышением температуры. При этом, однако, не были учтены опубликованные позднее данные С. Д. Малинина и др. [14, 64] для BaSO_4 и CaCO_3 .

* В табл. 13 и 14 работы [27] приводятся стехиометрические коэффициенты активности ионов, вычисленные с учетом степени диссоциации электролитов.

Средние ионные коэффициенты активности этих электролитов, вычисленные по результатам экспериментов, расходятся с расчетными значениями γ_{\pm} для 2-2-электролитов тем больше, чем выше температура.

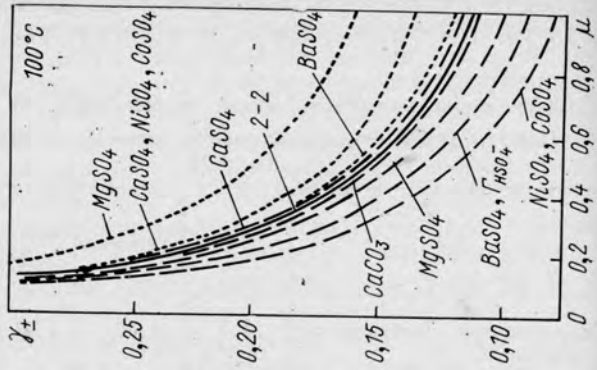
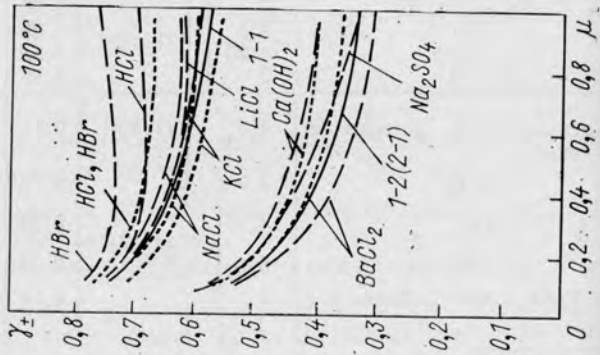
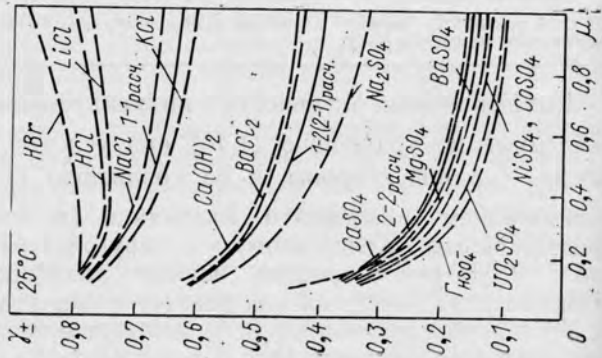
Таблица 12

Коэффициенты активности ионов, вычисленные по уравнениям (1.40) и (1.42) с использованием различных значений $\overset{\circ}{a}$ ($\mu=1,0$)

Ион	$\overset{\circ}{a}, \text{ \AA}$	Уравнение	γ		
			100°C	200°C	300°C
Одновалентные катионы и анионы K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ OH ⁻ Na ⁺ H ⁺	4,5	(1.40)	0,58	0,49	0,34
	3	} (1.42)*	0,56	0,46	0,26
	3,5		0,59	0,49	0,29
	4,25		0,63	0,54	0,33
	9		0,80	0,72	0,52
Двухвалентные катионы и анионы SO ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ Ba ²⁺ Ca ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	4,5	(1.40)	0,11	0,059	0,014
	4	} (1.42)*	0,11	0,053	0,010
	4,5		0,13	0,066	0,014
	5		0,14	0,076	0,018
	6		0,18	0,11	0,030

* Значения параметра C в уравнении (1.42): 0,046 при 100°C; 0,047 при 200°C; 0 при 300°C. Значения параметра $\overset{\circ}{a}$, использованные в уравнении (1.42), заимствованы из работы [57].

Коэффициенты активности индивидуальных ионов, найденные по уравнению (1.40) при условии, что $\overset{\circ}{a} = 4,5 \text{ \AA}$, с одной стороны, и по уравнению (1.42) с использованием значений $\overset{\circ}{a}$ Кьелланда (т. е. способом, предложенным Хелгесоном), с другой, приводятся в табл. 12. На рис. 6 средние ионные коэффициенты активности ряда электролитов, рассчитанные по уравнению (1.39) с использованием γ_1 и γ_2 , вычисленных тем и другим способом, сравниваются с величинами γ_{\pm} , выведенными непосредственно из экспериментальных данных. Сравнение показывает, что оба расчетных способа в



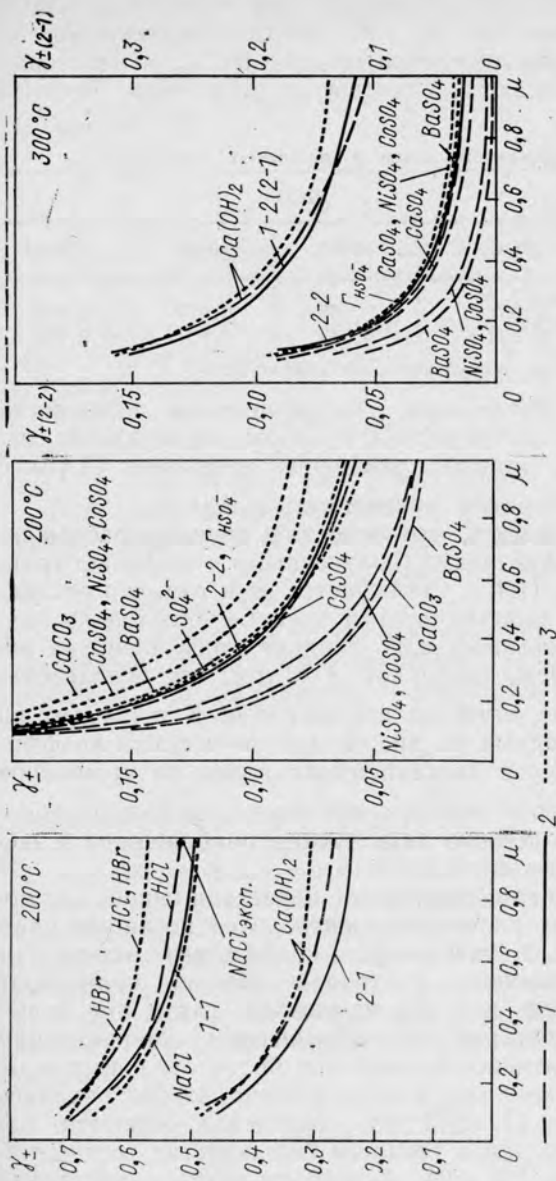


Рис. 6. Расчетные и экспериментальные значения средних ионных коэффициентов активности при различных температурах:

1 — экспериментальные значения; 2, 3 — расчетные значения [2 — по уравнению (1.41), $\alpha=4,5$; 3 — по уравнениям (1.42) (α по Кьелланду) и (1.39)].

приложении к 1-1- и 1-2-электролитам, дают вполне удовлетворительные результаты для температур 200 и 300°С и ионных сил до 1,0. Между значениями γ_{\pm} 1-1-электролитов, полученными для 100°С, в некоторых случаях наблюдаются заметные расхождения. Точность

Таблица 13

Активность воды в растворах NaCl [27]

m_{NaCl}	$a_{\text{H}_2\text{O}}$			
	25°С	100°С	200°С	270°С
1,0	0,967	0,967	0,970	0,973
2,0	0,932	0,932	0,937	0,945

* Стехиометрическая (общая) моляльная концентрация.

расчетного определения коэффициентов активности 2-2-электролитов при $\mu > 0,1$ в целом, по-видимому, несколько ниже, однако применение уравнения (1.40) с $\bar{a} = 4,5 \text{ \AA}$ дает заметно лучшие результаты.

Следует отметить, что основная причина расхождений между результатами, полученными с помощью уравнений (1.40) и (1.42), заключается не в том, что последнее содержит дополнительный член C_{μ} (поскольку значение C не превышает 0,05, влияние этого члена на величину $\lg \gamma$ очень невелико), а в том, что использовались различные значения параметра \bar{a} . Как следует из данных, показанных на рис. 6, при вычислении коэффициента активности двухвалентных ионов по уравнению (1.40) параметр \bar{a} следует принимать несколько меньшим 4,5 \AA , что должно дать лучшее приближение к экспериментальным значениям.

Коэффициентам активности недиссоциированных молекул в водных растворах электролитов посвящен один из разделов гл. 2. Активность и коэффициент активности воды в разбавленных растворах обычно принимают равными единице как при комнатной, так и при повышенных температурах. С повышением концентрации электролита активность воды все более отклоняется от единицы, однако даже в относительно концентрированных растворах (1—2*m*) эти отклонения остаются, по-видимому, в пределах точности большинства геохимических расчетов [27, 69]. Активность воды в растворах NaCl при различных температурах приведена в табл. 13.

Г Л А В А

2

РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАМИ

ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ГЕНРИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В соответствии с законом Генри парциальное давление газа и его концентрация в растворе связаны между собой соотношением

$$p = kN, \quad (2.1)$$

где N — мольная доля газа в растворе.

В области низких давлений парциальное давление можно приравнять fugитивности. В этом случае

$$f = kN. \quad (2.2)$$

В зависимости от способа выражения концентрации размерность и численное значение константы Генри (k) меняется. При выражении концентрации в моляльных единицах

$$f = km^* \quad (2.3)$$

размерность константы Генри — *атм · 1000 г/моль*.

Строго говоря, закон Генри справедлив только для бесконечно разбавленных растворов, парциальное давление газа над которыми стремится к нулю. В этих условиях коэффициент fugитивности газа очень близок к единице, а его fugитивность практически равна парциальному давлению. Значение k в уравнении (2.1) можно найти путем экстраполяции к $p=0$ коэффициента, величина которого определяется из экспериментальных данных:

$$K_p = \frac{P - P_0}{N},$$

* $k_N = k_m \cdot 55,55$, где 55,55 — число молей H_2O в 1000 г воды.

где P_0 — давление чистого насыщенного водяного пара. Разность $P - P_0$ условно принимается равной парциальному давлению газа. Как было показано С. Д. Малининым [70], изучавшим растворимость CO_2 в воде, в области сравнительно невысоких значений $P - P_0$ (менее 100 атм) разница между K_p и k для CO_2 возрастает с понижением температуры (300—100°С), однако вплоть до 100°С остается достаточно малой, чтобы ею можно было пренебречь в геохимических расчетах. Что касается расхождения между K_p и k заметно больше. Так, из экспериментальных данных, характеризующих растворимость в воде сероводорода [71] следует, что расхождения становятся значительными уже при величинах $P - P_0$, измеряемых первыми десятками атмосфер.

Пользуясь опубликованными экспериментальными данными, можно оценить те условия, в которых парциальные давления незначительно отличаются от фугитивностей. Такая оценка была выполнена путем сопоставления фугитивностей газа, вычисленных по соотношению (2.2), с парциальными давлениями. При расчете фугитивностей использовали константы Генри для предельно разбавленных растворов и экспериментально найденные концентрации газа в жидкой фазе. Парциальные давления газа (для тех же экспериментальных условий) приняли равными $P - P_0$.

Экспериментальные данные С. Д. Малинина [72] свидетельствуют о том, что при температуре 200°С фугитивности углекислого газа, равной 100 атм, соответствует парциальное давление 120 атм. Разница между парциальными давлениями и фугитивностями сернистого газа и сероводорода при $f = 20$ атм составляет соответственно 2,5 атм (180°С) и 0,5 атм (171°С). Это очень приблизительные оценки, однако, вероятно, они дают правильное представление о возможных погрешностях, обусловленных допущением $f = p$. Из общих соображений следует, что при температурах, близких к 200°С, расхождение между фугитивностью и парциальным давлением газа должно быть наименьшим. В самом деле, с понижением температуры оно несколько возрастает, что определяется, вероятно, большим отклонением состояния газа от идеального. Однако это отклонение в рассматриваемой области невысоких давлений невелико, и его можно не учитывать. С повышенным тем-

пературы поведение газа, напротив, все более приближается к идеальному. С другой стороны, при температурах, близких к критической температуре воды, становится относительно большим давление насыщенного водяного пара, которое быстро возрастает с повышением температуры (табл. 14). Если при этом парциальное

Таблица 14

Давление [2] и фугитивность [73] водяного пара на линии насыщения

$t, ^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300	350
$p, \text{ атм}$	1,0	4,7	15,3	39,2	84,8	163,2
$f, \text{ атм}$	1,0	4,5	14,0	33,5	66,1	113,8

давление газа невелико, его коэффициент фугитивности может, по-видимому, заметно отличаться от единицы, что является результатом межмолекулярного взаимодействия газа и пара. При малых фугитивностях относительные расхождения между f и p должны увеличиваться, однако оценить их величину трудно.

В настоящей работе рассматриваются системы, фугитивность углекислого газа в которых обычно не превышает 100 атм, фугитивность сероводорода в большинстве случаев меньше 1 атм (исключение составляет пример, который приводится в конце этой главы), а фугитивность других газов измеряется еще меньшими величинами. Фугитивность газов в таких системах приравнивается их парциальному давлению.

Имеющиеся в литературе сведения относительно растворимости газов в воде при повышенных температурах и давлениях, охватывают все газы, представляющие наибольший интерес для геохимии, в том числе CO_2 , H_2S , SO_2 , H_2 и O_2 . Кроме того, опубликованы данные по растворимости ряда других газов [74, 75]. Все это исключает необходимость далеко идущих экстраполяций констант равновесия, подобных сделанным в гл. 1.

Температурная зависимость константы Генри аналогична температурной зависимости констант диссоциации слабых электролитов. В большинстве случаев константа

Генри возрастает по мере повышения температуры, проходит через максимум, которому соответствует минимальная растворимость газа в воде, а затем понижается. Максимальное значение k для газов, растворимость которых изучена при температурах выше 100°C , находится в интервале $75\text{--}200^{\circ}\text{C}$. Исключение составляет

Таблица 15

Коэффициенты в уравнении (1.4) температурной зависимости константы Генри, *атм*·1000 *г/моль*

Газ	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	A	C	D	Литература
O_2	15—343	1202	9,69	0,009049	} [12]
H_2	24—343	1547	11,63	0,01140	
CO_2	0—350	1825,5	10,348	0,0093003	} [76]
H_2S	10—330	1090,7	6,23	0,005057	
SO_2	0—240	2065	9,13	0,00764	

гелий, отличающийся самой низкой растворимостью, константа Генри для которого равномерно понижается с ростом температуры.

Зависимость константы Генри от температуры по крайней мере до 300°C удовлетворительно выражается эмпирическим уравнением (1.4). И. Л. Ходаковский и др. [12], обработав критически отобранные экспериментальные данные, опубликованные в литературе, определили числовые значения коэффициентов в этом уравнении для ряда газов; некоторые из них приведены в табл. 15. Коэффициенты в уравнении температурной зависимости константы Генри для SO_2 были вычислены путем обработки экспериментальных данных по системе $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$ [76].

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Растворимость газов в растворах электролитов в большинстве случаев понижается по сравнению с растворимостью в чистой воде. Существует ряд эмпирических уравнений, описывающих это явление, называемое эффектом высаливания, из которых чаще всего используют уравнение Сеченова:

$$\lg \frac{m'_r}{m_r} = K_m m, \quad (2.4)$$

где m'_r и m_r — растворимость газа в воде и растворе электролита соответственно; K_m — коэффициент Сеченова; m — моляльная концентрация электролита. Подобное уравнение, в котором вместо моляльности подставлена ионная сила, имеет вид:

$$\lg \frac{m'_r}{m_r} = K_{\mu} \mu, \quad (2.5)$$

где K_{μ} — коэффициент высаливания.

В первом приближении можно принять (пренебрегая взаимодействием между нейтральными молекулами растворенного газа и молекулами газа и воды), что коэффициент активности газа, растворенного в чистой воде, равен единице. Поскольку при равных фугитивностях в газовой фазе активности газа, растворенного в чистой воде и растворе электролита, равны, имеем [с учетом выражения (1.38)]

$$\lg \gamma = K_{\mu} \mu, \quad (2.6)$$

где γ — коэффициент активности газа в растворе электролита.

Соотношение (2.6) можно получить из двухпараметрического уравнения Дебая — Гюккеля (уравнение (1.43)), в котором первый член равен нулю, так как для находящегося в растворе неэлектролита $z_+ = z_- = 0$.

Результаты многочисленных экспериментальных исследований, выполненных при низких температурах, свидетельствуют о том, что уравнения (2.4) — (2.6) выполняются при концентрациях электролита в растворе по крайней мере до 2,0 М [77], а в ряде случаев и до более высоких концентраций. Для повышенных температур данных значительно меньше, однако они также позволяют считать, что приведенные уравнения справедливы до указанной концентрации.

Значения коэффициента высаливания меняются в довольно широких пределах в зависимости от составов неэлектролита и находящегося в растворе электролита. По данным, характеризующим растворимость 16 неэлектролитов в растворах 1-1-электролитов (в том числе кислот и щелочей) при 15—30°С, величина K_{μ} меняется от 0,255 до —0,13 [77]. Средняя величина K_{μ} , выведенная из 151 значения K_{μ} , полученного для конкретных растворов, равна 0,074. Коэффициент высаливания для

водорода, кислорода и углекислого газа в растворах солей щелочных металлов меняется от 0,141 до 0,038 (среднее из 19 значений для указанных растворов 0,086*). Коэффициент высаливания для сероводорода, вычисленный по результатам определения растворимости H_2S в растворах 17 электролитов при $25^\circ C$ [78, 79], меняется от $-0,008$ до 0,082 (среднее значение 0,035).

Необычным поведением по сравнению с другими газами отличается двуокись серы, растворимость которой в водно-солевых растворах почти всегда возрастает по сравнению с растворимостью в чистой воде. Значения K_μ , по данным для растворов SO_2 в присутствии одного из восьми 1-1-электролитов, меняется от 0,01 до $-0,13$ (среднее $-0,051$).

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что коэффициент высаливания не зависит существенно от давления при давлениях до нескольких сот атмосфер [70]. Что касается зависимости от температуры, то, по данным Эллиса и Голдинга [80], изучавших растворимость углекислого газа в растворах $NaCl$, величина K_μ меняется от 0,094 при $50^\circ C$ до 0,166 при $300^\circ C$ и до 0,313 при $350^\circ C$ проходя через минимум приблизительно при $150^\circ C$ ($K_\mu = 0,073$). К выводу о наличии минимума на кривой температурной зависимости K_μ для растворов CO_2 в присутствии $CaCl_2$ приходит также С. Д. Малинин [64]. Вместе с тем, Брюну с соавт. [81], изучавшим растворимость кислорода и водорода в растворах электролитов при температурах до $250^\circ C$, не удалось выявить зависимость коэффициента высаливания от температуры. Последнее указывает на то, что если изменение величины K_μ и происходит, то только в пределах погрешности эксперимента.

В настоящей работе принято, что коэффициент высаливания не зависит от температуры и солевого состава раствора и равен для кислорода, водорода и углекислого газа 0,09, для сероводорода 0,07. Эти значения, по видимому, наиболее близко соответствуют средним значениям K_μ при повышенных температурах.

На рис. 7 приведены коэффициенты активности, вычисленные нами по уравнению (2.6) на основании принятых значений K_μ и коэффициенты активности угле-

* Получено без учета данных для растворов $NaOH$ и KOH , не представляющих для нас большого интереса, но характеризующихся аномально высокими значениями K_μ .

кислого газа [70, 80], водорода и кислорода [81], а также сероводорода [8], основанные на экспериментальных определениях растворимости этих газов в водно-солевых растворах. Как видно на графиках, при низ-

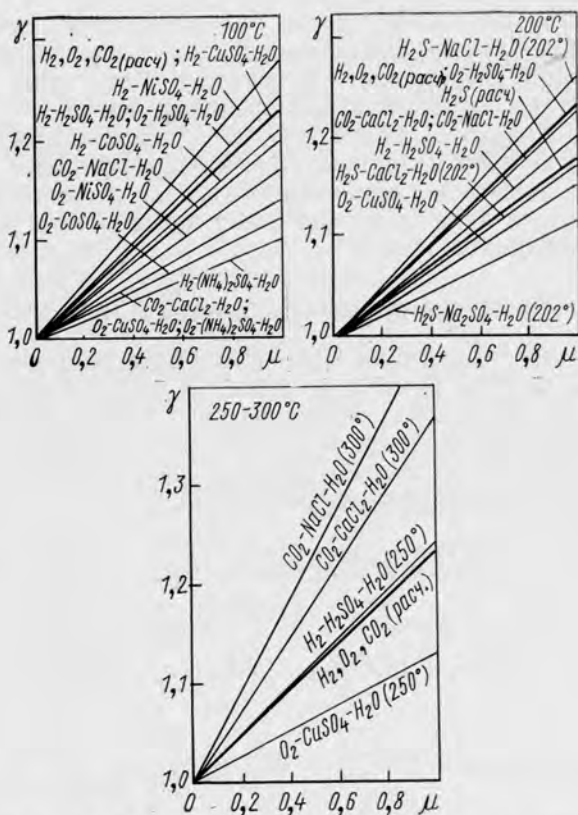


Рис. 7. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов активности газов в водных растворах электролитов.

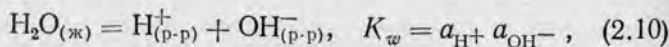
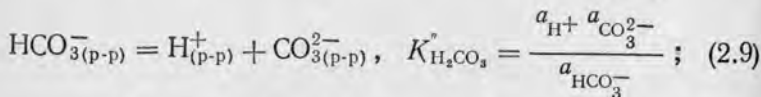
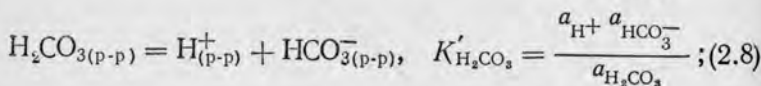
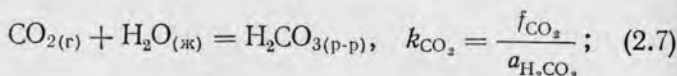
ких ионных силах коэффициенты активности можно принимать равными единице (при $\mu=0.5$ и $t=100-200^\circ C$ $\gamma \leq 1.1$). С другой стороны, даже при ионной силе, равной 1,0, расхождения между экспериментальными и расчетными значениями коэффициента активности при 100 и $200^\circ C$ настолько невелики, что можно использовать в

необходимых случаях результаты расчета. При 300°С расхождения возрастают, однако и для этой температуры лучше пользоваться расчетными значениями, чем пренебрегать коэффициентом активности, принимая его равным единице.

Данные по растворимости SO₂ в растворах электролитов при повышенных температурах, по-видимому, отсутствуют. Коэффициент активности сернистого газа при $\mu = 1,0$, соответствующий среднему значению $K_\mu = -0,05$ при 25°С, равен 0,89, т. е. довольно близок к 1,0. В дальнейшем принимается, что коэффициент высаливания для SO₂ при температурах, превышающих 100°С, равен нулю, а коэффициент активности в растворе равен единице.

РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ CO₂—H₂O И H₂S—H₂O

На примере системы CO₂—H₂O более подробно рассмотрим методы расчета равновесий в двухфазных системах, состоящих из водного раствора и газовой фазы. Равновесные активности компонентов в растворе и фугитивность углекислоты в газовой фазе в этой системе определяются следующими реакциями:



где $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ — сумма активностей CO₂ (p-p) и H₂CO₃ (p-p).

Допуская, что система открыта относительно CO₂, вычислим активности частиц в растворе при различных заданных фугитивностях CO_{2(g)}. При этом условия четыре выражения констант равновесия реакций (2.7) — (2.10) содержат пять неизвестных. Пятым уравнением, необходимым для определения последних, служит уравнение баланса.

По достижении равновесия ионы в растворе присутствуют в следующих количествах:

$$n_{\text{HCO}_3^-} = x - y; \quad n_{\text{H}^+} = x + y + z;$$

$$n_{\text{CO}_3^{2-}} = y; \quad n_{\text{OH}^-} = z,$$

где x — количества ионов HCO_3^- и H^+ , образовавшихся по реакции (2.8); y — количество ионов HCO_3^- , израсходованных в реакции (2.9), и равное количеству ионов H^+ и CO_3^{2-} , выделившихся в результате этой реакции; z — количества ионов H^+ и OH^- , выделившихся при диссоциации воды.

Путем совместного решения последних четырех уравнений получаем уравнение баланса

$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{HCO}_3^-} + 2n_{\text{CO}_3^{2-}} + n_{\text{OH}^-}. \quad (2.11)$$

Необходимо иметь в виду, что в уравнениях баланса, подобных уравнению (2.11), участвуют не концентрации компонентов, а их количества, выраженные в молях. В том случае, если все компоненты, участвующие в уравнении баланса, находятся в растворе, молярные количества равны концентрациям*, которые, в свою очередь, при достаточно малых значениях ионной силы раствора можно приравнять к активностям. Более подробно эти вопросы рассматриваются ниже.

Из выражений констант равновесия реакций (2.7) — (2.10) следует:

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}; \quad (2.12)$$

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2}}; \quad (2.13)$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2} a_{\text{H}^+}}; \quad (2.14)$$

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K''_{\text{H}_2\text{CO}_3} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}} = \frac{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} K''_{\text{H}_2\text{CO}_3} f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2} a_{\text{H}^+}^2}. \quad (2.15)$$

* Уравнение баланса при этом сохраняется неизменным при выражении концентраций как в молярной, так и в моляльной шкале [см. уравнение (1.1)].

Подставляя эти соотношения в уравнение (2.11), после небольших преобразований получаем кубическое уравнение

$$a_{\text{H}^+}^3 - \left(\frac{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2}} + K_w \right) a_{\text{H}^+} - \frac{2K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} K''_{\text{H}_2\text{CO}_3} f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2}} = 0, \quad (2.16)$$

решая которое легко найти активность водородных ионов. Подставляя полученные значения a_{H^+} в выражения (2.12)–(2.15), определяем активность остальных компонентов.

Как следует из уравнений (2.8) и (2.9), присутствие углекислоты (так же, как сероводорода) должно приводить к понижению pH водных растворов. Зависимость pH раствора от фугитивности углекислого газа в системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ (в отсутствие других компонентов) показана на рис. 8, где нанесены также значения pH нейтральной точки при различных температурах: с повышением температуры влияние углекислоты на pH раствора существенно ослабевает.

При расчете равновесий в сложных системах нередко получаются уравнения [аналогичные уравнению (2.16)] более высоких степеней, решение которых без большой затраты времени возможно лишь с применением электронно-вычислительной машины. В большинстве случаев, однако, подобные уравнения можно значительно упростить, пренебрегая активностями (концентрациями) второстепенных частиц [82]. Например, в рассмотренном случае $K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gg K''_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, благодаря чему $a_{\text{HCO}_3^-} \gg a_{\text{CO}_3^{2-}}$, а активность водородных ионов, выделившихся по реакции (2.9), несравненно меньше a_{H^+} , обусловленной реакцией (2.8). Что касается реакции (2.10), то ее вклад в суммарную активность водородных ионов становится заметным лишь при относительно низких f_{CO_2} (около 0,1 атм). Таким образом, при $f_{\text{CO}_2} \geq 0,1$ атм можно пренебречь образованием ионов H^+ по уравнениям (2.9) и (2.10). Уравнение баланса при этом предельно упрощается:

$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{HCO}_3^-}, \quad (2.17)$$

а выражение для вычисления активности водородных ионов приобретает вид:

$$a_{\text{H}^+}^2 = \frac{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2}} \quad (2.18)$$

Если расчеты относятся к растворам, ионная сила которых не настолько мала, чтобы можно было принять

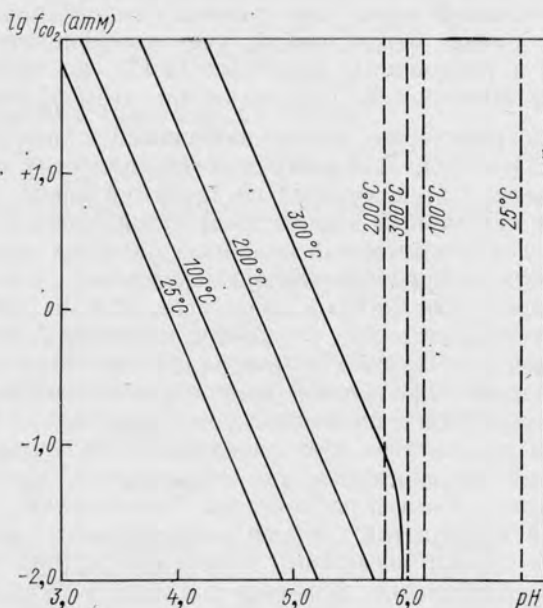


Рис. 8. Зависимость pH раствора в системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ от фугитивности CO_2 (вертикальные линии соответствуют pH нейтральной точки).

активности ионов равными концентрациям, как это было сделано в рассмотренном случае, и если вместе с тем используются термодинамические константы равновесия реакций (а не концентрационные константы, относящиеся к данной ионной силе), в уравнениях баланса необходимо учесть коэффициенты активности частиц. Перевод концентраций компонентов в системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в активности в соответствии с уравнением (1.38) дает

следующее уравнение (при выражении активностей в молярной шкале):

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{y_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{y_{\text{HCO}_3^-}} + \frac{2a_{\text{CO}_3^{2-}}}{y_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{a_{\text{OH}^-}}{y_{\text{OH}^-}}.$$

Вместе с тем, если принять, как это было сделано в гл. 1, что коэффициенты активности всех ионов, имеющих одинаковый заряд, при данных ионной силе и температуре равны между собой, учет коэффициентов активности в уравнениях, подобных (2.17), не меняет результатов вычислений, поскольку при этом $y_{\text{H}^+} = y_{\text{HCO}_3^-}$.

Рассмотрим теперь расчет равновесий в закрытой системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$, концентрации (активности) ионов и фугитивность CO_2 в которой не задаются извне, а определяются суммарным количеством углекислоты и температурой. Необходимость в подобных расчетах возникает, в частности, в процессе экспериментальных исследований, которые проводятся в замкнутом объеме при повышенных температурах, а также при изучении состава газовой-жидких включений в минералах. В обоих случаях аналитические определения концентраций компонентов обычно относятся к комнатной температуре, что требует пересчета результатов этих определений на температуру проведения эксперимента или образования включения. Результаты расчетов равновесных активностей и фугитивностей в закрытой системе представляют также интерес для оценки возможных изменений состава природных гидротермальных флюидов в процессе охлаждения.

Как уже отмечалось, при достаточном количестве углекислоты в системе $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в расчетах можно пренебречь диссоциацией воды, а также диссоциацией угольной кислоты по второй ступени. В этом случае имеем два уравнения баланса:

$$n_{\text{H}^+} = n_{\text{HCO}_3^-}, \quad (2.17)$$

$$n_{\Sigma\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2(\text{r})} + n_{\text{H}_2\text{CO}_3} + n_{\text{HCO}_3^-}, \quad (2.19)$$

где $n_{\Sigma\text{CO}_2}$ — суммарное число молей углекислоты в заданном объеме*.

* Задаваясь объемом, мы обуславливаем выражение концентраций в молярных единицах.

Соотношение между жидкой (водный раствор) и газовой фазами в замкнутом объеме меняется с изменением температуры, что может оказывать влияние на результаты расчетов. Число молей компонента в растворе определяется выражением

$$n_{i(p-p)} = C_{i(p-p)} V_{(p-p)}. \quad (2.20)$$

Определив отношение объема раствора к общему объему как степень наполнения

$$q = \frac{V_{(p-p)}}{V_{\text{общ}}} \quad (2.21)$$

и учтя это соотношение, получаем

$$n_{i(p-p)} = C_{i(p-p)} q V_{\text{общ}}. \quad (2.22)$$

Аналогично для компонента, находящегося в газовой фазе,

$$n_{j(r)} = C_{j(r)} (1 - q) V_{\text{общ}}. \quad (2.23)$$

Учтя уравнения (2.22) и (2.23) в (2.19), проведя элементарные преобразования и допустив в первом приближении, что концентрации компонентов в растворе равны их активностям, получаем уравнение

$$\frac{n_{\Sigma \text{CO}_2}}{V_{\text{общ}}} = a_{\text{H}_2\text{CO}_2} q + a_{\text{HCO}_3^-} q + C_{\text{CO}_2(r)} (1 - q), \quad (2.24)$$

левая часть которого представлена членом, не зависящим от температуры.

В уравнения (2.23) и (2.24) входит молярная концентрация газа в газовой фазе ($C_{(r)}$), а в уравнение (2.2) — фугитивность газа (в атм). Когда к данному газу без большой погрешности можно применить законы идеальных газов, имеем

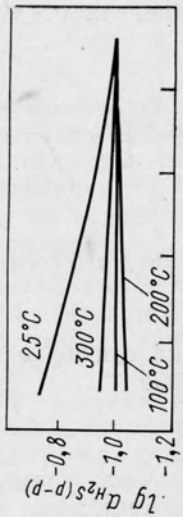
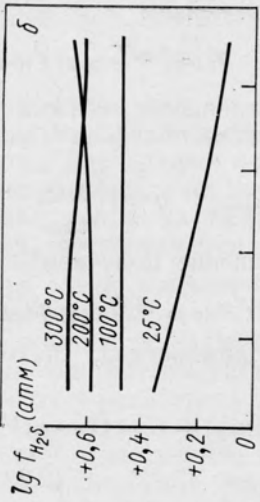
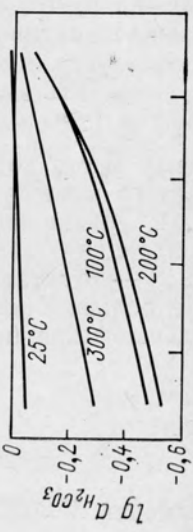
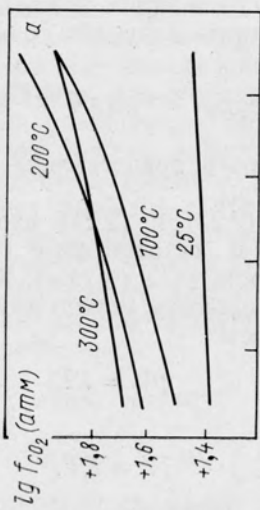
$$pV = RT$$

или

$$fV = RT.$$

Заменив $V=1/C$, поскольку V — объем, занимаемый 1 молем газа, получаем

$$f = CRT, \quad (2.25)$$



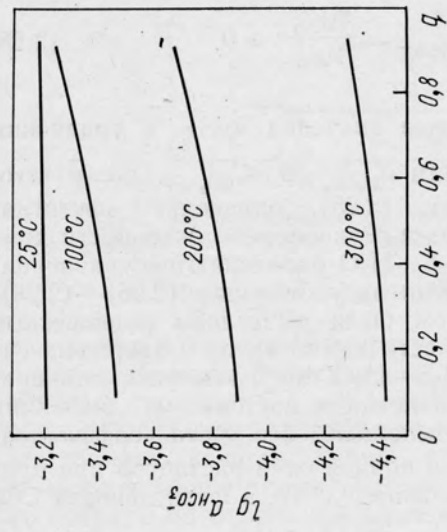
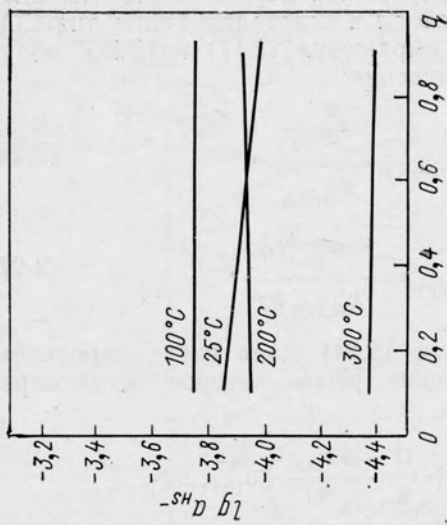


Рис. 9. Фугитивности и активности основных компонентов в системах CO_2-H_2O (a) при $n_{\Sigma CO_2} = 1,0$ и H_2S-H_2O (б) при $n_{\Sigma H_2S} = 0,1$; $V_{обм} = 1$.

где R — универсальная газовая постоянная, в данном случае выраженная в л·атм/(град·моль) и равная 0,082054.

Решая совместно выражения первой константы диссоциации угольной кислоты и константы Генри для CO_2 и учитывая при этом выражения (2.17) и (2.25), получаем следующие соотношения:

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}^2}{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3}}, \quad (2.26)$$

$$C_{\text{CO}_2(\text{r})} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}^2 k_{\text{CO}_2}}{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} RT}, \quad (2.27)$$

подстановка которых в (2.24) дает после небольших преобразований уравнение, решая которое легко определить $a_{\text{HCO}_3^-}$:

$$\left(\frac{q}{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3}} + \frac{(1-q) k_{\text{CO}_2}}{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} RT} \right) a_{\text{HCO}_3^-}^2 + qa_{\text{HCO}_3^-} - \frac{n_{\Sigma\text{CO}_2}}{V_{\text{общ}}} = 0. \quad (2.28)$$

Подставляя вычисленные значения $a_{\text{HCO}_3^-}$ в уравнения (2.26) и (2.27), находим $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ и $C_{\text{CO}_2(\text{r})}$, после чего, пользуясь выражением (2.25), определяем фугитивность CO_2 в газовой фазе. Равновесные активности компонентов в системе H_2S — H_2O определяются уравнениями, совершенно идентичными уравнениям (2.26)—(2.28).

Описанным способом были вычислены равновесные активности и фугитивности компонентов в закрытых системах CO_2 — H_2O и H_2S — H_2O при различных температурах и степенях заполнения и постоянных значениях n_{Σ} (рис. 9). Расчеты выполнены без учета коэффициентов активности, так как ионная сила растворов при принятых значениях n_{Σ} меньше 0,001*, а фугитивности CO_2

* Учет коэффициентов активности практически не меняет результатов вычислений.

и H_2S соответственно меньше 100 и 10 атм. С изменением n_{Σ} на два порядка (при $t = \text{const}$ и $q = \text{const}$) активность аниона меняется в ту же сторону на порядок, а фугитивность газа и его активность в растворе — на два порядка. Обращает на себя внимание тот факт, что

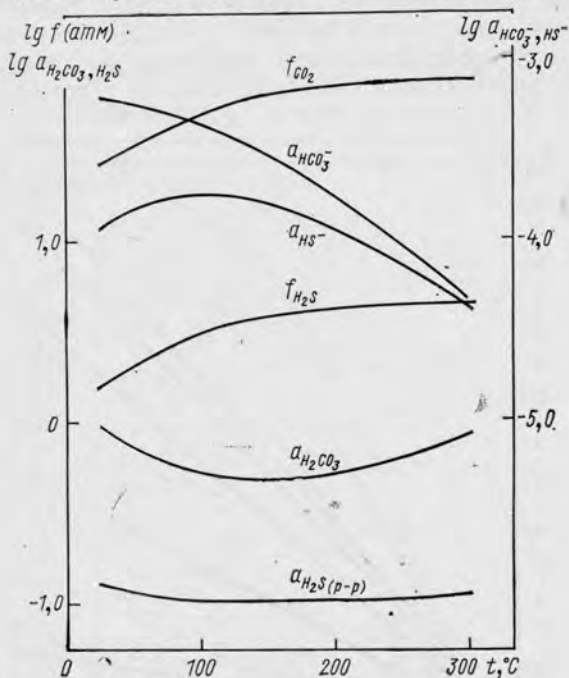


Рис. 10. Зависимость от температуры фугитивности и активности основных компонентов в системах $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($n_{\Sigma \text{CO}_2} = 1,0$) и $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ ($n_{\Sigma \text{H}_2\text{S}} = 0,1$); $q_{300^\circ} = 0,75$, $V_{\text{общ}} = 1,0$.

при одних и тех же температурах зависимость от степени наполнения фугитивностей и активностей компонентов в системах $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ выражена по-разному, что определяется разным соотношением соответствующих констант Генри и констант диссоциации. В целом влияние степени наполнения выражено довольно слабо, и во многих приближенных расчетах его можно не учитывать. На рис. 10 показано изменение в зависимости от температуры активности и фугитивности компонентов, значения которых определены по графикам

рис. 9. Было принято, что по своим физическим свойствам растворы не отличаются от чистой воды. При степени наполнения $q_{300^\circ} = 0,75$, при 25°C $q = 0,55$. Общий объем был принят равным единице.

Расчет карбонатных равновесий в более сложной системе в конкретных экспериментальных условиях описан в гл. 5 настоящей работы. Вообще случаи, когда возникает необходимость в подобных расчетах, весьма разнообразны. Здесь мы рассмотрим еще один при-

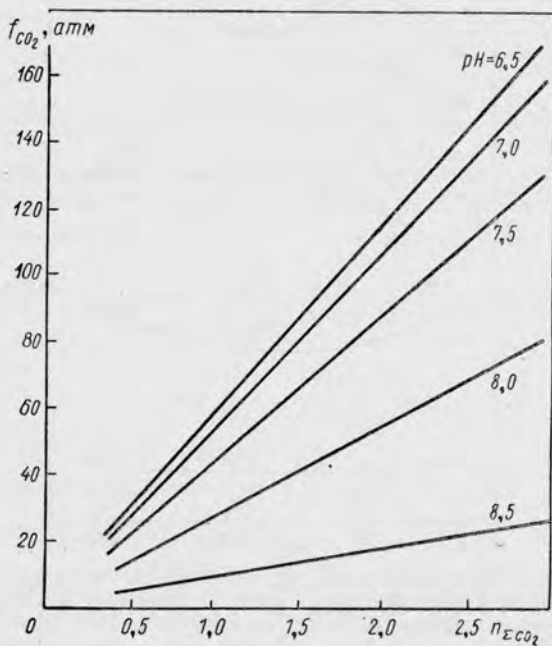


Рис. 11. Соотношение между f_{CO_2} и $n_{\Sigma\text{CO}_2}$ при различных pH и $t=200^\circ\text{C}$.

мер, иллюстрирующий соотношение между фугитивностью углекислого газа, суммарным количеством углекислоты и pH раствора. Этот пример относится к растворам, имеющим щелочную реакцию, которая обусловлена присутствием в системе посторонних компонентов.

Решая совместно уравнение (2.19), дополненное в правой части членом $n_{\text{CO}_3^{2-}}$, и выражения констант

диссоциации угольной кислоты, а также константы Генри, учитывая выражение (2.25) и принимая $V=1$, $q=0,5$, можно получить уравнение

$$2n_{\Sigma\text{CO}_2} = \frac{f_{\text{CO}_2}}{RT} + \frac{f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2}} + \frac{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2} a_{\text{H}^+}} + \frac{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} K''_{\text{H}_2\text{CO}_3} f_{\text{CO}_2}}{k_{\text{CO}_2} a_{\text{H}^+}^2},$$

которое связывает $n_{\Sigma\text{CO}_2}$, f_{CO_2} и a_{H^+} . Задаваясь двумя из этих трех переменных, легко вычислить величину

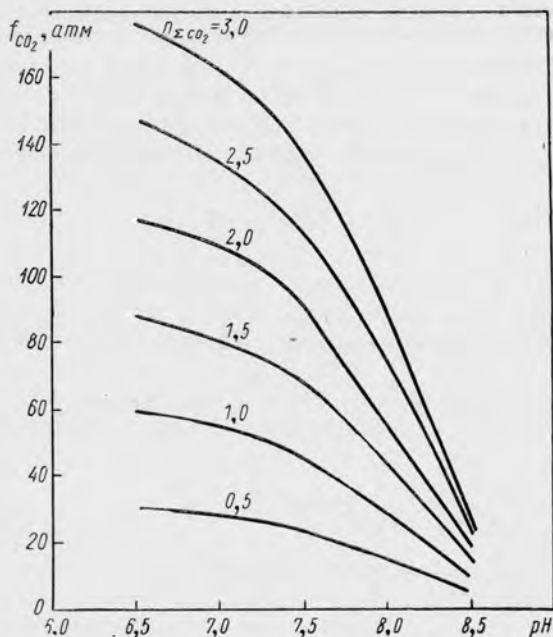


Рис. 12. Соотношение между f_{CO_2} и рН при различных $n_{\Sigma\text{CO}_2}$ и $t=200^\circ\text{C}$.

третьей. Графики, построенные по результатам подобных расчетов (рис. 11 и 12), удобно использовать для оценки, например, изменения рН слабощелочных растворов, обусловленного удалением из системы углекислого газа. Если известны первоначальные значения рН раствора и $n_{\Sigma\text{CO}_2}$ в системе, по первому графику легко найти соответствующее значение f_{CO_2} . Допуская далее,

что фугитивность CO_2 упала до нового значения, и принимая, что общее количество углекислоты в системе уменьшилось на величину, соответствующую потерявшему количеству CO_2^* , нетрудно найти $n_{\Sigma \text{CO}_2}$ после удаления части CO_2 , а затем по второму графику — новое значение рН раствора. Подобные оценки свидетельствуют о том, что улетучивание CO_2 приводит к значительному повышению рН растворов и в щелочной области.

* При условии, что в процессе улетучивания CO_2 концентрации компонентов в растворе сохранялись неизменными, а достижение нового равновесия происходило после того, как система вновь стала закрытой.

Г Л А В А

3

РАВНОВЕСИЯ

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ S—H₂O*

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ Eh , f_{O_2} (f_{H_2}) И pH

В качестве параметра, характеризующего окислительно-восстановительное состояние системы, чаще всего используют окислительно-восстановительный потенциал (Eh), величина которого определяется уравнением

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{в}}}, \quad (3.1)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея, равное 23062 кал/(в·г-эquiv); $a_{\text{ок}}$ и $a_{\text{в}}$ — активности в растворе окисленной и восстановленной форм элемента.

Величина нормального окислительно-восстановительного потенциала определяется, в свою очередь, соотношением

$$E^\circ = \frac{\Delta G^\circ_{\text{реакции}}}{nF}. \quad (3.2)$$

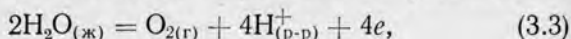
Из уравнения (3.1) следует, что окислительно-восстановительный потенциал зависит от соотношения активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм элемента в растворе. Величина Eh возрастает с повышением активности окисленной и с понижением активности восстановленной форм. Следовательно, чем меньше активность окисленной формы, тем меньше величина Eh и тем труднее восстановить ионы данного элемента.

На величину Eh влияет осаждение труднорастворимых соединений и комплексообразование в растворе, которое приводит к уменьшению активности свободных ионов, участвующих в окислительно-восстановительной

* Условное обозначение многокомпонентной системы.

реакции. Например, в результате образования комплексов окисленной формы элемента происходит понижение Eh , что препятствует его восстановлению.

Наряду с окислительно-восстановительным потенциалом, для характеристики окислительно-восстановительного состояния системы часто используют парциальное давление (фугитивность) кислорода или парциальное давление (фугитивность) водорода. Вторым параметром, которым пользуются при рассмотрении равновесий в водной среде, является рН раствора. Соотношение между активностью (фугитивностью) кислорода, кислотностью и окислительно-восстановительным потенциалом было рассмотрено с общетеоретических позиций Д. С. Коржинским [83], который показал, что из указанных трех параметров только два могут быть независимы, третий же при равновесных процессах является их функцией. Соотношение между f_{O_2} , Eh и рН в присутствии жидкой воды определяется равновесием



для которого справедливо уравнение

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln f_{O_2} \alpha_{H^+}^4. \quad (3.4)$$

Уравнение (3.4) после небольших преобразований и вычислений можно представить в таком виде:

$$Eh = E^\circ + 4,96 \cdot 10^{-5} T \lg f_{O_2} - 19,84 \cdot 10^{-5} T \cdot pH. \quad (3.5)$$

Если принять для любой температуры, как это обычно делается, $\Delta G_{O_2(r)}^\circ$ и $\Delta G_{H^+(p-p)}^\circ = 0$, для полуреакции (3.3) имеем

$$E^\circ = - \frac{2\Delta G_{H_2O(ж)}^\circ}{4 \cdot 23062}.$$

Пользуясь справочными данными [84], можно вычислить свободную энергию образования $H_2O_{(r)}$ из элементов при различных температурах, а затем, используя величины фугитивности водяного пара на линии насыщения (см. табл. 14 в гл. 2), значения $\Delta G_{H_2O(ж)}^\circ$ *:

$$\Delta G_{H_2O(ж)}^\circ = \Delta G_{H_2O(r)}^\circ + RT \ln f_{H_2O}. \quad (3.6)$$

* Величины $\Delta G_{H_2O(ж)}^\circ$ при повышенных температурах приведены в справочнике [17].

На рис. 13 показаны соотношения между Eh и $\lg f_{O_2}$ при трех температурах. Влияние рН раствора иллюстрируется тремя прямыми, соответствующими различным активностям водородных ионов при $200^\circ C$.

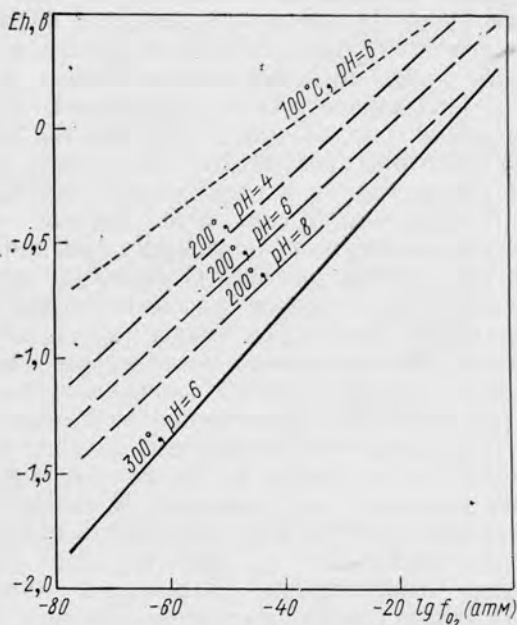
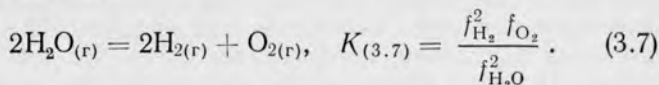


Рис. 13. Соотношение между Eh и f_{O_2} при различных температурах.

При других температурах соотношение между Eh и f_{O_2} зависит от рН почти в той же степени. Вместе с тем зависимость между Eh и f_{O_2} несколько меняется с температурой, на что указывает изменение наклона прямых на графике.

Фугитивность водорода в присутствии воды определяется реакцией



Зная константу равновесия реакции и фугитивность водяного пара на линии насыщения, нетрудно вычислить величину f_{H_2} при заданных f_{O_2} и температуре.

Таким образом, если известен окислительно-восстановительный потенциал, легко определить соответствующую фугитивность кислорода (или водорода). Кажется бы, эти параметры имеют равноценное значение и безразлично, какой из них использовать в расчетах. Однако ближайшее рассмотрение показывает, что фугитивность кислорода является более удобным параметром по сравнению с Eh , поскольку изображение данных в координатах $\lg f_{O_2} - pH$ является более наглядным. Последнее хорошо видно на рис. 14, где в координатах $Eh - pH$ и $\lg f_{O_2} - pH$ показаны результаты расчетного определения полей преобладания в растворе при $300^\circ C$ различных частиц, содержащих серу. Эти данные получены с использованием констант равновесия реакций, которые были определены для $300^\circ C$ разными способами. Более подробно этот вопрос рассматривается в последующих разделах настоящей главы; здесь же мы хотели показать, что на графике, построенном в координатах $\lg f_{O_2} - pH$, границы полей, зависящие как от f_{O_2} , так и от pH , занимают существенно различное положение, что обусловлено использованием разных исходных данных. С другой стороны, на графике в координатах $Eh - pH$ эти различия скрадываются, и создается ложное впечатление почти полного совпадения границ. В какой-то мере, заключение о преимуществе расчета и графического изображения данных в координатах $\lg f_{O_2} - pH$ можно сделать и на основании рис. 13, из которого следует, что весьма узким интервалам Eh соответствуют широкие области f_{O_2} .

КРАТКИЙ ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ S—H₂O

Геохимия серы в гидротермальном процессе представляет исключительный интерес, поскольку этот элемент входит в состав многих важнейших рудных и жильных минералов. Однако экспериментальное изучение при повышенных температурах равновесий между соединениями серы, в которых она находится в разных степенях окисления, представляет очень большие трудности. Поэтому большинство геохимических исследований равновесий в таких системах было выполнено путем термодинамических расчетов. Из экспериментальных работ наибольший интерес представляют исследо-

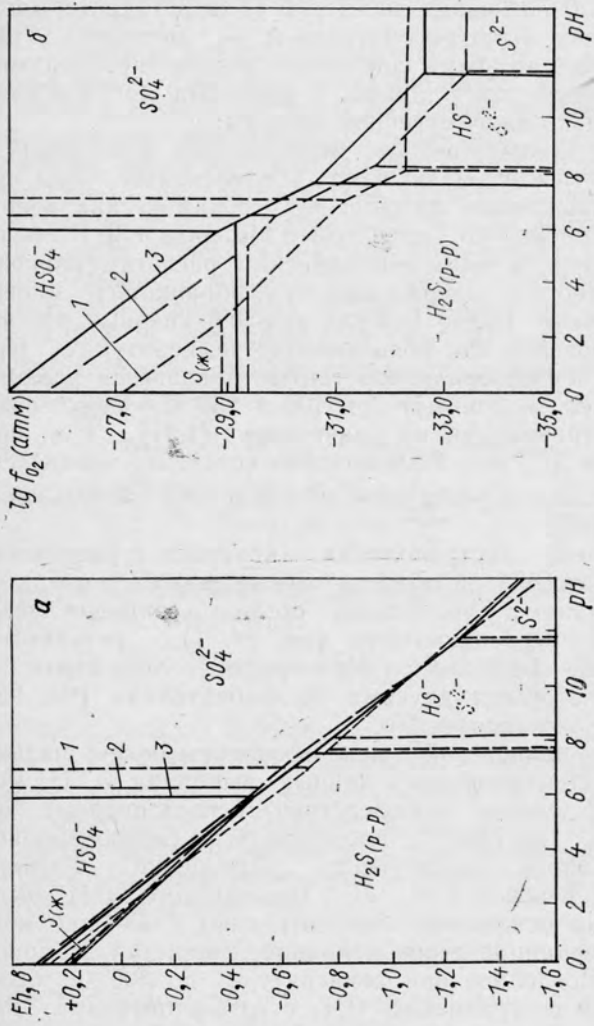


Рис. 14. Поля преобладания различных частиц серы в водном растворе в координатах Eh — pH (а) и $lg f_{O_2}$ — pH (б) при $300^\circ C$ и $\alpha_{SS} = 0,1$.
 Положение границ полей вычислено с использованием данных: 1 — [27]; 2 — [11]; 3 — [85] (см. текст).

вания Быховского [85] и Эллиса и Гигенбаха [31], результаты которых позволяют оценить константы равновесия некоторых реакций, протекающих с участием серы и ее соединений.

Более 20 лет назад поведение серы в гидротермальном процессе было рассмотрено А. Г. Бетехтиным [86, 87]. Однако в то время еще отсутствовали необходимые термодинамические данные, и проблема могла обсуждаться только с качественной стороны.

Первое количественное исследование равновесий в растворах между различными соединениями серы при 25° С, направленное на решение геохимических вопросов, было проведено Гаррелсом и Незером [88]. В последующие годы к термодинамическим расчетам равновесий в растворах, содержащих серу, обращались многие исследователи. Барнс и Куллеруд [89] впервые рассчитали равновесия при повышенных температурах. При этом они использовали константы равновесия реакций (в том числе и ионных) при 100 и 250° С, полученные путем экстраполяции по уравнению (1.21), т. е. при допущении $\Delta C_p^\circ = 0$. Большинство констант, вычисленных Барнсом и Куллерудом, впоследствии использовал Холланд [90].

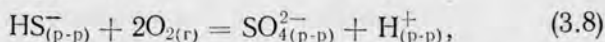
Поскольку экстраполяция констант равновесия ионных реакций в область повышенных температур по указанному уравнению обычно сопровождается большими погрешностями (см. гл. 1), результаты, полученные Барнсом и Куллерудом, Холландом, а также некоторыми другими исследователями [91, 92], требовали пересмотра.

Расчет равновесий с использованием более надежных термодинамических данных выполнил Б. Н. Рыженко [93]. Однако впоследствии использованные им значения констант диссоциации сероводородной кислоты вновь подверглись переоценке. Расчеты И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковского [11] были сделаны на основании пересмотренных значений констант диссоциации сероводородной, сернистой и серной кислот. Последние при температурах до 300° С были определены по уравнению (1.4) с коэффициентами, вычисленными по соотношениям (1.11) — (1.13). Величины \bar{C}_{p298}° авторы определили с помощью уравнения (1.27).

Наконец, в новейших расчетах Хелгесона [27], а также Бирната и Робинса [94] были использованы констан-

ты равновесия реакций, вычисленные для повышенных температур по уравнению (1.23), значение $\Delta C_p^{\circ} \left[\frac{T}{298} \right]$ в котором авторы определяли с помощью метода Крисс и Коббла (см. гл. 1).

Полученные данные большинство авторов представляли в виде диаграмм в координатах p_{O_2} — pH или Eh — pH . На эти диаграммы наносили границы, разделяющие поля преобладания различных частиц, содержащих серу, при условии, что суммарное количество серы в растворе сохраняется постоянным. Положение границы, разделяющей поля преобладания двух частиц, определяли с помощью константы равновесия реакции, в которой участвуют обе частицы. Например, для определения границы между полями ионов HS^- и SO_4^{2-} в зависимости от парциального давления кислорода и pH раствора использовали константу равновесия реакции



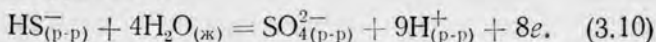
$$K_{(3.8)} = \frac{a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}}{a_{HS^-} f_{O_2}^2},$$

выражение которой после логарифмирования и замены $-\lg a_{H^+} = pH$ имеет вид:

$$\lg K_{(3.8)} = \lg a_{SO_4^{2-}} - \lg a_{HS^-} - 2 \lg f_{O_2} - pH. \quad (3.9)$$

Принимая, что на границе, разделяющей поля ионов SO_4^{2-} и HS^- , их активности равны, и подставляя в последнее уравнение численное значение $\lg K$ для данной температуры, вычисляли $\lg f_{O_2}$ при заданном pH .

Положение этой же границы в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала, определяется полуреакцией



Соответствующий окислительно-восстановительный потенциал выражается уравнением

$$Eh = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^9}{a_{HS^-}}, \quad (3.11)$$

из которого следует:

$$Eh = E^\circ + \frac{2,303RT}{nF} (\lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - \lg a_{\text{HS}^-} - 9\text{pH}).$$

После определения величины E° для заданной температуры по уравнению (3.2), принимая $a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\text{HS}^-}$ и задаваясь рН, можно вычислить значения Eh , соответствующие границе между полями преобладания ионов SO_4^{2-} и HS^- .

Активность какой-либо частицы за пределами поля ее преобладания можно показать в виде изолиний, соответствующих определенным постоянным активностям данной частицы. Таким путем изображали активности ионов Гаррелс и Незер, а фугитивность газов, содержащих серу, — Барнс и Куллеруд.

В отличие от большинства других исследователей Холланд построил все свои диаграммы в координатах $\lg f_{\text{S}_2} - \lg f_{\text{O}_2}$. Рассчитанные фугитивности газов в газовой фазе и активности в растворе ионов он изобразил в виде изолиний. Каждая диаграмма Холланда построена для определенных значений рН раствора и температуры.

Следует, наконец, отметить, что Б. Н. Рыженко рассчитал для различных температур отношение сульфатной серы к сульфидной как функцию парциального давления водорода.

В основе расчетов, выполненных во всех рассмотренных выше работах, лежат классические термодинамические методы. Их применение позволяет найти равновесные активности и фугитивности компонентов при определенных условиях, но не дает ответа на вопрос о времени, необходимом для достижения равновесия в системе. Скорость химических реакций уменьшается с понижением температуры, и уже в относительно низкотемпературной области некоторые реакции протекают крайне медленно, что обуславливает возможность длительного существования метастабильных соединений. Особенно яркие примеры этому можно найти среди твердых фаз, метастабильные формы которых могут существовать в течение геологических периодов времени (см. гл. 4). Однако и скорость некоторых ионно-молекулярных реакций в водных растворах может быть, по-видимому, чрезвычайно малой. Так,

если сероводород в растворе легко окисляется уже при комнатной температуре, восстановить сульфат-ион путем действия восстановителей, существование которых возможно в природе, при низких температурах практически невозможно; необходимым условием для этого считается присутствие сульфатредуцирующих бактерий. В связи с этим среди геохимиков укоренилось представление о необратимости ряда реакций в системе $S-H_2O$ и прежде всего реакции окисления до сульфат-иона. Это мнение распространяется и на повышенные температуры. Вместе с тем имеющиеся экспериментальные данные показывают, что в гидротермальных условиях реакции в системе $S-H_2O$ протекают с такой скоростью, которая позволяет считать их обратимыми.

Так, экспериментальным путем установлено, что взаимодействие сернистого газа с водой при температуре около $150^\circ C$ приводит к образованию элементарной серы и серной кислоты [95]. В работе указывается, что обратимость этой реакции легко доказать путем нагревания серы и раствора H_2SO_4 . Быховский [85] приводит количественные данные, свидетельствующие о том, что реакции взаимодействия элементарной серы с серной кислотой и водой [см. реакции (3.23) и (3.24)] являются обратимыми при $250^\circ C$. В результате нагревания в кварцевой ампуле при этой температуре сероводорода и серной кислоты в течение 10 дней произошло практически полное взаимодействие этих соединений с образованием элементарной серы и SO_2 . Отмечается, что в том случае, если перед началом опыта в ампуле находятся элементарная сера и раствор H_2SO_4 (1 или 2 M), для достижения равновесия в системе при $312^\circ C$ требуется около 7 дней.

Нами был проведен ряд экспериментов, в которых элементарную серу и воду нагревали в течение 4—21 ч при $200^\circ C$ в кварцевых ампулах с последующим быстрым охлаждением в холодной воде. Прозрачные в момент извлечения из печи растворы мгновенно мутнели при погружении ампул в воду вследствие образования коллоидальной суспензии элементарной серы. Последнее показывает, что в результате уже непродолжительного нагревания при указанной температуре в растворе образуются окисленная и восстановленная формы серы, которые частично взаимодействуют в процессе

закалки*. Качественный анализ растворов после охлаждения и вскрытия ампул показал присутствие в них заметных количеств сульфидной и сульфатной серы. Образование H_2S , кроме того, отчетливо фиксировалось по запаху.

Результаты экспериментального исследования равновесий в системе, содержащих уран и серу, также указывают на обратимость протекающих в них реакций. Прямые доказательства этому для $360^\circ C$ были получены при изучении восстановления шестивалентного урана в растворах UO_2SO_4 элементарной серой [96]**, а для $250-360^\circ C$ при изучении восстановления U^{VI} в тех же растворах сульфидом свинца [97]. В последнем случае образование серы происходило в процессе опытов; равновесие в системе определялось при этом теми же реакциями, что и в экспериментах: $UO_2SO_4 + S + H_2O$. Достижение равновесия в системах, содержащих уран и серу, в том числе и при столь низких температурах, как $100-200^\circ C$, подтверждается и другими экспериментальными данными [98], а также результатами их обработки (см. гл. 5). Следует подчеркнуть, что суммарное равновесие в этих системах определяется не только окислительно-восстановительной реакцией, протекающей с участием урана, но и отмечавшимися выше реакциями (детально рассмотренными в следующем разделе), в которых участвуют только сера и ее соединения.

Рассмотренные экспериментальные данные дают основание считать реакции, протекающие в системе $S-H_2O$ при температурах по крайней мере выше $150^\circ C$, обратимыми***. Последнее определяет практическое значение термодинамических расчетов равновесий в этой системе при повышенных температурах. Вместе с тем подобные расчеты для нормальной или близких к ней

* В противоречии с этими наблюдениями находятся данные Эллеса и Гигенбаха [31], изучавших продукты реакции серы с водой. Эти исследователи отмечают, что недельная выдержка при $200^\circ C$ после нагревания при $350^\circ C$ не приводит к изменению концентраций компонентов, характерных для $350^\circ C$.

** См. также гл. 5.

*** Недавно на основании результатов опытов по восстановлению сульфат-иона в растворах $ZnSO_4$ газообразным водородом было сделано заключение о возможности возникновения сероводородной среды за счет сульфатов лишь при температурах выше $250^\circ C$ [99]. Очевидно что этот вывод справедлив только для указанных конкретных условий.

температур в значительной мере лишены смысла из-за слишком малой скорости некоторых реакций в этих условиях.

В ряде работ было показано, что из большого числа соединений серы, существование которых возможно в водных растворах, лишь очень немногие могут находиться в равновесных условиях в значительных концентрациях. Гаррелс и Незер выполнили свои расчеты с учетом 19 видов частиц (молекул и ионов) и нашли, что при 25° С только ионы HSO_4^- и SO_4^{2-} , элементарная сера, а также сероводород и продукты его диссоциации могут иметь геохимическое значение. Аналогичный вывод был сделан Барнсом и Куллерудом. На основании оценок, выполненных для повышенных температур, И. Б. Дьячкова и И. Л. Ходаковский пришли к заключению, что в этих условиях концентрации сульфитной и тиосульфатной серы значительно ниже концентраций сульфидной и сульфатной ее форм. Эллис и Гигенбах ссылаются на японских исследователей, которые экспериментальным путем изучали взаимодействие серы с водой при 200—300° С и после закалки обнаружили в ампулах только сероводород и серную кислоту. Однако, как будет показано в дальнейшем, при температурах выше 250° С важное значение в системе $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ приобретают сернистый газ и сернистая кислота.

Некоторые соединения серы, в которые она входит в промежуточных степенях окисления, при низких температурах могут, по-видимому, находиться в растворе в заметных концентрациях в метастабильном состоянии. Однако с повышением температуры условия для существования метастабильных форм ухудшаются, и маловероятно, что они могут иметь какое-то значение при температурах, заметно превышающих 100° С. Это относится даже к тиосульфат-иону, более устойчивому по сравнению с большинством других «второстепенных» ионов, которому приписывалась важная роль в процессах гидротермального рудообразования [100]. Было показано, что совокупность всех экспериментальных и расчетных данных, относящихся как к неравновесным, так и к равновесным условиям, свидетельствует о том, что тиосульфат-ион не может иметь существенного значения при повышенных температурах [101, 102].

Что касается газов, содержащих серу, то в геохимических расчетах, безусловно, можно не учитывать обра-

зования в газовой фазе SO_3 и H_2SO_4 . Парциальные давления этих газов возрастают с повышением температуры и уменьшаются с понижением концентрации серной кислоты в водном растворе. При 300°C парциальное давление $\text{SO}_{3(\text{r})}$ и $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{r})}$ даже над 10%-ым раствором H_2SO_4 составляет всего примерно 10^{-8} и 10^{-5} атм соответственно [103].

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ

Характерной особенностью элементарной серы является ее существование в разных формах, которые различаются прежде всего числом атомов в молекуле серы. Состав газовой фазы, равновесной с жидкой серой, определяется присутствием в ней главным образом молекул S_2 , S_4 , S_6 и S_8 , соотношение между которыми меняется с температурой. При 400°C в насыщенном паре серы преобладают молекулы S_8 , тогда как парциальное давление S_2 очень невелико [104]. Тем не менее в геохимических расчетах давление (фугитивность) паров серы удобно выражать через парциальное давление двухатомной серы. Дело в том, что в ненасыщенной области, т. е. при малых давлениях паров серы, которые ниже равновесных с жидкой серой, относительное значение молекул S_2 возрастает. При этом общее давление серы можно принять равным парциальному давлению двухатомной серы. Это справедливо, в частности, для тех случаев, когда рассматриваются давления диссоциации сульфидов. Соотношения между p_{S_2} и $p_{\text{S}_{\text{общ}}}$ (рис. 15) при разных температурах и давлениях были вычислены Барнсом и Квллерудом [89].

Необходимая для последующих расчетов константа равновесия реакции

$$2\text{S}_{(\text{ж})} = \text{S}_{2(\text{r})}, \quad K_{(3.12)} = f_{\text{S}_2} \quad (3.12)$$

была вычислена путем комбинации констант равновесия реакций [73]

$$8\text{S}_{(\text{ж})} = \text{S}_{8(\text{r})}, \quad K_{(3.13)} = f_{\text{S}_8}; \quad (3.13)$$

$$4\text{S}_{2(\text{r})} = \text{S}_{8(\text{r})}, \quad K_{(3.14)} = \frac{f_{\text{S}_8}}{f_{\text{S}_2}^4}; \quad (3.14)$$

$$K_{(3.12)} = \frac{K_{(3.13)}}{K_{(3.14)}} = \frac{f_{\text{S}_8}^{1/4}}{f_{\text{S}_8}^{1/4}/f_{\text{S}_2}} = f_{\text{S}_2}.$$

Константу равновесия реакции (3.13) рассчитали по термодинамическим данным для S_8 [105]. Из этой же работы заимствовали величины $K_{(3.14)}$. Полученные значения $K_{(3.12)}$ (см. табл. 16), фактически соответствующие равновесному давлению паров двухатомной серы над жидкой

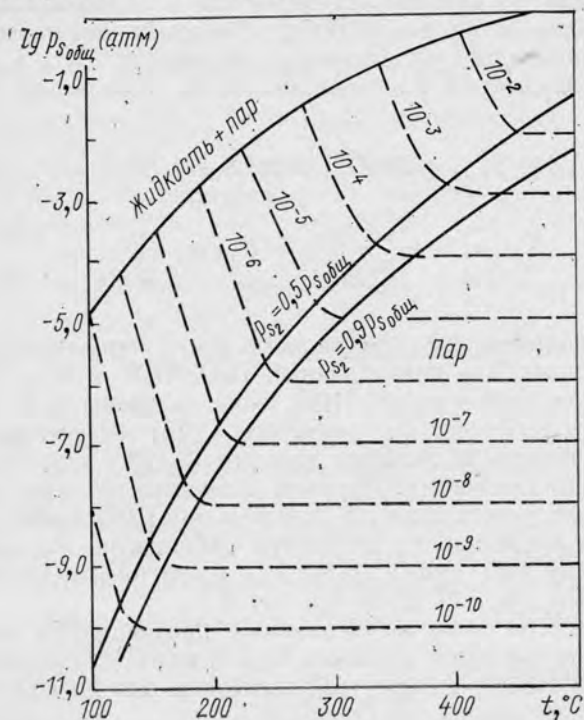
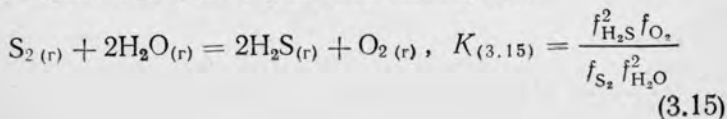


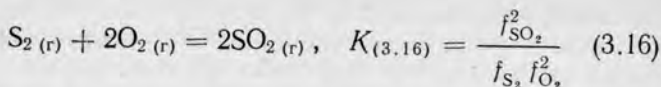
Рис. 15. Изолинии p_{S_2} в ненасыщенной области [89]. Молекула S_2 преобладает ниже кривой $p_{S_2} = 0,5 p_{S_{общ}}$.

серой, почти не отличаются от величин, вычисленных на основе экспериментальных данных [104]. Расхождения не превышают 0,2 lg K.

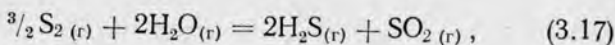
Значения констант равновесия реакций, протекающих в газовой фазе с участием кислорода,



и



вычислили по данным, приведенным в справочнике [84] и основанным на результатах спектроскопического исследования одноатомных газов. Величины $K_{(3.15)}$ и $K_{(3.16)}$ использовали для расчета константы равновесия реакции

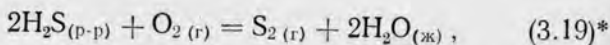


$$K_{(3.17)} = \frac{f_{H_2S}^2 f_{SO_2}}{f_{S_2}^{3/2} f_{H_2O}^2} = K_{(3.15)} K_{(3.16)}^{1/2}.$$

При использовании для расчета $K_{(3.17)}$ термодинамических данных для газообразных H_2O , H_2S и SO_2 , которые приводятся в работе [106], были получены те же значения $K_{(3.17)}$. Расчет по уравнению (1.15) изменения свободной энергии в процессе реакции (3.17) с использованием уравнений температурной зависимости теплоемкостей газов, участвующих в этой реакции [107], также дает почти те же величины константы равновесия. Расхождение между значениями $\lg K_{(3.17)}$, вычисленными разными способами для $300^\circ C$, составляет 0,1.

Константы равновесия реакций, протекающих между элементарной серой ($S_{2(r)}$ или $S_{(ж)}$) и водой с образованием ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} , рассчитывали для повышенных температур многие исследователи. Из опубликованных данных в настоящее время представляют интерес результаты, полученные Хелгесоном [27] и И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковским [11].

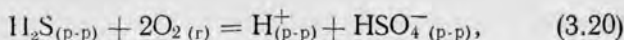
Хелгесон приводит значения констант равновесия реакций



$$K_{(3.19)} = \frac{f_{S_2}}{a_{H_2S}^2 f_{O_2}}$$

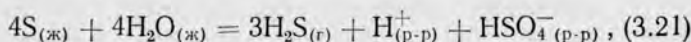
* Реакцию (3.18) см. в табл. 16.

и



$$K_{(3.20)} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}} f_{\text{O}_2}^2},$$

которые были им определены для температур до 300° С с использованием $\Delta C_p^{\circ} \int_{298}^T$ реакций, рассчитанных с помощью метода Крисс и Коббла. Пользуясь величинами $K_{(3.19)}$ и $K_{(3.20)}$ из работы [27], мы вычислили константу равновесия реакции



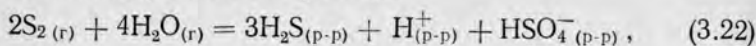
$$K_{(3.21)} = a_{\text{H}^+} a_{\text{HSO}_4^-} f_{\text{H}_2\text{S}}^3 = \frac{K_{(3.20)} K_{(3.12)}^2 k_{\text{H}_2\text{S}}^3}{K_{(3.19)}^2}.$$

В работе [11] приведены значения \bar{C}_{p298}° ионов и молекул, содержащих серу, найденные главным образом с помощью уравнения (1.27). Допуская, что теплоемкость растворенных в воде веществ изменяется пропорционально температуре, т. е. определяется выражением (1.28), авторы на основании полученных ими величин \bar{C}_{p298}° нашли значения коэффициента β в этом уравнении для различных частиц.

Используя уравнение (1.28) с коэффициентами, вычисленными И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковским, а также уравнения температурной зависимости теплоемкостей $\text{O}_{2(г)}$, $\text{H}_{2(г)}$ и $\text{S}_{\text{тв.ромб}}$ с коэффициентами, заимствованными из справочника [46], мы определили коэффициенты в уравнениях температурной зависимости ΔC_p° реакций образования $\text{HSO}_4^-(p-p)$ и $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$ из элементов. Рассчитав также ΔC_p° реакции образования $\text{S}_{2(г)}$, по уравнению (1.15) вычислили свободную энергию образования всех этих частиц при различных температурах*. На основании данных, приведенных в справочнике [84], определили ΔG_T° образования $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Наконец,

* Полученные нами значения полностью согласуются с величинами ΔG_T° , которые для 150 и 300° С приводятся в работе [11].

используя полученные результаты, вычислили ΔG_T° и константу равновесия реакции



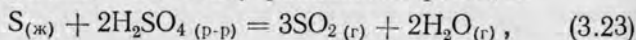
$$K_{(3.22)} = \frac{a_{H^+} a_{HSO_4^-} a_{H_2S}^3}{f_{S_2}^2 f_{H_2O}^4}$$

при различных температурах. Затем для сравнения с величинами, полученными на основании данных Хелгесона, рассчитали константу равновесия реакции (3.21):

$$K_{(3.21)} = K_{(3.22)} K_{(3.12)}^2 k_{H_2S}^3 f_{H_2O}^4.$$

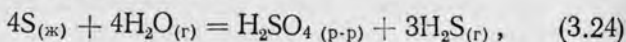
На основании экспериментальных данных концентрационная константа равновесия реакции, протекающей между серой и водой с образованием сероводорода и серной кислоты, в интервале 150—300° С недавно была определена Эллисом и Гигенбахом [31]. Используя результаты, полученные этими исследователями для давления насыщенного водяного пара и приведенные ими в виде графика температурной зависимости, мы вычислили величины термодинамической константы равновесия реакции (3.21). Коэффициенты активности одновалентных ионов рассчитали при этом по уравнению (1.40), приняв $\bar{a} = 4,5 \text{ \AA}$.

Наконец, значения $K_{(3.21)}$ были найдены [73] по результатам старой, но очень обстоятельной экспериментальной работы Быховского [85], который в интервале 264—325° С определил константу равновесия реакции



$$K'_{(3.23)} = \frac{f_{SO_2}^3 f_{H_2O}^2}{N_{H_2SO_4}^2}.$$

После перевода $K_{(3.23)}$ в моляльную шкалу, путем комбинации $K_{(3.12)}$, $K_{(3.17)}$ и $K_{(3.23)}$ мы вычислили константу равновесия реакции



$$K_{(3.24)} = \frac{a_{H_2SO_4} f_{H_2S}^3}{f_{H_2O}^4} = \frac{K_{(3.12)}^{9/4} K_{(3.17)}^{3/2}}{K_{(3.23)}^{1/2}}.$$

Затем, используя $K_{(3,24)}$, способом, который описан в следующем разделе, рассчитали равновесные активности ионов и молекул, содержащих серу, в системе $S_{(ж)}-H_2O$ при разных температурах (см. рис. 17). В частности, вычислили активности в растворе недиссоциированного H_2S и ионов HSO_4^- и H^+ , а также концентрацию и фугитивность сероводорода в газовой фазе. Подставляя полученные значения в выражение константы равновесия реакции (3.21), нашли величины $K_{(3,21)}$ при разных температурах.

Таким образом, четырьмя независимыми способами были получены четыре серии значений $K_{(3,21)}$, между которыми наблюдаются значительные расхождения (рис. 16). Несмотря на то, что сейчас невозможно их исчерпывающе объяснить, имеются основания для выбора наиболее надежных значений. Прежде всего очевидно, что точность величин, получаемых расчетным путем на основании данных для комнатной температуры, в общем тем выше, чем ниже температура. В связи с этим обращает на себя внимание хорошая сходимость результатов, полученных для температур до $200^\circ C$ на основе данных Хелгесона (кривая 1) и И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковского (кривая 2). Выше $200^\circ C$ эти кривые резко расходятся. Как отмечалось в гл. 1, для температур $200-300^\circ C$ способ экстраполяции, предложенный И. Л. Ходаковским, несомненно, дает более надежные результаты, чем способ, которым пользовался Хелгесон. С другой стороны, при $250-300^\circ C$ наблюдается сближение расчетной кривой 2 и экспериментальной кривой 3. Данные Быховского были получены в интервале $264-325^\circ C$, вследствие чего именно при этих температурах кривая 3 является наиболее надежной. Однако даже здесь значения $K_{(3,21)}$, вычисленные по данным Быховского, могут содержать заметные погрешности, связанные со сложностью как самих экспериментов, так и последующей обработки их результатов.

Экспериментальные значения $K_{(3,21)}$ при температурах, близких к $300^\circ C$, найденные по данным Эллиса и Гигенбаха, кажутся ошибочными, поскольку они получены без учета образования сернистой кислоты, имеющей при этих температурах существенное значение. Относительно больших расхождений между расчетными и экспериментальными кривыми в низкотемпературной области можно лишь высказать некоторые предположе-

ния. Возможно, они связаны с тем, что в опытах Эллиса и Гигенбаха при низких температурах не достигалось равновесие. Что касается кривой 3, то для температур ниже 264°C она основана на экстраполяции,

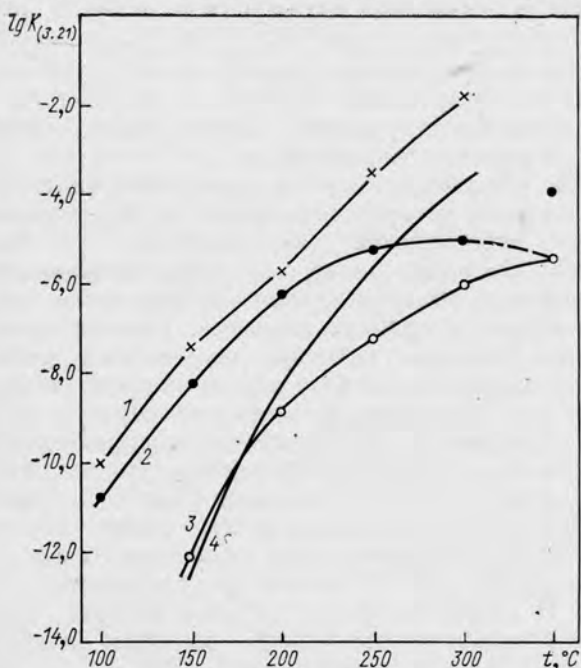


Рис. 16. Зависимость константы равновесия реакции (3.21) от температуры. Значения $K_{(3.21)}$ вычислены с использованием данных:

1 — [27]; 2 — [11]; 3 — [85]; 4 — [31].

вопрос о правомерности которой остается открытым. Почти полное совпадение кривых 3 и 4 при $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ вероятнее всего является случайным.

Учтя все перечисленные соображения, можно сделать заключение, что в области температур $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$ действительным значениям $K_{(3.21)}$ в целом ближе всего соответствуют величины этой константы, вычисленные с использованием данных И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковского (кривая 2). При этом температурная зависимость $\lg K_{(3.21)}$ выражается уравнением

$$\lg K_{(3.21)} = -18,72 + 9,55 \cdot 10^{-2} t - 1,657 \cdot 10^{-4} \cdot t^2, \quad (3.25)$$

Термодинамические константы равновесия реакций, протекающих с участием элементарной серы

Реакция	Выражение константы равновесия	lg K					
		100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
$2S_{(ж)} = S_2(r) \quad (3.12)$	$K_{(3.12)} = f_{S_2}$	-9,54*	-7,54	-5,94	-4,71	-3,70	-2,85
$S_2(r) + 2H_2O(r) =$ $= 2H_2S(r) + O_2(r) \quad (3.15)$	$K_{(3.15)} = \frac{f_{H_2S}^2 f_{O_2}}{f_{S_2} f_{H_2O}^2}$	-43,8	-38,4	-34,3	-30,9	-28,2	-25,8
$S_2(r) + 2O_2(r) = 2SO_2(r) \quad (3.16)$	$K_{(3.16)} = \frac{f_{SO_2}^2}{f_{S_2} f_{O_2}^2}$	+93,8	+81,6	+72,2	+64,4	+58,5	+53,1
$\frac{3}{2}S_2(r) + 2H_2O(r) =$ $= 2H_2S(r) + SO_2(r) \quad (3.17)$	$K_{(3.17)} = \frac{f_{H_2S}^2 f_{SO_2}}{f_{S_2}^{3/2} f_{H_2O}^2} = K_{(3.15)} K_{(3.16)}^{1/2}$	+3,1	+2,4	+1,8	+1,3	+1,0	+0,7

Продолжение табл. 16

Реакция	Выражение константы равновесия	lg K					
		100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
$3S_{(ж)} + 2H_2O_{(г)} =$ $= 2H_2S_{(г)} + SO_2_{(г)} \quad (3.18)$	$K_{(3.18)} = \frac{f_{SO_2} f_{H_2S}^2}{f_{H_2O}^2} = K_{(3.12)}^3 K_{(3.17)}$	-11,2*	-8,9	-7,1	-5,7	-4,5	-3,6
$4S_{(ж)} + 4H_2O_{(ж)} =$ $= 3H_2S_{(г)} + H_{(p-p)}^+ +$ $+ HSO_4^-(p-p) \quad (3.21)$	$K_{(3.21)}^{***} = a_{H^+} a_{HSO_4^-} f_{H_2S}^3$	-10,8*	-8,1	-6,2	-5,2	-5,0	-5,6
$S_2_{(г)} + 2H_2O_{(ж)} +$ $+ 3O_2_{(г)} = 4H_{(p-p)}^+ +$ $+ 2SO_4^{2-}(p-p) \quad (3.26)$	$K_{(3.26)} = \frac{a_{H^+}^4 a_{SO_4^{2-}}}{f_{S_2} f_{O_2}^3} =$ $= \frac{K_{(3.21)}^2 (K_{H_2SO_4}^*)^2}{K_{(3.15)}^3 f_{S_2}^4 f_{H_2O}^6}$	+141,9	+117,7	+98,5	+81,5	+66,6	+51,8

* Соответствует равновесию с твердой серой.

** Значения lg K_(3.21) вычислены по уравнению (3.25); K_(3.21) и K_(3.26) выражены в моляльной шкале

коэффициенты в котором были рассчитаны нами способом наименьших квадратов. Расхождения между значениями $K_{(3.21)}$, нанесенными на график рис. 16 и вычисленными по этому уравнению, не превышают 0,05 логарифмической единицы.

Значения $\lg K_{(3.21)}$ при 350°C , рассчитанные по уравнению (3.25), с одной стороны, и с использованием $K_{(3.24)}$, с другой, хорошо согласуются между собой ($-5,60$ и $-5,40$ соответственно). По-видимому, уравнение (3.25) можно считать справедливым вплоть до критической температуры воды. Следует отметить, что при вычислении $\lg K_{(3.21)}$ для 350°C непосредственно на основании данных И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковского получается существенно иная величина ($\lg K = -3,9$).

Значения констант равновесия, наиболее важных из рассмотренных в настоящем разделе реакций, приведены в табл. 16.

РАВНОВЕСИЯ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ $S_{(ж)}-H_2O$

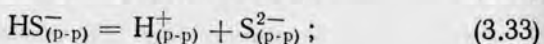
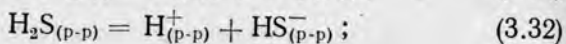
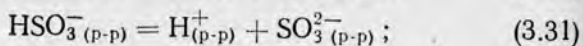
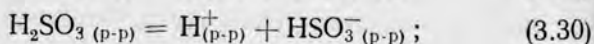
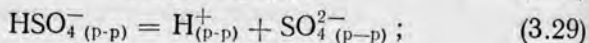
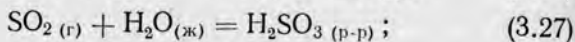
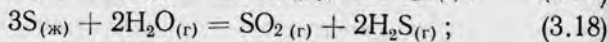
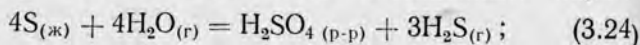
Ранее были опубликованы [73] результаты расчета равновесных активностей основных компонентов в закрытой системе $S-H_2O$, в которой рН раствора и фугитивность кислорода так же, как активности и фугитивности остальных компонентов, не задаются извне, а определяются составом исходной смеси (твердая или жидкая * элементарная сера и вода). Метод расчета и его результаты представляют интерес, прежде всего, в связи с обработкой и интерпретацией результатов экспериментов, выполненных с участием элементарной серы.

Как показали предварительные оценки, в закрытой системе $S_{(ж)}-H_2O$ при температурах выше $200-250^\circ\text{C}$ в значительных количествах присутствуют сернистый газ и сернистая кислота. Поэтому при расчете равновесных активностей мы учли реакции, протекающие с участием этих соединений, а также соединений сульфидной и сульфатной форм серы. Другие формы серы не учитывались.

В том случае, если в расчетах использовать константу равновесия реакции (3.24), в выражение которой входит суммарная активность серной кислоты, равнове-

* Температура плавления серы 119°C .

ние в системе $S_{(ж)}-H_2O$ можно выразить следующими уравнениями, учитывающими образование незаряженных видов частиц при взаимодействии элементарной серы с водой, диссоциацию серной, сернистой и сероводородной кислот в растворе, распределение H_2S и SO_2 , между жидкой и газовой фазами и, наконец, равновесие между жидкой водой и ее насыщенным паром:



При составлении этих уравнений было принято, что серная кислота полностью диссоциирована по первой ступени, а свободная двуокись серы в растворе отсутствует (полностью связана в H_2SO_3).

При условии, что система является закрытой и активности компонентов определяются только составом исходной смеси и температурой, выражения констант равновесия приведенных девяти реакций, протекающих с участием серы и ее соединений, содержат 12 неизвестных. Недостающими для их определения уравнениями служат уравнения баланса. Последние связывают количества компонентов, участвующих в реакции, и в том случае, если в начальном состоянии в системе присутствуют только элементарная сера и вода, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} n_{H_2S_{(г)}} + n_{H_2S_{(p-p)}} + n_{HS^-(p-p)} + n_{S^{2-}(p-p)} = 3n_{\Sigma H_2SO_4(p-p)} + \\ + 2n_{SO_2(г)} + 2n_{H_2SO_3(p-p)} + 2n_{HSO_3^-(p-p)} + 2n_{SO_3^{2-}(p-p)}; \quad (3.35) \end{aligned}$$

$$n_{\text{H}^+}^{(p-p)} = n_{\text{HSO}_4^-}^{(p-p)} + 2n_{\text{SO}_4^{2-}}^{(p-p)} + n_{\text{HSO}_3^-}^{(p-p)} + 2n_{\text{SO}_3^{2-}}^{(p-p)} + n_{\text{HS}^-}^{(p-p)} + 2n_{\text{S}^{2-}}^{(p-p)}. \quad (3.36)$$

Кроме того, по условию имеем

$$n_{\Sigma \text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{HSO}_4^-}^{(p-p)} + n_{\text{SO}_4^{2-}}^{(p-p)}. \quad (3.37)$$

В уравнениях (3.35) — (3.37) участвует число молей каждого компонента, соответствующее при условии равенства объемов жидкой и газовой фаз их молярной концентрации [см. уравнения (2.22) и (2.23)].

Для иллюстрации хода рассуждений, которые приводят к выводу уравнений (3.35) и (3.36), рассмотрим четыре реакции — (3.24), (3.18), (3.27) и (3.28). В результате взаимодействия элементарной серы с водой по реакции (3.24) образуются x молей H_2SO_4 и $3x$ молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$, а по реакции (3.18) — y молей $\text{SO}_{2(r)}$ и $2y$ молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$. В результате реакции (3.27) расходуется z молей $\text{SO}_{2(r)}$ и образуется z молей H_2SO_3 , а реакция (3.28) приводит к израсходованию q молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$ и образованию q молей $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$. Общее число молей каждого компонента, находящегося в системе после достижения равновесия, определяется уравнениями

$$\begin{aligned} n_{\Sigma \text{H}_2\text{SO}_4}^{(p-p)} &= x; & n_{\text{SO}_2}^{(r)} &= y - z; \\ n_{\text{H}_2\text{S}}^{(r)} &= 3x + 2y - q; & n_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{(p-p)} &= z; \\ n_{\text{H}_2\text{S}}^{(p-p)} &= q, \end{aligned}$$

в которых количества образовавшихся компонентов взяты со знаком плюс, а израсходованных — со знаком минус. Совместное решение пяти частных уравнений дает уравнение баланса для рассмотренных четырех реакций:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{S}}^{(r)} + n_{\text{H}_2\text{S}}^{(p-p)} &= 3n_{\Sigma \text{H}_2\text{SO}_4}^{(p-p)} + 2n_{\text{SO}_2}^{(r)} + \\ &+ 2n_{\text{H}_2\text{SO}_3}^{(p-p)}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

Если подобным образом учесть реакции (3.29) — (3.33), получим уравнение (3.35). Уравнение баланса

(3.36) составлено с учетом только этих реакций, протекающих с участием ионов.

Совместное решение 12 уравнений с 12 неизвестными [выражений констант равновесия реакций (3.24), (3.18), (3.27) — (3.33) и уравнений баланса (3.35) — (3.37)] приводит к весьма сложному многочлену высшего порядка, определение неизвестного в котором сопряжено со значительными трудностями. Вычисления неизмеримо упрощаются, если в первом приближении пренебречь второстепенными компонентами [82]. Поскольку первая и вторая константы диссоциации сероводородной кислоты очень малы, активность ионов HS^- и S^{2-} в кислой среде на несколько порядков меньше активности недиссоциированного $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$. Аналогичная картина наблюдается в отношении ионов SO_4^{2-} . Активность ионов HSC_3^- при температурах ниже 200°C становится соизмеримой с активностью недиссоциированной сернистой кислоты. Поэтому пренебрежение ионами HSO_3^- в этой температурной области вносит небольшие погрешности в результаты определения активности $\text{H}_2\text{SO}_{3(p-p)}$ и фугитивности $\text{SO}_{2(g)}$. Вместе с тем это обстоятельство практически не влияет на точность определения активностей соединений сульфидной и сульфатной серы, так как при температурах ниже 200°C они резко преобладают над соединениями четырехвалентной серы. При 250°C и более высоких температурах активность недиссоциированной H_2SO_3 значительно возрастает. Однако одновременное уменьшение констант диссоциации сернистой кислоты приводит к тому, что образование HSO_3^- и тем более SO_3^{2-} на первом этапе расчета можно не учитывать.

Отмеченные обстоятельства позволили вычислить равновесные активности и фугитивности компонентов в системе $\text{S}_\text{ж} - \text{H}_2\text{O}$ в три этапа. Сначала вычислили фугитивности H_2S и SO_2 и активности в растворе основных компонентов — $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$, $\text{H}_2\text{SO}_{3(p-p)}$, а также общую активность серной кислоты, пренебрегая активностями ионов. При этом использовали выражения констант равновесия реакций (3.24) и (3.18), а также реакций (3.27) и (3.28), т. е. констант Генри для SO_2 и H_2S . Численные значения этих констант перевели из моляльной в молярную шкалу, используя соотношение (1.2). Приняв, что поведение сероводорода и сернистого газа подчи-

няется законам идеальных газов, фугитивности газов, входящие в выражения констант равновесия, заменили их концентрациями в газовой фазе в соответствии с уравнением (2.25):

$$f = C_{(r)} RT.$$

Подставив последнее соотношение в выражение для $K_{(3.24)}$, получили

$$K_{(3.24)} = \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} f_{\text{H}_2\text{S}}^3}{f_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{\text{H}_2\text{S}}^3 (RT)^3}{f_{\text{H}_2\text{O}}^4},$$

а после логарифмирования

$$\lg K_{(3.24)} = \lg a_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4} + 3 \lg C_{\text{H}_2\text{S}} + 3 \lg RT - 4 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.39)$$

Аналогичным путем получили еще три уравнения:

$$\lg K_{(3.18)} = 2 \lg C_{\text{H}_2\text{S}} + \lg C_{\text{SO}_2} + 3 \lg RT - 2 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (3.40)$$

$$\lg k_{\text{SO}_2} = \lg C_{\text{SO}_2} - \lg a_{\text{H}_2\text{SO}_3} + \lg RT; \quad (3.41)$$

$$\lg k_{\text{H}_2\text{S}} = \lg C_{\text{H}_2\text{S}} - \lg a_{\text{H}_2\text{S}} + \lg RT. \quad (3.42)$$

В качестве пятого уравнения, необходимого для определения активностей и концентраций пяти компонентов, использовали уравнение баланса. При этом приняли, что при всех температурах объемы жидкой и газовой фаз равны между собой [$q=0,5$; см. уравнения (2.22) и (2.23)], а концентрации компонентов в первом приближении равны их активностям. При этих условиях уравнение баланса (3.38), выведенное для рассматриваемых четырех реакций, приобретает вид

$$C_{\text{H}_2\text{S}} + a_{\text{H}_2\text{S}} = 3a_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4} + 2C_{\text{SO}_2} + 2a_{\text{H}_2\text{SO}_3}. \quad (3.43)$$

Задаваясь активностью (концентрацией) одного из компонентов, по уравнениям (3.39) — (3.42) вычисляли активности (концентрации) остальных компонентов, принимая, что $f_{\text{H}_2\text{O}}$ равна фугитивности насыщенного водяного пара, находящегося в равновесии с чистой водой. Проверку производили по уравнению (3.43). Эти опера-

ции повторяли до тех пор, пока заданная и найденные активности (концентрации) не удовлетворяли последнему уравнению.

На втором этапе рассчитывали активности в растворе ионов H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_3^- и HS^- , пренебрегая активностями SO_3^{2-} и S^{2-} , которые на несколько порядков ниже. Для расчета использовали выражения соответствующих констант диссоциации [констант равновесия реакций (3.29), (3.30) и (3.32)] и уравнения баланса (3.36) и (3.37). При этом, так же как на первом этапе концентрации приравнивали активностям. Из уравнения (3.36) были исключены члены $n_{SO_3^{2-}}$ и $n_{S^{2-}}$.

Решение системы, состоящей из перечисленных уравнений, относительно a_{H^+} дает следующее уравнение третьей степени, определение в котором активности водородных ионов не представляет трудности:

$$a_{H^+}^3 + ma_{H^+}^2 - na_{H^+} - q = 0, \quad (3.44)$$

где

$$m = K''_{H_2SO_4} - a_{\Sigma H_2SO_4 (p-p)};$$

$$n = 2a_{\Sigma H_2SO_4} K''_{H_2SO_4} + a_{H_2SO_3 (p-p)} K'_{H_2SO_3} + a_{H_2S (p-p)} K'_{H_2S};$$

$$q = a_{H_2SO_3 (p-p)} K''_{H_2SO_4} K'_{H_2SO_3} + a_{H_2S (p-p)} K''_{H_2SO_4} K'_{H_2S}.$$

При определении коэффициентов m , n и q использовали найденные описанным способом активности недиссоциированных H_2SO_3 и H_2S и общую активность серной кислоты.

Вычисление равновесных активностей ионов при температурах $250^\circ C$ и выше можно еще более упростить, так как в этом случае вклад ионов H^+ , образующихся в результате диссоциации HSO_4^- и H_2SO_3 , становится настолько малым, что фактически $a_{H^+} = a_{HSO_4^-} = a_{\Sigma H_2SO_4}$. Определение активностей остальных ионов с учетом этого равенства сводится к элементарным арифметическим операциям.

На третьем этапе, подставляя найденные значения активностей ионов H^+ , HSO_3^- и HS^- в выражения вторых констант диссоциации сернистой и сероводородной кислот, можно определить активности ионов SO_3^{2-} и S^{2-} .

Ионная сила растворов, вычисленная по результатам описанных расчетов, при всех температурах оказывается меньшей 0,001. Если при столь низких значениях ионной силы в уравнениях баланса учесть коэффициенты активности ионов, вызванное этим изменение величин активностей, безусловно, будет намного меньше погрешностей, присущих любым расчетам гидротермальных равновесий. Поэтому в данном случае вычисления были ограничены первым приближением.

Равновесные активности основных компонентов в растворе и фугитивности H_2S и SO_2 в газовой фазе [найденные по уравнению (2.25) после определения концентраций], а также фугитивности кислорода, которые легко вычислить исходя из $K_{(3.15)}$ или $K_{(3.16)}$, показаны на рис. 17, а. Как отмечалось в предыдущем разделе, по результатам этих расчетов, выполненных с использованием константы равновесия реакции (3.24), определение которой основано на экспериментальных данных Быховского, были вычислены значения $K_{(3.21)}$ при температурах 150—350°С. Был, однако, сделан вывод о том, что величины этой константы, найденные путем термодинамического расчета с использованием \bar{C}_{p298}° ионов и молекул, приведенных в работе [11], являются наиболее надежными. Поэтому в последующих расчетах равновесий в системах, содержащих серу, использованы значения $K_{(3.21)}$, вычисленные по уравнению (3.25) (см. табл. 16).

При определении описанным путем активностей компонентов в системе $\text{S}_{(\text{ж})}-\text{H}_2\text{O}$ с использованием этих значений $K_{(3.21)}$ активности H^+ и HSO_4^- оказываются значительно выше (при 150°С примерно на порядок) активностей этих ионов, показанных на рис. 17, а. Это упрощает расчет, поскольку уже при 100—150°С фактически $a_{\text{H}^+} = a_{\text{HSO}_4^-}$. С другой стороны, возрастает ионная сила растворов, вследствие чего вычисления необходимо проводить методом последовательных приближений. Сначала были определены приближительные значения активностей. При этом использовали вместо $K_{(3.24)}$ константу равновесия реакции (3.21), приняв $a_{\text{H}^+} = a_{\text{HSO}_4^-}$, а в уравнении баланса (3.43) член $3a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ заменили членом $3a_{\text{HSO}_4^-}$. Вычислив приближенные значения равновесных активностей, определили ионную силу раст-

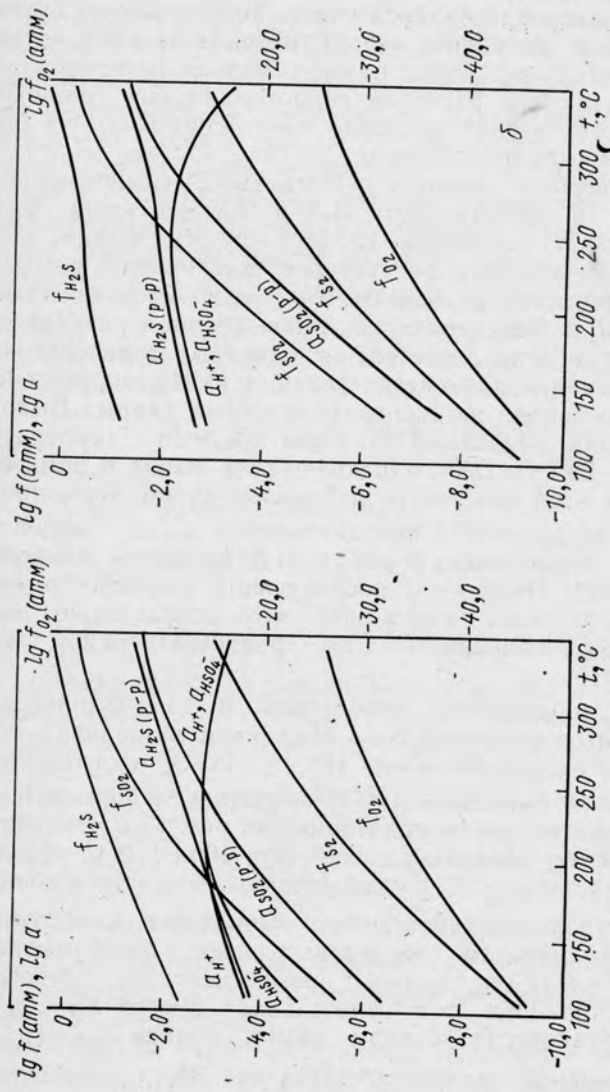


Рис. 17. Активности и фугитивности основных компонентов в закрытой системе $\text{S}_{(\text{ж})}-\text{H}_2\text{O}$, вычисленные с использованием данных [85] (а) и [11] (б).

воров. Для каждого значения μ и температуры по уравнению (1.40) (при условии $\bar{a} = 4,5 \text{ \AA}$, см. гл. 1) нашли коэффициент активности одновалентного иона. Последний учли в уравнении баланса, подставив в него вместо члена $3a_{\text{HSO}_4^-}$ (который, как уже отмечалось, в первом приближении приравняли утроенной концентрации HSO_4^-) член $3a_{\text{HSO}_4^-}/y_1$. Поскольку ионная сила не превышала 0,0074, коэффициенты активности нейтральных частиц в растворе, так же как газов в газовой фазе, приняли равными единице. Вычисления были ограничены вторым приближением, так как дальнейшее уточнение μ и y_1 фактически уже не меняет значений активностей компонентов. Окончательные результаты расчетов показаны на рис. 17, б.

Комбинируя константы равновесия реакций (3.12) и (3.21), легко вычислить константу равновесия реакции двухатомной газообразной серы с водой, протекающей с образованием сероводорода и бисульфат-иона. Используя эту константу, а также $K_{(3.17)}$, можно рассчитать равновесные активности компонентов при любом заданном значении f_{S_2} , меньшем $f_{\text{S}_2(\text{насыщ})}$. Способ расчета принципиально не отличается от рассмотренного, хотя при определенных значениях f_{S_2} и температуры он усложняется из-за необходимости учета некоторых ионов уже на первом этапе вычислений. Следует отметить, что при использовании в качестве уравнения баланса уравнения (3.35) фугитивность кислорода при данной температуре не зависит от фугитивности двухатомной серы, так как соотношение активностей окисленных и восстановленных форм серы, определяемое уравнением баланса, остается неизменным при любых f_{S_2} .

В заключение следует подчеркнуть, что результаты описанных расчетов свидетельствуют о существенной роли, которую в системе $\text{S}_{(\text{ж})}-\text{H}_2\text{O}$ (т. е. в относительно сильноокислой среде) начинают играть соединения четырехвалентной серы при температурах выше $250-300^\circ \text{C}$. При этом фугитивность сернистого газа и активность $\text{H}_2\text{SO}_3_{(\text{p-p})}$ становятся соизмеримыми с $f_{\text{H}_2\text{S}}$ и $a_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{p-p})}}$, хотя всегда выражаются несколько меньшими величинами.

Г Л А В А

4

РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ

ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Все важнейшие рудные и жильные минералы принадлежат к числу труднорастворимых соединений, что и определяло возможность их образования в гидротермальных условиях и последующее существование в течение геологических периодов времени. Однако помимо компонентов, которые при осаждении из жидкой фазы давали начало рудным и жильным минералам, гидротермальные растворы в значительных концентрациях содержали хорошо растворимые соединения, принадлежащие к числу сильных электролитов, прежде всего, очевидно, хлористый натрий (см. гл. 6). Последний хорошо растворим в воде, причем растворимость непрерывно возрастает с повышением температуры вплоть до 700°C [108]. Вследствие этого критические явления в насыщенном растворе NaCl отсутствуют. В ненасыщенных растворах они наступают при тем более высокой температуре, чем выше концентрация хлористого натрия. Очевидно, что присутствие в небольших концентрациях других веществ в таких растворах не должно существенно влиять на их критическую температуру.

Благодаря усилиям многих исследователей и особенно М. И. Равича и сотр. в настоящее время изучена растворимость в воде многих солей щелочных металлов при высоких температурах и давлениях. Некоторые из них по характеру температурной зависимости растворимости не отличаются от хлористого натрия [109—111 и др.]. Однако растворимость ряда соединений (NaF , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и др.), хорошо растворимых в воде при нормальных условиях, с повышением температуры если и возрастает, то лишь в ограниченном температурном интервале, а затем, проходя через максимум,

убывает [112—114 и др.]. При температурах, приближающихся к критической температуре чистой воды, растворимость становится незначительной, в результате чего критические явления наступают и в насыщенных растворах (системы с двумя критическими точками P и Q [115]). Очевидно, что подобная картина должна наблюдаться и в растворах, не содержащих в своем составе хорошо растворимых солей, но насыщенных по отношению к какому-либо труднорастворимому соединению, концентрация которого в жидкой фазе очень невелика.

Растворимость в чистой воде важнейших жильных минералов*, или по крайней мере многих из них, также возрастает с увеличением температуры, проходит через максимум и далее понижается. При давлении насыщенного водяного пара максимальная растворимость кварца в воде отмечается при температуре, которая несколько ниже $T_{кр}^{**}$ (рис. 18, *а*), а максимальная растворимость барита и флюорита — при температурах ниже 200°C (рис. 18, *б*). Вместе с тем растворимость кальцита в воде и растворах NaCl в присутствии углекислоты при $p_{\text{CO}_2} = \text{const}$ непрерывно убывает с повышением температуры вплоть до 300°C (рис. 19). Как было недавно установлено С. Д. Малининым и А. Б. Кануковым [128], в температурной области $300\text{—}600^\circ\text{C}$ кривые, характеризующие растворимость CaCO_3 в 1 M растворе NaCl при $P=600 \text{ атм}$ и постоянном содержании CO_2 , проходят через минимум, положение которого зависит от C_{CO_2} .

Что касается рудных минералов, прежде всего простых сульфидов и окислов, принадлежащих к числу наиболее труднорастворимых соединений, то надежные экспериментальные данные, характеризующие их растворимость в чистой воде, отсутствуют. Результаты же расчетов показывают, что растворимость большинства сульфидов должна возрастать с повышением температуры до 300°C . Из-за склонности основных тяжелых

* Превосходный обзор экспериментальных данных по этому вопросу был сделан Холландом [116].

** При температурах до 250°C зависимость $\lg S_{\text{SiO}_2}$ от $1/T$ $^\circ\text{K}$ фактически является прямолинейной и для кварца выражается уравнением [117] $\lg S (\text{мг}/1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}) = 4,829 - \frac{1132}{T}$.

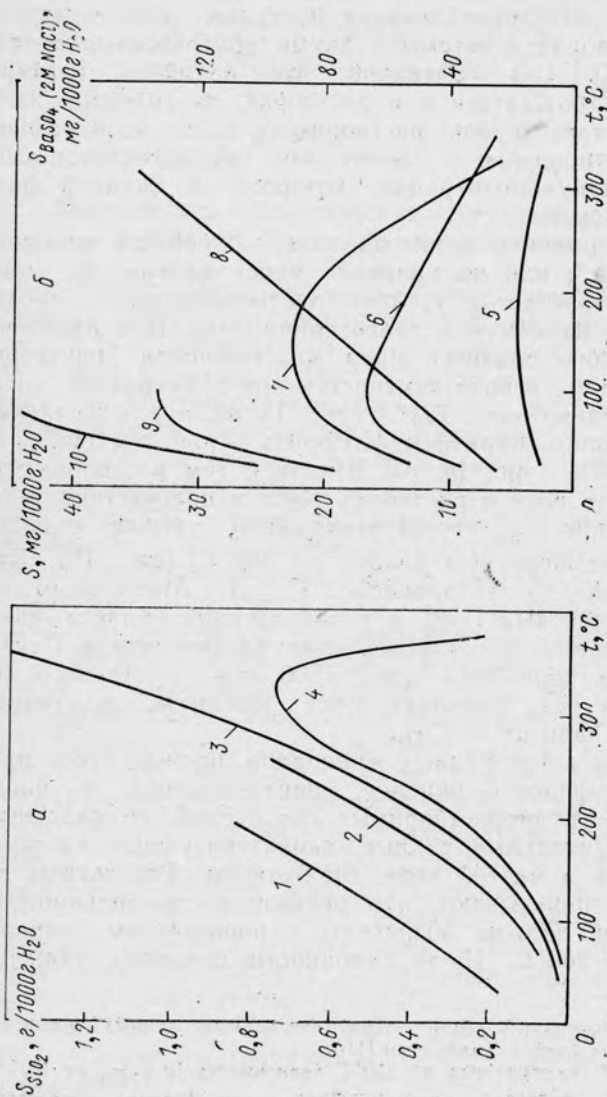


Рис. 18. Растворимость в воде кремнезема (а), в воде и растворах NaCl барита и флюорита (б): 1 — аморфный кремнезем [118]; 2 — кристобалит [119]; 3 — кварц ($P=1000 \text{ ат.м}$) [120]; 4 — кварц ($P=\text{P-H}_2\text{O}$ насыщ.) [121, 120]; 5 — барит (H_2O) [122, 123]; 6 — флюорит (H_2O) [124]; 7, 8 — барит (0,25 и 2,0 М раствор NaCl соответственно [124]); 9, 10 — флюорит (0,1 М и 2,0 М раствор NaCl соответственно) [124].

металлов к комплексообразованию равновесие между раствором, содержащим хорошо растворимый электролит, и осадком сульфида или окисла тяжелого металла обычно определяется несколькими частными реакциями. Температурная зависимость их констант равновесия и должна обуславливать температурную зависи-

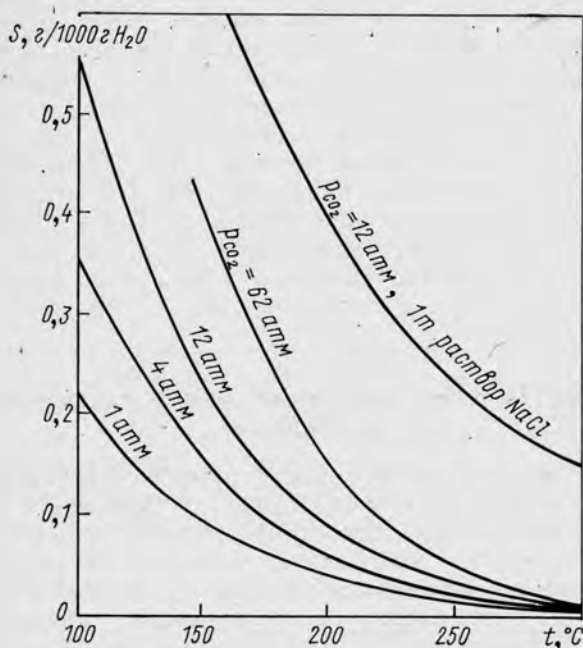


Рис. 19. Растворимость кальцита в воде при различных температурах и парциальных давлениях CO_2 [126, 127].

мость растворимости твердой фазы. Более подробно эти вопросы рассматриваются в следующих разделах.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о повышении растворимости твердых веществ в воде с увеличением давления по крайней мере в области не очень высоких давлений. При комнатной температуре влияние давления на растворимость сравнительно невелико [129], однако с повышением температуры, особенно более чем до $300^{\circ}C$, роль давления значительно возрастает. Например, при температуре

350°С растворимость карбоната натрия в воде увеличивается с повышением давления до 1000 атм приблизительно в 10 раз [130]. Установлено подобное же существенное влияние давления на растворимость некоторых других солей щелочных металлов. Зависимость от давления растворимости труднорастворимых соединений при повышенных температурах исследована недостаточно. Лучшее других изучено влияние давления на растворимость кварца, которое становится очень существенным при температурах выше 300°С. С повышением давления максимальная растворимость кварца соответствует все более высоким температурам, а сам максимум становится все более пологим [121]. Растворимость кварца при постоянном давлении 1000 атм непрерывно возрастает с температурой вплоть до 550°С. Вследствие этого, при температурах выше 300°С она все более отличается от растворимости в воде под давлением насыщенного пара и превышает ее в несколько раз вблизи $T_{кр}$ воды.

МЕТАСТАБИЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РАСТВОРОМ И ОСАДКОМ

Известно, что растворимость тонкодисперсного осадка какого-либо соединения выше растворимости крупных его кристаллов с плоскими гранями. Это обусловлено тем, что с повышением дисперсности вещества возрастает его поверхностная энергия, вследствие чего имеет место стремление к уменьшению поверхности осадка. В результате, если дисперсный осадок, находящийся в соприкосновении с раствором, состоит из частиц разных размеров, происходит непрерывное растворение мелких частиц и рост более крупных за счет переотложения вещества. С этими явлениями связано хорошо известное в лабораторной практике старение свежееосажденных осадков.

В результате старения осадка и увеличения размеров слагающих его частиц, концентрация раствора медленно понижается. Это происходит до тех пор, пока осадок не станет настолько крупнозернистым, что поверхностные явления уже не будут оказывать заметного влияния на концентрацию насыщенного раствора. Такой осадок термодинамически устойчив и находится в состоянии истинного равновесия с раствором. Если

подходить строго, растворимости соединения соответствует концентрация насыщенного раствора в присутствии крупнокристаллической твердой фазы. Следует заметить, что перекристаллизация осадка протекает с тем большей скоростью, чем выше температура.

Влияние дисперсности осадка на растворимость заметно проявляется лишь при очень малых размерах частиц (обычно меньше 1 мкм). Опубликованные в литературе экспериментальные данные позволяют предполагать, что концентрация насыщенного раствора над тонкодисперсным осадком труднорастворимого безводного соединения едва ли может больше чем в 3—5 раз превышать концентрацию, соответствующую истинному равновесию между раствором и осадком [131—133]. Для водных соединений, в частности гидроокисей металлов, эти различия могут, вероятно, существенно возрастать.

Если твердая фаза способна существовать в виде нескольких кристаллических модификаций, наименее устойчивая ее форма характеризуется наибольшей «растворимостью», а термодинамически стабильная — наименьшей. Например, термодинамически устойчивой формой кремнезема является кварц, в который при воздействии водных растворов по следующей схеме превращаются все остальные метастабильные формы SiO_2 [134, 135]:

кварцевое стекло \longrightarrow кристобалит \longrightarrow халцедон \longrightarrow кварц.

Сопоставление экспериментальных данных (см. рис. 18, а), полученных разными авторами, показывает, что растворимость SiO_2 понижается в соответствии с этой схемой. При повышенных температурах растворимость кварца ниже растворимости аморфного кремнезема в несколько раз.

При низких температурах метастабильные формы могут существовать столь длительное время, что это приобретает важное геологическое значение. Примерами могут служить арагонит и гидратированные окислы железа [136]. Более того, при определении растворимости метастабильных форм не исключено достижение равновесия как «снизу», (путем растворения ранее полученного осадка), так и «сверху» (путем осаждения твердой фазы из гомогенного раствора). Последнее объясняется тем, что если при каком-либо процессе

вещество может образоваться в разных формах, то сначала образуется наименее устойчивая форма, которая затем превращается в самую устойчивую, проходя через формы промежуточной устойчивости, если они существуют (закон последовательных реакций Оствальда). Результаты экспериментов, характеризующие переход к равновесию с двух сторон при определении растворимости аморфного кремнезема, были описаны Краускопфом [137].

Несмотря на то, что в рассмотренных примерах понятие «растворимость» не имеет строгого термодинамического смысла*, его обычно используют в подобных случаях, так как в процессе превращения твердой фазы в термодинамически стабильную меняется только ее структура. Изменение же химического состава в тех условиях, в которых экспериментальным путем определяется растворимость, вносит, как правило, столь большие неопределенности в получаемые результаты, что часто лишает их всякого смысла.

Отметим, наконец, что соединения сложного состава под воздействием воды или водного раствора могут претерпевать разложение. При этом составные части соединения переходят в раствор в ином соотношении, чем они находились в твердой фазе. Одновременно изменяется ее состав, причем образуются одна или несколько новых твердых фаз более простого состава. В подобных случаях говорят об инконгруэнтном растворении вещества.

Инконгруэнтное растворение минералов, по-видимому, широко распространено в природных условиях и имеет существенное значение в геохимических процессах: по крайней мере большинство породообразующих минералов растворяются в воде инконгруэнтно [139—141]. Это же, вероятно, относится и к некоторым типичным жильным и рудным минералам [142].

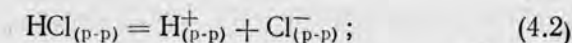
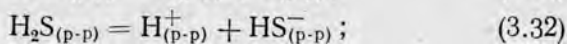
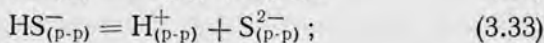
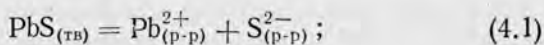
ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА

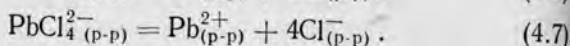
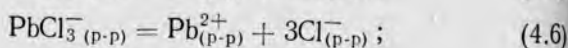
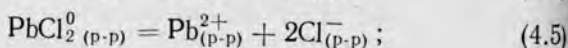
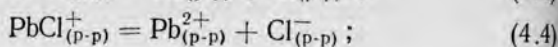
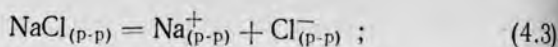
Основные тяжелые металлы образуют устойчивые комплексы со многими неорганическими аддендами,

* Интересная попытка оценить изменение свободной энергии в процессе старения осадка и превращения его в термодинамически стабильную форму сделана недавно Ю. П. Мельником [138].

вследствие чего растворение рудных, а также многих жильных минералов в водных растворах электролитов обычно сопровождается комплексообразованием. Если к раствору, насыщенному по отношению к труднорастворимому осадку состава Me_nV_m , добавить некоторое количество анионов V , концентрация металла в растворе, т. е. растворимость осадка, понизится. Это явление объясняется действием одноименного иона и находится в полном соответствии с произведением растворимости осадка, величина которого при данной температуре постоянна. Вместе с тем дальнейшее повышение концентрации в растворе аниона в большинстве случаев приводит к увеличению растворимости, что обусловлено образованием комплексов MeV_q , где $q > m$. Таким образом, кривая, характеризующая зависимость растворимости труднорастворимого соединения от концентрации в растворе аниона, который в данном случае является аддендом, характеризуется наличием минимума. Последний отмечается не всегда, поскольку добавление уже совсем небольших количеств аниона может приводить к комплексообразованию. В общем случае значительное повышение растворимости труднорастворимого соединения в растворе, содержащем избыток осадителя, служит косвенным указанием на образование комплексов.

Уже из сказанного следует, что растворение труднорастворимых веществ в водных растворах и образование их осадков, как правило, представляют собой сложные химические процессы. Даже в тех случаях, когда мы имеем дело с растворами относительно простого состава, равновесие в системе может определяться большим числом частных реакций. Например, основываясь на опубликованных физико-химических данных, можно предполагать, что равновесие между осадком сульфида свинца и водным раствором $NaCl$, содержащим кроме того некоторое количество соляной кислоты, описывается следующими уравнениями реакций [24]:





При строгом подходе этот список следовало бы дополнить уравнениями реакций образования (диссоциации) гидросульфидных и гидроксильных комплексов свинца. Однако в кислых растворах, не содержащих избытка сульфидной серы, их концентрации по сравнению с концентрацией хлоридных комплексов настолько малы, что ими можно пренебречь. Не имеет реального значения в кислой среде и реакция (3.33), поскольку константа ее равновесия ($K''_{\text{H}_2\text{S}}$) выражается очень малой величиной. С другой стороны, обычно принимают, что при невысоких температурах диссоциация HCl и NaCl является полной, поскольку константы равновесия реакций (4.2) и (4.3) в этих условиях достаточно велики.

Растворимость твердого вещества определяется суммарной концентрацией в растворе составляющих его элементов. Для рассмотренного случая имеем

$$S_{\text{PbS}} = C_{\Sigma\text{Pb}} = C_{\Sigma\text{S}} , \quad (4.8)$$

где S_{PbS} — растворимость сульфида свинца,

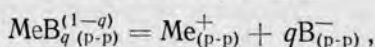
$$C_{\Sigma\text{Pb}} = C_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{PbCl}^+} + C_{\text{PbCl}_2^0} + C_{\text{PbCl}_3^-} + C_{\text{PbCl}_4^{2-}} ; \quad (4.9)$$

$$C_{\Sigma\text{S}} = C_{\text{S}^{2-}} + C_{\text{HS}^-} + C_{\text{H}_2\text{S}} . \quad (4.10)$$

Вклад концентрации каждой из частиц в величину растворимости нередко существенно различен. В том случае, если один из комплексов резко преобладает, растворимость определяется концентрацией этого комплекса. Однако возможно одновременное существование нескольких комплексов в соизмеримых концентрациях. При отсутствии в растворе анионов, образующих комплексы с данным металлом, растворимость осадка может определяться концентрацией простых ионов металла.

Необходимо отметить, что помимо той роли, которую данные по растворимости могут играть для непосред-

ственного решения некоторых геохимических вопросов, изучение растворимости труднорастворимых веществ является одним из путей определения состава комплексов металлов в растворе и констант их нестойкости. При экспериментальном изучении комплексообразования в растворах методом растворимости в большинстве случаев определяют зависимость концентрации металла в растворе от общей концентрации аниона, принимающего участие в комплексообразовании. В простейшем случае, если в растворе присутствует только тот анион, который входит в состав осадка, и образуется один мооядерный комплекс, определение его состава часто не представляет собой затруднений, хотя, конечно, для этого необходимо иметь достаточно точные экспериментальные величины, характеризующие растворимость осадка* при различных концентрациях аниона. Соответствующая зависимость, выраженная в логарифмическом масштабе, является прямой, что указывает на присутствие в растворе только одного комплекса. Константа равновесия реакции



называемая константой нестойкости комплекса, определяется соотношением

$$K = \frac{C_{\text{Me}^+} C_{\text{B}^-}^q}{C_{\text{MeB}_q^{(1-q)}}} .$$

После подстановки в него значения C_{Me^+} , найденного из произведения растворимости $\left(C_{\text{Me}^+} = \frac{L_{\text{MeB}}}{C_{\text{B}^-}} \right)$, объединения K и L в новую константу и логарифмирования полученного выражения, получаем [143]

$$\lg C_{\text{MeB}_q^{(1-q)}} = -\lg K' + (q-1) \lg C_{\text{B}^-} ,$$

т. е. уравнение прямой линии. По тангенсу угла наклона прямой легко определить величину q , а по отрезку на оси ординат — значение $-\lg K'$. Очевидно, что последующее определение константы нестойкости комп-

* Обычно определяют концентрацию в растворе металла.

Реакция	Выражение константы равновесия	lg K					
		100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
$3S_{(ж)} + 2H_2O_{(г)} = 2H_2S_{(г)} + SO_2_{(г)}$ (3.18)	$K_{(3.18)} = \frac{f_{SO_2} f_{H_2S}^2}{f_{H_2O}^2} = K_{(3.12)}^3 K_{(3.17)}$	-11,2*	-8,9	-7,1	-5,7	-4,5	-3,6
$4S_{(ж)} + 4H_2O_{(ж)} = 3H_2S_{(г)} + H_{(p-p)}^+ + HSO_4^-(p-p)$ (3.21)	$K_{(3.21)}^{**} = a_{H^+} a_{HSO_4^-} f_{H_2S}^3$	-10,8*	-8,1	-6,2	-5,2	-5,0	-5,6
$S_2_{(г)} + 2H_2O_{(ж)} + 3O_2_{(г)} = 4H_{(p-p)}^+ + 2SO_4^{2-}(p-p)$ (3.26)	$K_{(3.26)} = \frac{a_{H^+}^4 a_{SO_4^{2-}}}{f_{S_2} f_{O_2}^3} = \frac{K_{(3.21)}^2 (K_{H_2SO_4}^{\prime\prime})^2}{K_{(3.15)}^3 f_{S_2}^4 f_{H_2O}^6}$	+141,9	+117,7	+98,5	+81,5	+66,6	+51,8

* Соответствует равновесию с твердой серой.

** Значения lg K_(3.21) вычислены по уравнению (3.25); K_(3.21) и K_(3.26) выражены в моляльной шкале

коэффициенты в котором были рассчитаны нами способом наименьших квадратов. Расхождения между значениями $K_{(3.21)}$, нанесенными на график рис. 16 и вычисленными по этому уравнению, не превышают 0,05 логарифмической единицы.

Значения $\lg K_{(3.21)}$ при 350°C , рассчитанные по уравнению (3.25), с одной стороны, и с использованием $K_{(3.24)}$, с другой, хорошо согласуются между собой ($-5,60$ и $-5,40$ соответственно). По-видимому, уравнение (3.25) можно считать справедливым вплоть до критической температуры воды. Следует отметить, что при вычислении $\lg K_{(3.21)}$ для 350°C непосредственно на основании данных И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковского получается существенно иная величина ($\lg K = -3,9$).

Значения констант равновесия, наиболее важных из рассмотренных в настоящем разделе реакций, приведены в табл. 16.

РАВНОВЕСИЯ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ $S_{(кр)}-H_2O$

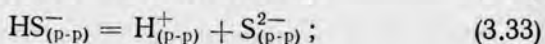
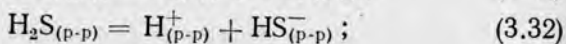
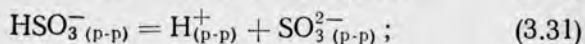
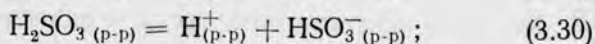
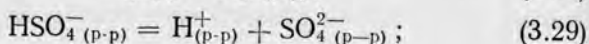
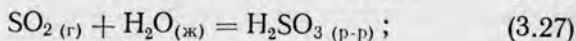
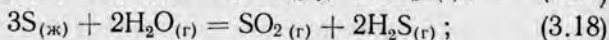
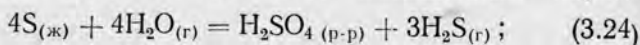
Ранее были опубликованы [73] результаты расчета равновесных активностей основных компонентов в закрытой системе $S-H_2O$, в которой рН раствора и фугитивность кислорода так же, как активности и фугитивности остальных компонентов, не задаются извне, а определяются составом исходной смеси (твердая или жидкая * элементарная сера и вода). Метод расчета и его результаты представляют интерес, прежде всего, в связи с обработкой и интерпретацией результатов экспериментов, выполненных с участием элементарной серы.

Как показали предварительные оценки, в закрытой системе $S_{(ж)}-H_2O$ при температурах выше $200-250^\circ\text{C}$ в значительных количествах присутствуют сернистый газ и сернистая кислота. Поэтому при расчете равновесных активностей мы учли реакции, протекающие с участием этих соединений, а также соединений сульфидной и сульфатной форм серы. Другие формы серы не учитывались.

В том случае, если в расчетах использовать константу равновесия реакции (3.24), в выражение которой входит суммарная активность серной кислоты, равнове-

* Температура плавления серы 119°C .

сне в системе $S_{(ж)}-H_2O$ можно выразить следующими уравнениями, учитывающими образование незаряженных видов частиц при взаимодействии элементарной серы с водой, диссоциацию серной, сернистой и сероводородной кислот в растворе, распределение H_2S и SO_2 , между жидкой и газовой фазами и, наконец, равновесие между жидкой водой и ее насыщенным паром:



При составлении этих уравнений было принято, что серная кислота полностью диссоциирована по первой ступени, а свободная двуокись серы в растворе отсутствует (полностью связана в H_2SO_3).

При условии, что система является закрытой и активности компонентов определяются только составом исходной смеси и температурой, выражения констант равновесия приведенных девяти реакций, протекающих с участием серы и ее соединений, содержат 12 неизвестных. Недостающими для их определения уравнениями служат уравнения баланса. Последние связывают количества компонентов, участвующих в реакции, и в том случае, если в начальном состоянии в системе присутствуют только элементарная сера и вода, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} n_{H_2S_{(г)}} + n_{H_2S_{(p-p)}} + n_{HS^-(p-p)} + n_{S^{2-}(p-p)} = 3n_{\Sigma H_2SO_4(p-p)} + \\ + 2n_{SO_{2(г)}} + 2n_{H_2SO_3(p-p)} + 2n_{HSO_3^-(p-p)} + 2n_{SO_3^{2-}(p-p)}; \quad (3.35) \end{aligned}$$

$$n_{\text{H}^+_{(p-p)}} = n_{\text{HSO}^-_{4(p-p)}} + 2n_{\text{SO}^{2-}_{4(p-p)}} + n_{\text{HSO}^-_{3(p-p)}} + 2n_{\text{SO}^{2-}_{3(p-p)}} + n_{\text{HS}^-_{(p-p)}} + 2n_{\text{S}^{2-}_{(p-p)}} \quad (3.36)$$

Кроме того, по условию имеем

$$n_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{HSO}^-_{4(p-p)}} + n_{\text{SO}^{2-}_{4(p-p)}} \quad (3.37)$$

В уравнениях (3.35) — (3.37) участвует число молей каждого компонента, соответствующее при условии равенства объемов жидкой и газовой фаз их молярной концентрации [см. уравнения (2.22) и (2.23)].

Для иллюстрации хода рассуждений, которые приводят к выводу уравнений (3.35) и (3.36), рассмотрим четыре реакции — (3.24), (3.18), (3.27) и (3.28). В результате взаимодействия элементарной серы с водой по реакции (3.24) образуются x молей H_2SO_4 и $3x$ молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$, а по реакции (3.18) — y молей $\text{SO}_{2(r)}$ и $2y$ молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$. В результате реакции (3.27) расходуется z молей $\text{SO}_{2(r)}$ и образуется z молей H_2SO_3 , а реакция (3.28) приводит к израсходованию q молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$ и образованию q молей $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$. Общее число молей каждого компонента, находящегося в системе после достижения равновесия, определяется уравнениями

$$\begin{aligned} n_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4_{(p-p)}} &= x; & n_{\text{SO}_2_{(r)}} &= y - z; \\ n_{\text{H}_2\text{S}_{(r)}} &= 3x + 2y - q; & n_{\text{H}_2\text{SO}_3_{(p-p)}} &= z; \\ n_{\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}} &= q, \end{aligned}$$

в которых количества образовавшихся компонентов взяты со знаком плюс, а израсходованных — со знаком минус. Совместное решение пяти частных уравнений дает уравнение баланса для рассмотренных четырех реакций:

$$n_{\text{H}_2\text{S}_{(r)}} + n_{\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}} = 3n_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4_{(p-p)}} + 2n_{\text{SO}_2_{(r)}} + 2n_{\text{H}_2\text{SO}_3_{(p-p)}} \quad (3.38)$$

Если подобным образом учесть реакции (3.29) — (3.33), получим уравнение (3.35). Уравнение баланса

(3.36) составлено с учетом только этих реакций, протекающих с участием ионов.

Совместное решение 12 уравнений с 12 неизвестными [выражений констант равновесия реакций (3.24), (3.18), (3.27)—(3.33) и уравнений баланса (3.35)—(3.37)] приводит к весьма сложному многочлену высшего порядка, определение неизвестного в котором сопряжено со значительными трудностями. Вычисления неизмеримо упрощаются, если в первом приближении пренебречь второстепенными компонентами [82]. Поскольку первая и вторая константы диссоциации сероводородной кислоты очень малы, активность ионов HS^- и S^{2-} в кислой среде на несколько порядков меньше активности недиссоциированного $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$. Аналогичная картина наблюдается в отношении ионов SO_4^{2-} . Активность ионов HSC_3^- при температурах ниже 200°C становится соизмеримой с активностью недиссоциированной сернистой кислоты. Поэтому пренебрежение ионами HSO_3^- в этой температурной области вносит небольшие погрешности в результаты определения активности $\text{H}_2\text{SO}_{3(p-p)}$ и фугитивности $\text{SO}_{2(g)}$. Вместе с тем это обстоятельство практически не влияет на точность определения активностей соединений сульфидной и сульфатной серы, так как при температурах ниже 200°C они резко преобладают над соединениями четырехвалентной серы. При 250°C и более высоких температурах активность недиссоциированной H_2SO_3 значительно возрастает. Однако одновременное уменьшение констант диссоциации сернистой кислоты приводит к тому, что образование HSO_3^- и тем более SO_3^{2-} на первом этапе расчета можно не учитывать.

Отмеченные обстоятельства позволили вычислить равновесные активности и фугитивности компонентов в системе $\text{S}_{\text{ж}}-\text{H}_2\text{O}$ в три этапа. Сначала вычислили фугитивности H_2S и SO_2 и активности в растворе основных компонентов — $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$, $\text{H}_2\text{SO}_{3(p-p)}$, а также общую активность серной кислоты, пренебрегая активностями ионов. При этом использовали выражения констант равновесия реакций (3.24) и (3.18), а также реакций (3.27) и (3.28), т. е. констант Генри для SO_2 и H_2S . Численные значения этих констант перевели из моляльной в молярную шкалу, используя соотношение (1.2). Приняв, что поведение сероводорода и сернистого газа подчи-

няется законам идеальных газов, фугитивности газов, входящие в выражения констант равновесия, заменили их концентрациями в газовой фазе в соответствии с уравнением (2.25):

$$f = C_{(r)} RT.$$

Подставив последнее соотношение в выражение для $K_{(3.24)}$, получили

$$K_{(3.24)} = \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} f_{\text{H}_2\text{S}}^3}{f_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{\text{H}_2\text{S}}^3 (RT)^3}{f_{\text{H}_2\text{O}}^4},$$

а после логарифмирования

$$\lg K_{(3.24)} = \lg a_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4} + 3 \lg C_{\text{H}_2\text{S}} + 3 \lg RT - 4 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.39)$$

Аналогичным путем получили еще три уравнения:

$$\lg K_{(3.18)} = 2 \lg C_{\text{H}_2\text{S}} + \lg C_{\text{SO}_2} + 3 \lg RT - 2 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (3.40)$$

$$\lg k_{\text{SO}_2} = \lg C_{\text{SO}_2} - \lg a_{\text{H}_2\text{SO}_3} + \lg RT; \quad (3.41)$$

$$\lg k_{\text{H}_2\text{S}} = \lg C_{\text{H}_2\text{S}} - \lg a_{\text{H}_2\text{S}} + \lg RT. \quad (3.42)$$

В качестве пятого уравнения, необходимого для определения активностей и концентраций пяти компонентов, использовали уравнение баланса. При этом приняли, что при всех температурах объемы жидкой и газовой фаз равны между собой [$q=0,5$; см. уравнения (2.22) и (2.23)], а концентрации компонентов в первом приближении равны их активностям. При этих условиях уравнение баланса (3.38), выведенное для рассматриваемых четырех реакций, приобретает вид

$$C_{\text{H}_2\text{S}} + a_{\text{H}_2\text{S}} = 3a_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4} + 2C_{\text{SO}_2} + 2a_{\text{H}_2\text{SO}_3}. \quad (3.43)$$

Задаваясь активностью (концентрацией) одного из компонентов, по уравнениям (3.39) — (3.42) вычисляли активности (концентрации) остальных компонентов, принимая, что $f_{\text{H}_2\text{O}}$ равна фугитивности насыщенного водяного пара, находящегося в равновесии с чистой водой. Проверку производили по уравнению (3.43). Эти опера-

ции повторяли до тех пор, пока заданная и найденные активности (концентрации) не удовлетворяли последнему уравнению.

На втором этапе рассчитывали активности в растворе ионов H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_3^- и HS^- , пренебрегая активностями SO_3^{2-} и S^{2-} , которые на несколько порядков ниже. Для расчета использовали выражения соответствующих констант диссоциации [констант равновесия реакций (3.29), (3.30) и (3.32)] и уравнения баланса (3.36) и (3.37). При этом, так же как на первом этапе концентрации приравнивали активностям. Из уравнения (3.36) были исключены члены $n_{SO_3^{2-}}$ и $n_{S^{2-}}$.

Решение системы, состоящей из перечисленных уравнений, относительно a_{H^+} дает следующее уравнение третьей степени, определение в котором активности водородных ионов не представляет трудности:

$$a_{H^+}^3 + ma_{H^+}^2 - na_{H^+} - q = 0, \quad (3.44)$$

где

$$m = K''_{H_2SO_4} - a_{\Sigma H_2SO_4 (p-p)};$$

$$n = 2a_{\Sigma H_2SO_4} K''_{H_2SO_4} + a_{H_2SO_3 (p-p)} K'_{H_2SO_3} + a_{H_2S (p-p)} K'_{H_2S};$$

$$q = a_{H_2SO_3 (p-p)} K''_{H_2SO_4} K'_{H_2SO_3} + a_{H_2S (p-p)} K''_{H_2SO_4} K'_{H_2S}.$$

При определении коэффициентов m , n и q использовали найденные описанным способом активности недиссоциированных H_2SO_3 и H_2S и общую активность серной кислоты.

Вычисление равновесных активностей ионов при температурах $250^\circ C$ и выше можно еще более упростить, так как в этом случае вклад ионов H^+ , образующихся в результате диссоциации HSO_4^- и H_2SO_3 , становится настолько малым, что фактически $a_{H^+} = a_{HSO_4^-} = a_{\Sigma H_2SO_4}$. Определение активностей остальных ионов с учетом этого равенства сводится к элементарным арифметическим операциям.

На третьем этапе, подставляя найденные значения активностей ионов H^+ , HSO_3^- и HS^- в выражения вторых констант диссоциации сернистой и сероводородной кислот, можно определить активности ионов SO_3^{2-} и S^{2-} .

Ионная сила растворов, вычисленная по результатам описанных расчетов, при всех температурах оказывается меньшей 0,001. Если при столь низких значениях ионной силы в уравнениях баланса учесть коэффициенты активности ионов, вызванное этим изменение величин активностей, безусловно, будет намного меньше погрешностей, присущих любым расчетам гидротермальных равновесий. Поэтому в данном случае вычисления были ограничены первым приближением.

Равновесные активности основных компонентов в растворе и фугитивности H_2S и SO_2 в газовой фазе [найденные по уравнению (2.25) после определения концентраций], а также фугитивности кислорода, которые легко вычислить исходя из $K_{(3.15)}$ или $K_{(3.16)}$, показаны на рис. 17, а. Как отмечалось в предыдущем разделе, по результатам этих расчетов, выполненных с использованием константы равновесия реакции (3.24), определение которой основано на экспериментальных данных Быховского, были вычислены значения $K_{(3.21)}$ при температурах 150—350°С. Был, однако, сделан вывод о том, что величины этой константы, найденные путем термодинамического расчета с использованием \bar{C}_{p298}° ионов и молекул, приведенных в работе [11], являются наиболее надежными. Поэтому в последующих расчетах равновесий в системах, содержащих серу, использованы значения $K_{(3.21)}$, вычисленные по уравнению (3.25) (см. табл. 16).

При определении описанным путем активностей компонентов в системе $\text{S}_{(\text{ж})}-\text{H}_2\text{O}$ с использованием этих значений $K_{(3.21)}$ активности H^+ и HSO_4^- оказываются значительно выше (при 150°С примерно на порядок) активностей этих ионов, показанных на рис. 17, а. Это упрощает расчет, поскольку уже при 100—150°С фактически $a_{\text{H}^+} = a_{\text{HSO}_4^-}$. С другой стороны, возрастает ионная сила растворов, вследствие чего вычисления необходимо проводить методом последовательных приближений. Сначала были определены приблизительные значения активностей. При этом использовали вместо $K_{(3.24)}$ константу равновесия реакции (3.21), приняв $a_{\text{H}^+} = a_{\text{HSO}_4^-}$, а в уравнении баланса (3.43) член $3a_{\Sigma \text{H}_2\text{SO}_4}$ заменили членом $3a_{\text{HSO}_4^-}$. Вычислив приближенные значения равновесных активностей, определили ионную силу раст-

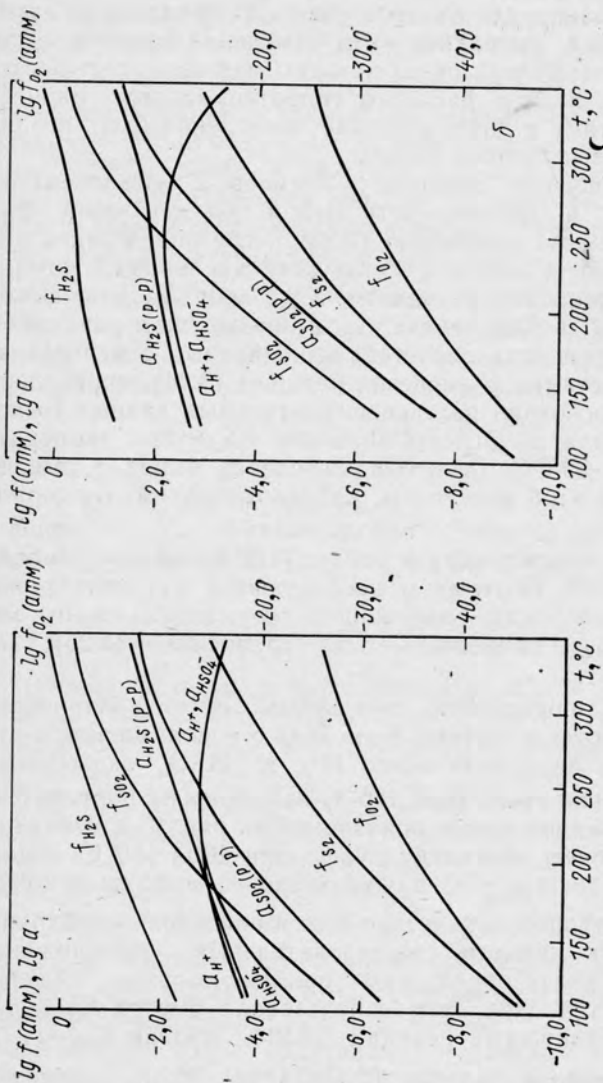


Рис. 17. Активности и fugитивности основных компонентов в закрытой системе $S_{(ж)}-\text{H}_2\text{O}$, вычисленные с использованием данных [85] (а) и [11] (б).

воров. Для каждого значения μ и температуры по уравнению (1.40) (при условии $\bar{a} = 4,5 \text{ \AA}$, см. гл. 1) нашли коэффициент активности одновалентного иона. Последний учли в уравнении баланса, подставив в него вместо члена $3a_{\text{HSO}_4^-}$ (который, как уже отмечалось, в первом приближении приравняли утроенной концентрации HSO_4^-) член $3a_{\text{HSO}_4^-}/y_1$. Поскольку ионная сила не превышала 0,0074, коэффициенты активности нейтральных частиц в растворе, так же как газов в газовой фазе, приняли равными единице. Вычисления были ограничены вторым приближением, так как дальнейшее уточнение μ и y_1 фактически уже не меняет значений активностей компонентов. Окончательные результаты расчетов показаны на рис. 17, б.

Комбинируя константы равновесия реакций (3.12) и (3.21), легко вычислить константу равновесия реакции двухатомной газообразной серы с водой, протекающей с образованием сероводорода и бисульфат-иона. Используя эту константу, а также $K_{(3.17)}$, можно рассчитать равновесные активности компонентов при любом заданном значении f_{S_2} , меньшем $f_{\text{S}_2(\text{насыщ})}$. Способ расчета принципиально не отличается от рассмотренного, хотя при определенных значениях f_{S_2} и температуры он усложняется из-за необходимости учета некоторых ионов уже на первом этапе вычислений. Следует отметить, что при использовании в качестве уравнения баланса уравнения (3.35) фугитивность кислорода при данной температуре не зависит от фугитивности двухатомной серы, так как соотношение активностей окисленных и восстановленных форм серы, определяемое уравнением баланса, остается неизменным при любых f_{S_2} .

В заключение следует подчеркнуть, что результаты описанных расчетов свидетельствуют о существенной роли, которую в системе $\text{S}_{(\text{ж})}-\text{H}_2\text{O}$ (т. е. в относительно сильноокислой среде) начинают играть соединения четырехвалентной серы при температурах выше $250-300^\circ \text{C}$. При этом фугитивность сернистого газа и активность $\text{H}_2\text{SO}_3_{(\text{p-p})}$ становятся соизмеримыми с $f_{\text{H}_2\text{S}}$ и $a_{\text{H}_2\text{S}_{(\text{p-p})}}$, хотя всегда выражаются несколько меньшими величинами.

ния. Возможно, они связаны с тем, что в опытах Эллиса и Гигенбаха при низких температурах не достигалось равновесие. Что касается кривой 3, то для температур ниже 264°С она основана на экстраполяции,

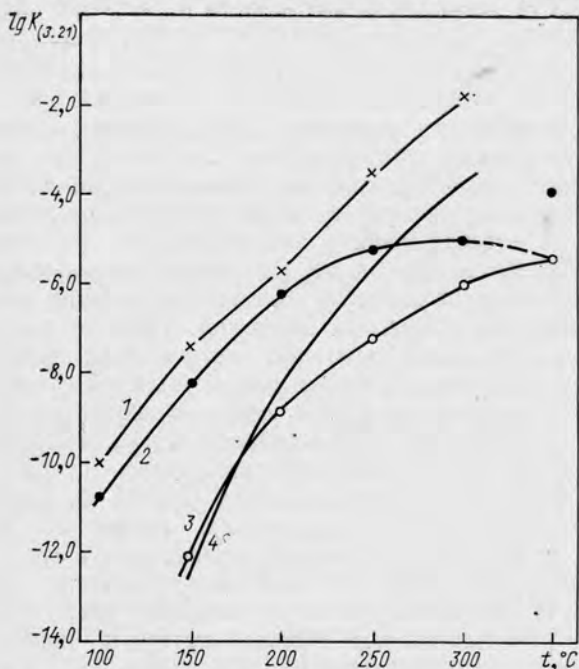


Рис. 16. Зависимость константы равновесия реакции (3.21) от температуры. Значения $K_{(3.21)}$ вычислены с использованием данных:

1 — [27]; 2 — [11]; 3 — [85]; 4 — [31].

вопрос о правомерности которой остается открытым. Почти полное совпадение кривых 3 и 4 при 150—200°С вероятнее всего является случайным.

Учтя все перечисленные соображения, можно сделать заключение, что в области температур 100—300°С действительным значениям $K_{(3.21)}$ в целом ближе всего соответствуют величины этой константы, вычисленные с использованием данных И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковского (кривая 2). При этом температурная зависимость $\lg K_{(3.21)}$ выражается уравнением

$$\lg K_{(3.21)} = -18,72 + 9,55 \cdot 10^{-2} t - 1,657 \cdot 10^{-4} \cdot t^2, \quad (3.25)$$

Термодинамические константы равновесия реакций, протекающих с участием элементарной серы

Реакция	Выражение константы равновесия	lg K					
		100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
$2S_{(ж)} = S_{2(r)} \quad (3.12)$	$K_{(3.12)} = f_{S_2}$	-9,54*	-7,54	-5,94	-4,71	-3,70	-2,85
$S_{2(r)} + 2H_2O_{(r)} = 2H_2S_{(r)} + O_{2(r)} \quad (3.15)$	$K_{(3.15)} = \frac{f_{H_2S}^2 f_{O_2}}{f_{S_2} f_{H_2O}^2}$	-43,8	-38,4	-34,3	-30,9	-28,2	-25,8
$S_{2(r)} + 2O_{2(r)} = 2SO_{2(r)} \quad (3.16)$	$K_{(3.16)} = \frac{f_{SO_2}^2}{f_{S_2} f_{O_2}^2}$	+93,8	+81,6	+72,2	+64,4	+58,5	+53,1
$\frac{3}{2}S_{2(r)} + 2H_2O_{(r)} = 2H_2S_{(r)} + SO_{2(r)} \quad (3.17)$	$K_{(3.17)} = \frac{f_{H_2S}^2 f_{SO_2}}{f_{S_2}^3 f_{H_2O}^2} = K_{(3.15)} K_{(3.16)}^{1/2}$	+3,1	+2,4	+1,8	+1,3	+1,0	+0,7

Реакция	Выражение константы равновесия	lg K					
		100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C
$3S_{(ж)} + 2H_2O_{(r)} = 2H_2S_{(r)} + SO_2_{(r)}$ (3.18)	$K_{(3.18)} = \frac{f_{SO_2} f_{H_2S}^2}{f_{H_2O}^2} = K_{(3.12)}^3 K_{(3.17)}$	-11,2*	-8,9	-7,1	-5,7	-4,5	-3,6
$4S_{(ж)} + 4H_2O_{(ж)} = 3H_2S_{(r)} + H_2^+_{(p-p)} + HSO_4^-_{(p-p)}$ (3.21)	$K_{(3.21)}^{**} = a_{H^+} a_{HSO_4^-} \frac{f_{H_2S}^3}{f_{H_2O}^4}$	-10,8*	-8,1	-6,2	-5,2	-5,0	-5,6
$S_2_{(r)} + 2H_2O_{(ж)} + 3O_2_{(r)} = 4H^+_{(p-p)} + 2SO_4^{2-}_{(p-p)}$ (3.26)	$K_{(3.26)} = \frac{a_{H^+}^4 a_{SO_4^{2-}}}{f_{S_2} f_{O_2}^3} = \frac{K_{(3.21)}^2 (K_{H_2SO_4}^{\prime\prime})^2}{K_{(3.15)}^3 f_{S_2}^4 f_{H_2O}^6}$	+141,9	+117,7	+98,5	+81,5	+66,6	+51,8

* Соответствует равновесию с твердой серой.

** Значения lg K (3.21) вычислены по уравнению (3.25); K (3.21) и K (3.26) выражены в моляльной шкале

коэффициенты в котором были рассчитаны нами способом наименьших квадратов. Расхождения между значениями $K_{(3.21)}$, нанесенными на график рис. 16 и вычисленными по этому уравнению, не превышают 0,05 логарифмической единицы.

Значения $\lg K_{(3.21)}$ при 350°C , рассчитанные по уравнению (3.25), с одной стороны, и с использованием $K_{(3.24)}$, с другой, хорошо согласуются между собой ($-5,60$ и $-5,40$ соответственно). По-видимому, уравнение (3.25) можно считать справедливым вплоть до критической температуры воды. Следует отметить, что при вычислении $\lg K_{(3.21)}$ для 350°C непосредственно на основании данных И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковского получается существенно иная величина ($\lg K = -3,9$).

Значения констант равновесия, наиболее важных из рассмотренных в настоящем разделе реакций, приведены в табл. 16.

РАВНОВЕСИЯ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ $S_{(ж)}-H_2O$

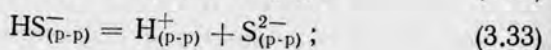
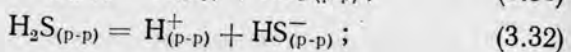
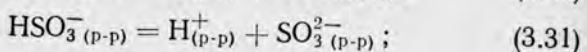
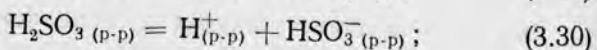
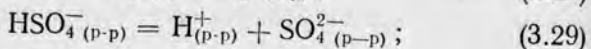
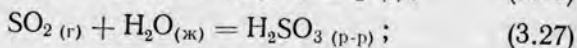
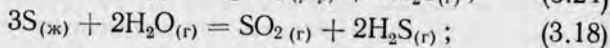
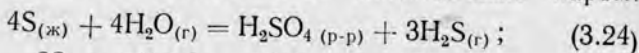
Ранее были опубликованы [73] результаты расчета равновесных активностей основных компонентов в закрытой системе $S-H_2O$, в которой рН раствора и фугитивность кислорода так же, как активности и фугитивности остальных компонентов, не задаются извне, а определяются составом исходной смеси (твердая или жидкая * элементарная сера и вода). Метод расчета и его результаты представляют интерес, прежде всего, в связи с обработкой и интерпретацией результатов экспериментов, выполненных с участием элементарной серы.

Как показали предварительные оценки, в закрытой системе $S_{(ж)}-H_2O$ при температурах выше $200-250^\circ\text{C}$ в значительных количествах присутствуют сернистый газ и сернистая кислота. Поэтому при расчете равновесных активностей мы учли реакции, протекающие с участием этих соединений, а также соединений сульфидной и сульфатной форм серы. Другие формы серы не учитывались.

В том случае, если в расчетах использовать константу равновесия реакции (3.24), в выражение которой входит суммарная активность серной кислоты, равнове-

* Температура плавления серы 119°C .

ние в системе $S_{(ж)}-H_2O$ можно выразить следующими уравнениями, учитывающими образование незаряженных видов частиц при взаимодействии элементарной серы с водой, диссоциацию серной, сернистой и сероводородной кислот в растворе, распределение H_2S и SO_2 , между жидкой и газовой фазами и, наконец, равновесие между жидкой водой и ее насыщенным паром:



При составлении этих уравнений было принято, что серная кислота полностью диссоциирована по первой ступени, а свободная двуокись серы в растворе отсутствует (полностью связана в H_2SO_3).

При условии, что система является закрытой и активности компонентов определяются только составом исходной смеси и температурой, выражения констант равновесия приведенных девяти реакций, протекающих с участием серы и ее соединений, содержат 12 неизвестных. Недостающими для их определения уравнениями служат уравнения баланса. Последние связывают количества компонентов, участвующих в реакции, и в том случае, если в начальном состоянии в системе присутствуют только элементарная сера и вода, имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} n_{H_2S(r)} + n_{H_2S(p-p)} + n_{HS_{(p-p)}^-} + n_{S_{(p-p)}^{2-}} = 3n_{\Sigma H_2SO_4(p-p)} + \\ + 2n_{SO_2(r)} + 2n_{H_2SO_3(p-p)} + 2n_{HSO_3^-(p-p)} + 2n_{SO_3^{2-}(p-p)}; \quad (3.35) \end{aligned}$$

$$n_{\text{H}^+_{(p-p)}} = n_{\text{HSO}_4^-_{(p-p)}} + 2n_{\text{SO}_4^{2-}_{(p-p)}} + n_{\text{HSO}_3^-_{(p-p)}} + 2n_{\text{SO}_3^{2-}_{(p-p)}} + n_{\text{HS}^-_{(p-p)}} + 2n_{\text{S}^{2-}_{(p-p)}} \quad (3.36)$$

Кроме того, по условию имеем

$$n_{\Sigma \text{H}_2\text{SO}_4} = n_{\text{HSO}_4^-_{(p-p)}} + n_{\text{SO}_4^{2-}_{(p-p)}} \quad (3.37)$$

В уравнениях (3.35)—(3.37) участвует число молей каждого компонента, соответствующее при условии равенства объемов жидкой и газовой фаз их молярной концентрации [см. уравнения (2.22) и (2.23)].

Для иллюстрации хода рассуждений, которые приводят к выводу уравнений (3.35) и (3.36), рассмотрим четыре реакции — (3.24), (3.18), (3.27) и (3.28). В результате взаимодействия элементарной серы с водой по реакции (3.24) образуются x молей H_2SO_4 и $3x$ молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$, а по реакции (3.18) — y молей $\text{SO}_{2(r)}$ и $2y$ молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$. В результате реакции (3.27) расходуется z молей $\text{SO}_{2(r)}$ и образуется z молей H_2SO_3 , а реакция (3.28) приводит к израсходованию q молей $\text{H}_2\text{S}_{(r)}$ и образованию q молей $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$. Общее число молей каждого компонента, находящегося в системе после достижения равновесия, определяется уравнениями

$$\begin{aligned} n_{\Sigma \text{H}_2\text{SO}_4_{(p-p)}} &= x; & n_{\text{SO}_2_{(r)}} &= y - z; \\ n_{\text{H}_2\text{S}_{(r)}} &= 3x + 2y - q; & n_{\text{H}_2\text{SO}_3_{(p-p)}} &= z; \\ n_{\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}} &= q, \end{aligned}$$

в которых количества образовавшихся компонентов взяты со знаком плюс, а израсходованных — со знаком минус. Совместное решение пяти частных уравнений дает уравнение баланса для рассмотренных четырех реакций:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{S}_{(r)}} + n_{\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}} &= 3n_{\Sigma \text{H}_2\text{SO}_4_{(p-p)}} + 2n_{\text{SO}_2_{(r)}} + \\ &+ 2n_{\text{H}_2\text{SO}_3_{(p-p)}} \end{aligned} \quad (3.38)$$

Если подобным образом учесть реакции (3.29)—(3.33), получим уравнение (3.35). Уравнение баланса

(3.36) составлено с учетом только этих реакций, протекающих с участием ионов.

Совместное решение 12 уравнений с 12 неизвестными [выражений констант равновесия реакций (3.24), (3.18), (3.27) — (3.33) и уравнений баланса (3.35) — (3.37)] приводит к весьма сложному многочлену высшего порядка, определение неизвестного в котором сопряжено со значительными трудностями. Вычисления неизмеримо упрощаются, если в первом приближении пренебречь второстепенными компонентами [82]. Поскольку первая и вторая константы диссоциации сероводородной кислоты очень малы, активность ионов HS^- и S^{2-} в кислой среде на несколько порядков меньше активности недиссоциированного $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$. Аналогичная картина наблюдается в отношении ионов SO_4^{2-} . Активность ионов HSO_3^- при температурах ниже 200°C становится соизмеримой с активностью недиссоциированной сернистой кислоты. Поэтому пренебрежение ионами HSO_3^- в этой температурной области вносит небольшие погрешности в результаты определения активности $\text{H}_2\text{SO}_{3(p-p)}$ и фугитивности $\text{SO}_{2(g)}$. Вместе с тем это обстоятельство практически не влияет на точность определения активностей соединений сульфидной и сульфатной серы, так как при температурах ниже 200°C они резко преобладают над соединениями четырехвалентной серы. При 250°C и более высоких температурах активность недиссоциированной H_2SO_3 значительно возрастает. Однако одновременное уменьшение констант диссоциации сернистой кислоты приводит к тому, что образование HSO_3^- и тем более SO_3^{2-} на первом этапе расчета можно не учитывать.

Отмеченные обстоятельства позволили вычислить равновесные активности и фугитивности компонентов в системе $\text{S}_{\text{ж}}-\text{H}_2\text{O}$ в три этапа. Сначала вычислили фугитивности H_2S и SO_2 и активности в растворе основных компонентов — $\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$, $\text{H}_2\text{SO}_{3(p-p)}$, а также общую активность серной кислоты, пренебрегая активностями ионов. При этом использовали выражения констант равновесия реакций (3.24) и (3.18), а также реакций (3.27) и (3.28), т. е. констант Генри для SO_2 и H_2S . Численные значения этих констант перевели из моляльной в молярную шкалу, используя соотношение (1.2). Приняв, что поведение сероводорода и сернистого газа подчи-

няется законам идеальных газов, фугитивности газов, входящие в выражения констант равновесия, заменили их концентрациями в газовой фазе в соответствии с уравнением (2.25):

$$f = C_{(r)} RT.$$

Подставив последнее соотношение в выражение для $K_{(3.24)}$, получили

$$K_{(3.24)} = \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} f_{\text{H}_2\text{S}}^3}{f_{\text{H}_2\text{O}}^4} = \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{\text{H}_2\text{S}}^3 (RT)^3}{f_{\text{H}_2\text{O}}^4},$$

а после логарифмирования

$$\lg K_{(3.24)} = \lg a_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4} + 3 \lg C_{\text{H}_2\text{S}} + 3 \lg RT - 4 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.39)$$

Аналогичным путем получили еще три уравнения:

$$\lg K_{(3.18)} = 2 \lg C_{\text{H}_2\text{S}} + \lg C_{\text{SO}_2} + 3 \lg RT - 2 \lg f_{\text{H}_2\text{O}}; \quad (3.40)$$

$$\lg k_{\text{SO}_2} = \lg C_{\text{SO}_2} - \lg a_{\text{H}_2\text{SO}_3} + \lg RT; \quad (3.41)$$

$$\lg k_{\text{H}_2\text{S}} = \lg C_{\text{H}_2\text{S}} - \lg a_{\text{H}_2\text{S}} + \lg RT. \quad (3.42)$$

В качестве пятого уравнения, необходимого для определения активностей и концентраций пяти компонентов, использовали уравнение баланса. При этом приняли, что при всех температурах объемы жидкой и газовой фаз равны между собой [$q=0,5$; см. уравнения (2.22) и (2.23)], а концентрации компонентов в первом приближении равны их активностям. При этих условиях уравнение баланса (3.38), выведенное для рассматриваемых четырех реакций, приобретает вид

$$C_{\text{H}_2\text{S}} + a_{\text{H}_2\text{S}} = 3a_{\Sigma\text{H}_2\text{SO}_4} + 2C_{\text{SO}_2} + 2a_{\text{H}_2\text{SO}_3}. \quad (3.43)$$

Задаваясь активностью (концентрацией) одного из компонентов, по уравнениям (3.39) — (3.42) вычисляли активности (концентрации) остальных компонентов, принимая, что $f_{\text{H}_2\text{O}}$ равна фугитивности насыщенного водяного пара, находящегося в равновесии с чистой водой. Проверку производили по уравнению (3.43). Эти опера-

ции повторяли до тех пор, пока заданная и найденные активности (концентрации) не удовлетворяли последнему уравнению.

На втором этапе рассчитывали активности в растворе ионов H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , HSO_3^- и HS^- , пренебрегая активностями SO_3^{2-} и S^{2-} , которые на несколько порядков ниже. Для расчета использовали выражения соответствующих констант диссоциации [констант равновесия реакций (3.29), (3.30) и (3.32)] и уравнения баланса (3.36) и (3.37). При этом, так же как на первом этапе концентрации приравнивали активностям. Из уравнения (3.36) были исключены члены $n_{SO_3^{2-}}$ и $n_{S^{2-}}$.

Решение системы, состоящей из перечисленных уравнений, относительно a_{H^+} дает следующее уравнение третьей степени, определение в котором активности водородных ионов не представляет трудности:

$$a_{H^+}^3 + ma_{H^+}^2 - na_{H^+} - q = 0, \quad (3.44)$$

где

$$m = K'_{H_2SO_4} - a_{\Sigma H_2SO_4 (p-p)};$$

$$n = 2a_{\Sigma H_2SO_4} K''_{H_2SO_4} + a_{H_2SO_3 (p-p)} K'_{H_2SO_3} + a_{H_2S (p-p)} K'_{H_2S};$$

$$q = a_{H_2SO_3 (p-p)} K''_{H_2SO_4} K'_{H_2SO_3} + a_{H_2S (p-p)} K'_{H_2SO_4} K'_{H_2S}.$$

При определении коэффициентов m , n и q использовали найденные описанным способом активности недиссоциированных H_2SO_3 и H_2S и общую активность серной кислоты.

Вычисление равновесных активностей ионов при температурах $250^\circ C$ и выше можно еще более упростить, так как в этом случае вклад ионов H^+ , образующихся в результате диссоциации HSO_4^- и H_2SO_3 , становится настолько малым, что фактически $a_{H^+} = a_{HSO_4^-} = a_{\Sigma H_2SO_4}$. Определение активностей остальных ионов с учетом этого равенства сводится к элементарным арифметическим операциям.

На третьем этапе, подставляя найденные значения активностей ионов H^+ , HSO_3^- и HS^- в выражения вторых констант диссоциации сернистой и сероводородной кислот, можно определить активности ионов SO_3^{2-} и S^{2-} .

Ионная сила растворов, вычисленная по результатам описанных расчетов, при всех температурах оказывается меньшей 0,001. Если при столь низких значениях ионной силы в уравнениях баланса учесть коэффициенты активности ионов, вызванное этим изменение величин активностей, безусловно, будет намного меньше погрешностей, присущих любым расчетам гидротермальных равновесий. Поэтому в данном случае вычисления были ограничены первым приближением.

Равновесные активности основных компонентов в растворе и фугитивности H_2S и SO_2 в газовой фазе [найденные по уравнению (2.25) после определения концентраций], а также фугитивности кислорода, которые легко вычислить исходя из $K_{(3.15)}$ или $K_{(3.16)}$, показаны на рис. 17, а. Как отмечалось в предыдущем разделе, по результатам этих расчетов, выполненных с использованием константы равновесия реакции (3.24), определение которой основано на экспериментальных данных Быховского, были вычислены значения $K_{(3.21)}$ при температурах 150—350° С. Был, однако, сделан вывод о том, что величины этой константы, найденные путем термодинамического расчета с использованием \bar{C}_{p298}° ионов и молекул, приведенных в работе [11], являются наиболее надежными. Поэтому в последующих расчетах равновесий в системах, содержащих серу, использованы значения $K_{(3.21)}$, вычисленные по уравнению (3.25) (см. табл. 16).

При определении описанным путем активностей компонентов в системе $\text{S}_{(\text{тн})}-\text{H}_2\text{O}$ с использованием этих значений $K_{(3.21)}$ активности H^+ и HSO_4^- оказываются значительно выше (при 150° С примерно на порядок) активностей этих ионов, показанных на рис. 17, а. Это упрощает расчет, поскольку уже при 100—150° С фактически $a_{\text{H}^+} = a_{\text{HSO}_4^-}$. С другой стороны, возрастает ионная сила растворов, вследствие чего вычисления необходимо проводить методом последовательных приближений. Сначала были определены приближительные значения активностей. При этом использовали вместо $K_{(3.24)}$ константу равновесия реакции (3.21), приняв $a_{\text{H}^+} = a_{\text{HSO}_4^-}$, а в уравнении баланса (3.43) член $3a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ заменили членом $3a_{\text{HSO}_4^-}$. Вычислив приближенные значения равновесных активностей, определили ионную силу раст-

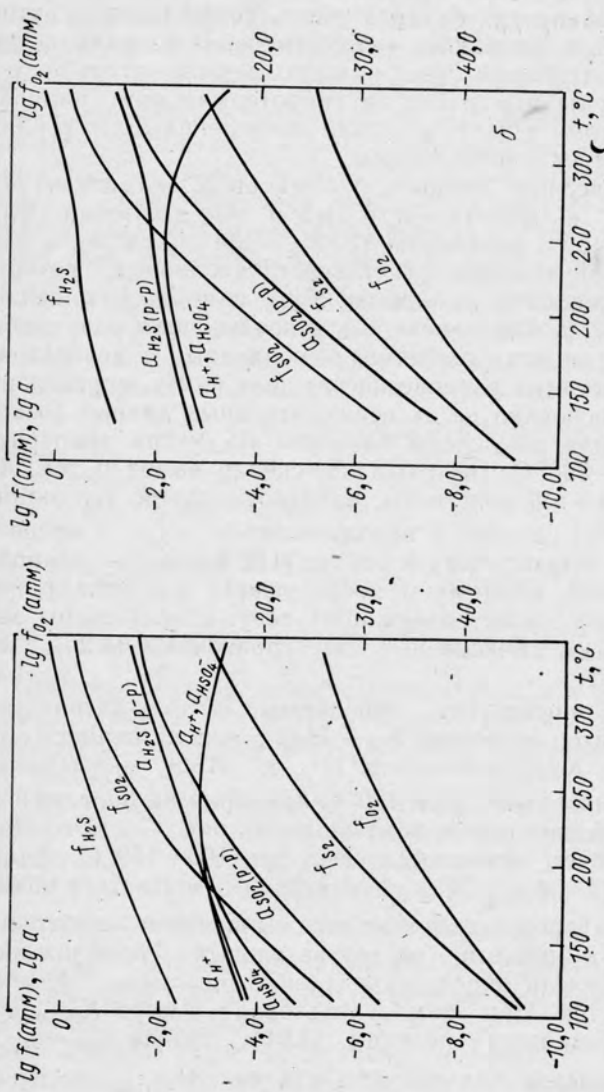


Рис. 17. Активности и фугитивности основных компонентов в закрытой системе $S_{(ж)}-H_2O$, вычисленные с использованием данных [85] (а) и [11] (б).

воров. Для каждого значения μ и температуры по уравнению (1.40) (при условии $\bar{a} = 4,5 \text{ \AA}$, см. гл. 1) нашли коэффициент активности одновалентного иона. Последний учли в уравнении баланса, подставив в него вместо члена $3a_{\text{HSO}_4^-}$ (который, как уже отмечалось, в первом приближении приравняли утроенной концентрации HSO_4^-) член $3a_{\text{HSO}_4^-}/y_1$. Поскольку ионная сила не превышала 0,0074, коэффициенты активности нейтральных частиц в растворе, так же как газов в газовой фазе, приняли равными единице. Вычисления были ограничены вторым приближением, так как дальнейшее уточнение μ и y_1 фактически уже не меняет значений активностей компонентов. Окончательные результаты расчетов показаны на рис. 17, б.

Комбинируя константы равновесия реакций (3.12) и (3.21), легко вычислить константу равновесия реакции двухатомной газообразной серы с водой, протекающей с образованием сероводорода и бисульфат-иона. Используя эту константу, а также $K_{(3.17)}$, можно рассчитать равновесные активности компонентов при любом заданном значении f_{S_2} , меньшем $f_{\text{S}_2(\text{насыщ})}$. Способ расчета принципиально не отличается от рассмотренного, хотя при определенных значениях f_{S_2} и температуры он усложняется из-за необходимости учета некоторых ионов уже на первом этапе вычислений. Следует отметить, что при использовании в качестве уравнения баланса уравнения (3.35) фугитивность кислорода при данной температуре не зависит от фугитивности двухатомной серы, так как соотношение активностей окисленных и восстановленных форм серы, определяемое уравнением баланса, остается неизменным при любых f_{S_2} .

В заключение следует подчеркнуть, что результаты описанных расчетов свидетельствуют о существенной роли, которую в системе $\text{S}_{(\text{ж})}-\text{H}_2\text{O}$ (т. е. в относительно сильноокислой среде) начинают играть соединения четырехвалентной серы при температурах выше $250-300^\circ \text{C}$. При этом фугитивность сернистого газа и активность $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{p-p})$ становятся соизмеримыми с $f_{\text{H}_2\text{S}}$ и $a_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}$, хотя всегда выражаются несколько меньшими величинами.

РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ТВЕРДОЙ
И ЖИДКОЙ ФАЗАМИЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ
В ВОДЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Все важнейшие рудные и жильные минералы принадлежат к числу труднорастворимых соединений, что и определяло возможность их образования в гидротермальных условиях и последующее существование в течение геологических периодов времени. Однако помимо компонентов, которые при осаждении из жидкой фазы давали начало рудным и жильным минералам, гидротермальные растворы в значительных концентрациях содержали хорошо растворимые соединения, принадлежащие к числу сильных электролитов, прежде всего, очевидно, хлористый натрий (см. гл. 6). Последний хорошо растворим в воде, причем растворимость непрерывно возрастает с повышением температуры вплоть до 700°C [108]. Вследствие этого критические явления в насыщенном растворе NaCl отсутствуют. В ненасыщенных растворах они наступают при тем более высокой температуре, чем выше концентрация хлористого натрия. Очевидно, что присутствие в небольших концентрациях других веществ в таких растворах не должно существенно влиять на их критическую температуру.

Благодаря усилиям многих исследователей и особенно М. И. Равича и сотр. в настоящее время изучена растворимость в воде многих солей щелочных металлов при высоких температурах и давлениях. Некоторые из них по характеру температурной зависимости растворимости не отличаются от хлористого натрия [109—111 и др.]. Однако растворимость ряда соединений (NaF , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и др.), хорошо растворимых в воде при нормальных условиях, с повышением температуры если и возрастает, то лишь в ограниченном температурном интервале, а затем, проходя через максимум.

убывает [112—114 и др.]. При температурах, приближающихся к критической температуре чистой воды, растворимость становится незначительной, в результате чего критические явления наступают и в насыщенных растворах (системы с двумя критическими точками P и Q [115]). Очевидно, что подобная картина должна наблюдаться и в растворах, не содержащих в своем составе хорошо растворимых солей, но насыщенных по отношению к какому-либо труднорастворимому соединению, концентрация которого в жидкой фазе очень невелика.

Растворимость в чистой воде важнейших жильных минералов*, или по крайней мере многих из них, также возрастает с увеличением температуры, проходит через максимум и далее понижается. При давлении насыщенного водяного пара максимальная растворимость кварца в воде отмечается при температуре, которая несколько ниже $T_{кр}^{**}$ (рис. 18, *а*), а максимальная растворимость барита и флюорита — при температурах ниже 200°C (рис. 18, *б*). Вместе с тем растворимость кальцита в воде и растворах NaCl в присутствии углекислоты при $p_{\text{CO}_2} = \text{const}$ непрерывно убывает с повышением температуры вплоть до 300°C (рис. 19). Как было недавно установлено С. Д. Малинным и А. Б. Кануковым [128], в температурной области $300\text{—}600^\circ\text{C}$ кривые, характеризующие растворимость CaCO_3 в 1 M растворе NaCl при $P=600 \text{ атм}$ и постоянном содержании CO_2 , проходят через минимум, положение которого зависит от C_{CO_2} .

Что касается рудных минералов, прежде всего простых сульфидов и окислов, принадлежащих к числу наиболее труднорастворимых соединений, то надежные экспериментальные данные, характеризующие их растворимость в чистой воде, отсутствуют. Результаты же расчетов показывают, что растворимость большинства сульфидов должна возрастать с повышением температуры до 300°C . Из-за склонности основных тяжелых

* Превосходный обзор экспериментальных данных по этому вопросу был сделан Холландом [116].

** При температурах до 250°C зависимость $\lg S_{\text{SiO}_2}$ от $1/T$ $^\circ\text{K}$ фактически является прямолинейной и для кварца выражается уравнением [117] $\lg S \text{ (мг/1000 г H}_2\text{O)} = 4,829 - \frac{1132}{T}$.

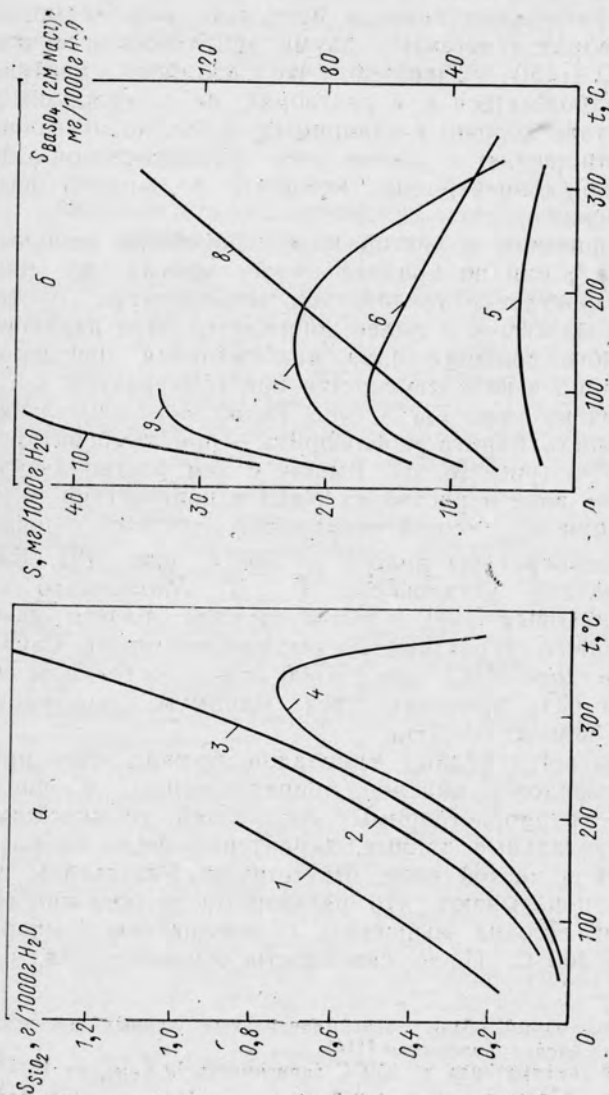


Рис. 18. Растворимость в воде кремнезема (а), в воде и растворах NaCl барита и флюорита (б): 1 — аморфный кремнезем [118]; 2 — кристобалит [119]; 3 — кварц ($P=1000 \text{ ат.м}$) [120]; 4 — кварц ($P=P\text{-H}_2\text{O}$ насыщ.) [121, 120]; 5 — барит (H_2O) [122, 123]; 6 — флюорит (H_2O) [124]; 7, 8 — барит (0.25 и 2.0 М раствор NaCl соответственно) [124]; 9, 10 — флюорит (0.1 М и 2.0 М раствор NaCl соответственно) [124].

металлов к комплексообразованию равновесие между раствором, содержащим хорошо растворимый электролит, и осадком сульфида или окисла тяжелого металла обычно определяется несколькими частными реакциями. Температурная зависимость их констант равновесия и должна обуславливать температурную зависи-

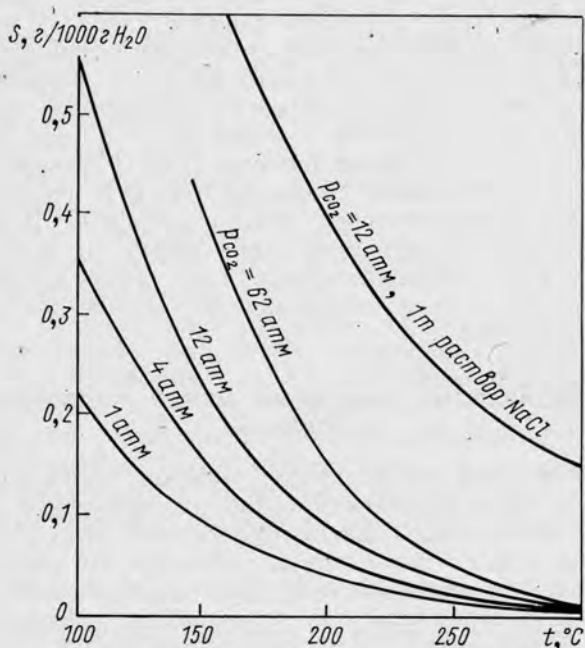


Рис. 19. Растворимость кальцита в воде при различных температурах и парциальных давлениях CO_2 [126, 127].

мость растворимости твердой фазы. Более подробно эти вопросы рассматриваются в следующих разделах.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о повышении растворимости твердых веществ в воде с увеличением давления по крайней мере в области не очень высоких давлений. При комнатной температуре влияние давления на растворимость сравнительно невелико [129], однако с повышением температуры, особенно более чем до 300°C , роль давления значительно возрастает. Например, при температуре

350°С растворимость карбоната натрия в воде увеличивается с повышением давления до 1000 атм приблизительно в 10 раз [130]. Установлено подобное же существенное влияние давления на растворимость некоторых других солей щелочных металлов. Зависимость от давления растворимости труднорастворимых соединений при повышенных температурах исследована недостаточно. Лучше других изучено влияние давления на растворимость кварца, которое становится очень существенным при температурах выше 300°С. С повышением давления максимальная растворимость кварца соответствует все более высоким температурам, а сам максимум становится все более пологим [121]. Растворимость кварца при постоянном давлении 1000 атм непрерывно возрастает с температурой вплоть до 550°С. Вследствие этого, при температурах выше 300°С она все более отличается от растворимости в воде под давлением насыщенного пара и превышает ее в несколько раз вблизи $T_{кр}$ воды.

МЕТАСТАБИЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РАСТВОРОМ И ОСАДКОМ

Известно, что растворимость тонкодисперсного осадка какого-либо соединения выше растворимости крупных его кристаллов с плоскими гранями. Это обусловлено тем, что с повышением дисперсности вещества возрастает его поверхностная энергия, вследствие чего имеет место стремление к уменьшению поверхности осадка. В результате, если дисперсный осадок, находящийся в соприкосновении с раствором, состоит из частиц разных размеров, происходит непрерывное растворение мелких частиц и рост более крупных за счет переотложения вещества. С этими явлениями связано хорошо известное в лабораторной практике старение свежесажденных осадков.

В результате старения осадка и увеличения размеров слагающих его частиц, концентрация раствора медленно понижается. Это происходит до тех пор, пока осадок не станет настолько крупнозернистым, что поверхностные явления уже не будут оказывать заметного влияния на концентрацию насыщенного раствора. Такой осадок термодинамически устойчив и находится в состоянии истинного равновесия с раствором. Если

подходить строго, растворимости соединения соответствует концентрация насыщенного раствора в присутствии крупнокристаллической твердой фазы. Следует заметить, что перекристаллизация осадка протекает с тем большей скоростью, чем выше температура.

Влияние дисперсности осадка на растворимость заметно проявляется лишь при очень малых размерах частиц (обычно меньше 1 мкм). Опубликованные в литературе экспериментальные данные позволяют предполагать, что концентрация насыщенного раствора над тонкодисперсным осадком труднорастворимого безводного соединения едва ли может больше чем в 3—5 раз превышать концентрацию, соответствующую истинному равновесию между раствором и осадком [131—133]. Для водных соединений, в частности гидроокисей металлов, эти различия могут, вероятно, существенно возрасти.

Если твердая фаза способна существовать в виде нескольких кристаллических модификаций, наименее устойчивая ее форма характеризуется наибольшей «растворимостью», а термодинамически стабильная — наименьшей. Например, термодинамически устойчивой формой кремнезема является кварц, в который при воздействии водных растворов по следующей схеме превращаются все остальные метастабильные формы SiO_2 [134, 135]:

кварцевое стекло \longrightarrow кристобалит \longrightarrow халцедон \longrightarrow кварц.

Сопоставление экспериментальных данных (см. рис. 18, а), полученных разными авторами, показывает, что растворимость SiO_2 понижается в соответствии с этой схемой. При повышенных температурах растворимость кварца ниже растворимости аморфного кремнезема в несколько раз.

При низких температурах метастабильные формы могут существовать столь длительное время, что это приобретает важное геологическое значение. Примерами могут служить арагонит и гидратированные окислы железа [136]. Более того, при определении растворимости метастабильных форм не исключено достижение равновесия как «снизу», (путем растворения ранее полученного осадка), так и «сверху» (путем осаждения твердой фазы из гомогенного раствора). Последнее объясняется тем, что если при каком-либо процессе

вещество может образоваться в разных формах, то сначала образуется наименее устойчивая форма, которая затем превращается в самую устойчивую, проходя через формы промежуточной устойчивости, если они существуют (закон последовательных реакций Оствальда). Результаты экспериментов, характеризующие подход к равновесию с двух сторон при определении растворимости аморфного кремнезема, были описаны Краускопфом [137].

Несмотря на то, что в рассмотренных примерах понятие «растворимость» не имеет строгого термодинамического смысла*, его обычно используют в подобных случаях, так как в процессе превращения твердой фазы в термодинамически стабильную меняется только ее структура. Изменение же химического состава в тех условиях, в которых экспериментальным путем определяется растворимость, вносит, как правило, столь большие неопределенности в получаемые результаты, что часто лишает их всякого смысла.

Отметим, наконец, что соединения сложного состава под воздействием воды или водного раствора могут претерпевать разложение. При этом составные части соединения переходят в раствор в ином соотношении, чем они находились в твердой фазе. Одновременно изменяется ее состав, причем образуются одна или несколько новых твердых фаз более простого состава. В подобных случаях говорят об инконгруэнтном растворении вещества.

Инконгруэнтное растворение минералов, по-видимому, широко распространено в природных условиях и имеет существенное значение в геохимических процессах: по крайней мере большинство породообразующих минералов растворяются в воде инконгруэнтно [139—141]. Это же, вероятно, относится и к некоторым типичным жильным и рудным минералам [142].

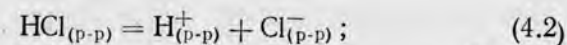
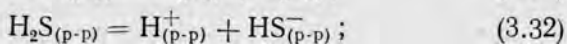
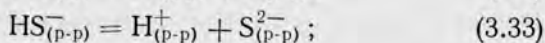
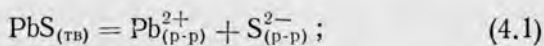
ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА

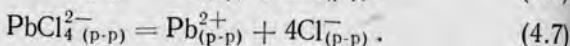
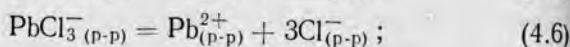
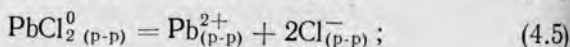
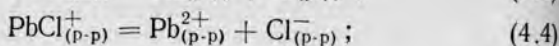
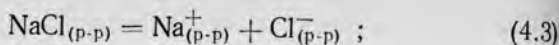
Основные тяжелые металлы образуют устойчивые комплексы со многими неорганическими аддендами,

* Интересная попытка оценить изменение свободной энергии в процессе старения осадка и превращения его в термодинамически стабильную форму сделана недавно Ю. П. Мельником [138].

вследствие чего растворение рудных, а также многих жильных минералов в водных растворах электролитов обычно сопровождается комплексобразованием. Если к раствору, насыщенному по отношению к труднорастворимому осадку состава Me_nV_m , добавить некоторое количество анионов В, концентрация металла в растворе, т. е. растворимость осадка, понизится. Это явление объясняется действием одноименного иона и находится в полном соответствии с произведением растворимости осадка, величина которого при данной температуре постоянна. Вместе с тем дальнейшее повышение концентрации в растворе аниона в большинстве случаев приводит к увеличению растворимости, что обусловлено образованием комплексов MeV_q , где $q > m$. Таким образом, кривая, характеризующая зависимость растворимости труднорастворимого соединения от концентрации в растворе аниона, который в данном случае является аддендом, характеризуется наличием минимума. Последний отмечается не всегда, поскольку добавление уже совсем небольших количеств аниона может приводить к комплексобразованию. В общем случае значительное повышение растворимости труднорастворимого соединения в растворе, содержащем избыток осадителя, служит косвенным указанием на образование комплексов.

Уже из сказанного следует, что растворение труднорастворимых веществ в водных растворах и образование их осадков, как правило, представляют собой сложные химические процессы. Даже в тех случаях, когда мы имеем дело с растворами относительно простого состава, равновесие в системе может определяться большим числом частных реакций. Например, основываясь на опубликованных физико-химических данных, можно предполагать, что равновесие между осадком сульфида свинца и водным раствором $NaCl$, содержащим кроме того некоторое количество соляной кислоты, описывается следующими уравнениями реакций [24]:





При строгом подходе этот список следовало бы дополнить уравнениями реакций образования (диссоциации) гидросульфидных и гидроксильных комплексов свинца. Однако в кислых растворах, не содержащих избытка сульфидной серы, их концентрации по сравнению с концентрацией хлоридных комплексов настолько малы, что ими можно пренебречь. Не имеет реального значения в кислой среде и реакция (3.33), поскольку константа ее равновесия ($K_{\text{H}_2\text{S}}''$) выражается очень малой величиной. С другой стороны, обычно принимают, что при невысоких температурах диссоциация HCl и NaCl является полной, поскольку константы равновесия реакций (4.2) и (4.3) в этих условиях достаточно велики.

Растворимость твердого вещества определяется суммарной концентрацией в растворе составляющих его элементов. Для рассмотренного случая имеем

$$S_{\text{PbS}} = C_{\Sigma\text{Pb}} = C_{\Sigma\text{S}} , \quad (4.8)$$

где S_{PbS} — растворимость сульфида свинца,

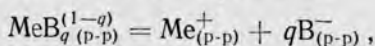
$$C_{\Sigma\text{Pb}} = C_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{PbCl}^+} + C_{\text{PbCl}_2^0} + C_{\text{PbCl}_3^-} + C_{\text{PbCl}_4^{2-}} ; \quad (4.9)$$

$$C_{\Sigma\text{S}} = C_{\text{S}^{2-}} + C_{\text{HS}^-} + C_{\text{H}_2\text{S}} . \quad (4.10)$$

Вклад концентрации каждой из частиц в величину растворимости нередко существенно различен. В том случае, если один из комплексов резко преобладает, растворимость определяется концентрацией этого комплекса. Однако возможно одновременное существование нескольких комплексов в соизмеримых концентрациях. При отсутствии в растворе анионов, образующих комплексы с данным металлом, растворимость осадка может определяться концентрацией простых ионов металла.

Необходимо отметить, что помимо той роли, которую данные по растворимости могут играть для непосред-

ственного решения некоторых геохимических вопросов, изучение растворимости труднорастворимых веществ является одним из путей определения состава комплексов металлов в растворе и констант их нестойкости. При экспериментальном изучении комплексообразования в растворах методом растворимости в большинстве случаев определяют зависимость концентрации металла в растворе от общей концентрации аниона, принимающего участие в комплексообразовании. В простейшем случае, если в растворе присутствует только тот анион, который входит в состав осадка, и образуется один моноядерный комплекс, определение его состава часто не представляет собой затруднений, хотя, конечно, для этого необходимо иметь достаточно точные экспериментальные величины, характеризующие растворимость осадка* при различных концентрациях аниона. Соответствующая зависимость, выраженная в логарифмическом масштабе, является прямолинейной, что указывает на присутствие в растворе только одного комплекса. Константа равновесия реакции



называемая константой нестойкости комплекса, определяется соотношением

$$K = \frac{C_{\text{Me}^+} C_{\text{B}^-}^q}{C_{\text{MeB}_q^{(1-q)}}} .$$

После подстановки в него значения C_{Me^+} , найденного из произведения растворимости $\left(C_{\text{Me}^+} = \frac{L_{\text{MeB}}}{C_{\text{B}^-}} \right)$, объединения K и L в новую константу и логарифмирования полученного выражения, получаем [143]

$$\lg C_{\text{MeB}_q^{(1-q)}} = -\lg K' + (q-1) \lg C_{\text{B}^-} ,$$

т. е. уравнение прямой линии. По тангенсу угла наклона прямой легко определить величину q , а по отрезку на оси ординат — значение $-\lg K'$. Очевидно, что последующее определение константы нестойкости комп-

* Обычно определяют концентрацию в растворе металла.

лекса невозможно, если неизвестно произведение растворимости твердой фазы.

В некоторых случаях для выяснения состава комплексов изучают зависимость растворимости осадка не от концентрации аниона, а от кислотности раствора при $C_B = \text{const}$ или определяют как ту, так и другую зависимость. Именно таким путем изучалась растворимость сульфидов тяжелых металлов в растворах, содержащих избыток сульфидной серы; результаты определения растворимости были использованы для оценки состава комплексов (см. далее).

Как уже отмечалось, равновесие между раствором и осадком труднорастворимого соединения во многих случаях определяется большим числом реакций. Поскольку константы их равновесия являются постоянными при данной температуре, изменение концентрации любого из компонентов, присутствующего в растворе, приводит к изменению, хотя бы ничтожному, концентраций остальных компонентов и, следовательно, растворимости. Если известны состав частиц, фактически определяющих растворимость, а также константы равновесия протекающих с их участием реакций, величину растворимости можно найти расчетным путем.

Присутствие посторонних электролитов в растворе и их концентрация влияет на растворимость твердой фазы, с одной стороны, вследствие комплексообразования с металлом, а с другой, в результате изменения ионной силы раствора и соответствующего изменения коэффициентов активности ионов. Термодинамическое произведение растворимости твердой фазы состава MeB , написанное с учетом соотношения (1.38), определяется выражением

$$L_{MeB} = m_{Me} \gamma_{Me} m_B \gamma_B.$$

Принимая, что $\gamma_{Me} \cong \gamma_B$, имеем

$$L_{MeB} = m_{Me}^2 \gamma_{Me}^2,$$

откуда следует:

$$m_{Me} = \frac{1}{\gamma_{Me}} \sqrt{L}.$$

При не очень высоких ионных силах коэффициенты активности меньше единицы и уменьшаются с повышением μ , поэтому с увеличением концентрации фонового

электролита концентрация металла в растворе, определяемая аналитически, возрастает.

Наряду с многочисленными случаями эффективного влияния состава раствора на растворимость трудно-растворимых соединений, можно привести примеры, иллюстрирующие отсутствие этого влияния. Наибольший интерес в этом отношении представляет растворимость SiO_2 . Установлено, в частности, что растворимость аморфного кремнезема при комнатной температуре в растворах HCl и NaOH фактически не зависит от концентрации водородных ионов в области $\text{pH} \approx 1-9$ [144] и почти не меняется (по сравнению с растворимостью в чистой воде) в 1 М растворах NaCl и NaClO_4 [145]. Точно так же растворимость кварца в растворах хлористого натрия (1—7 вес. %) при температурах до 340°C совсем или почти не отличается от растворимости в чистой воде [146]. В сильнощелочных растворах растворимость кварца при повышенных температурах резко возрастает [147].

На том основании, что растворимость различных форм кремнезема в указанных выше растворах не зависит от их состава и pH , а также исходя из результатов прямых аналитических определений, большинство исследователей считает, что в кислых — слабощелочных растворах кремнезем находится в виде незаряженных частиц состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В щелочной среде происходит диссоциация кремневой кислоты с образованием моно- и димерных ионов [148, 149].

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ОТСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Продолжавшаяся несколько десятилетий дискуссия о переносе гидротермальными растворами основных тяжелых металлов может служить превосходным примером той роли, которую играют в геохимии данные по растворимости минералов вообще и по растворимости сульфидов в частности. Давно известно, что сульфиды тяжелых металлов очень плохо растворимы в воде и разбавленных водных растворах. Именно из-за этого экспериментальные определения растворимости сульфидов долгое время не давали достоверных результатов. Неоднократно предпринимавшиеся попытки рас-

четного определения растворимости приводили к получению настолько малых величин, что ими нельзя было объяснить перенос тяжелых металлов от источника до места отложения. Принципиальное решение этой проблемы было получено лишь в послевоенные годы, когда применение новейших методов определений концентраций металлов в растворах, а также устранение методических погрешностей, допускавшихся в ранних работах, позволили получить надежные экспериментальные данные, характеризующие растворимость сульфидов. Было установлено, что при избытке сероводорода она резко возрастает в результате комплексообразования, которое, таким образом, значительно повышает способность тяжелых металлов к миграции в присутствии сульфидной серы.

Образование гидросульфидных и гидроксильных комплексов металлов в какой-то степени должно происходить при растворении сульфидов даже в чистой воде, хотя в большинстве случаев, по-видимому, их концентрации в этих условиях очень малы и практически не влияют на растворимость [150]. Однако даже если концентрация какого-либо комплекса превышает концентрацию простых ионов металла, определение последней без учета комплексообразования представляет интерес: в первом приближении можно принять, что эта концентрация характеризует минимальную возможную растворимость сульфида при данной температуре.

Определение растворимости расчетным путем производилось неоднократно, но во всех случаях до разработки надежных методов оценки при повышенных температурах произведений растворимости сульфидов и констант диссоциации сероводородной кислоты. В настоящих расчетах были использованы пересмотренные значения этих констант; методы и результаты их определения были описаны в гл. 1 (см. табл. 8 и 9).

При вычислении активностей металла в растворе, равновесном с осадком соответствующего сульфида, было учтено, как обычно, образование ионов HS^- и H_2S [см. реакции (3.32) и (3.33)]. Активность ионов металлов определяли по уравнениям

$$a_{\text{Me}^+} = \sqrt[3]{2L_{\text{Me}_2\text{S}}\alpha} \quad \text{и} \quad a_{\text{Me}^{2+}} = \sqrt{L_{\text{MeS}}\alpha},$$

где $\alpha = 1 + \frac{a_{H^+}}{K'_{H_2S}} + \frac{a_{H^+}^2}{K'_{H_2S} K''_{H_2S}}$ [151]. Результаты расчетов, выполненных для двух значений рН, приведены в табл. 17.

Таблица 17

Равновесные активности * металлов в растворе в присутствии осадков сульфидов

Сульфид	рН = 3			
	25°C	100°C	200°C	300°C
PbS	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
ZnS	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ S	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-10}$	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
Cu ₂ S	$6,8 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$
CuS	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-8}$
FeS	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
FeS ₂	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$

Продолжение табл. 17

Сульфид	рН = 7			
	25°C	100°C	200°C	300°C
PbS	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
ZnS	$6,6 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-15}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$
Cu ₂ S	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$5,1 \cdot 10^{-12}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$
CuS	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$8,9 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-12}$
FeS	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$
FeS ₂	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$

* В моляльной шкале.

Что касается экспериментального определения растворимости сульфидов в чистой воде, то ни одну из попыток, предпринятых как в начале этого века, так и в последнее время, нельзя назвать успешной. Растворимость, очевидно, настолько мала, что ее очень трудно достоверно найти с помощью существующих мето-

дов, особенно при повышенных температурах*. Концентрации металла, которые для этих условий находят экспериментальным путем, вероятно, определяются загрязнением раствора или другими факторами, обуславливающими появление случайных или систематических погрешностей.

Из последних работ отметим в связи с этим работу Вукотича [155], определявшего растворимость PbS , ZnS и $CuFeS_2$ в воде при $100-350^\circ C$. По данным автора, растворимость сульфидов свинца и цинка не зависит от температуры и измеряется соответственно величинами $n \cdot 10^{-5}$ и $n \cdot 10^{-4}$ г/л. Последнее значение приближается к растворимости ZnS в сероводородной среде, благоприятной для комплексообразования. Еще более высокую величину растворимости ZnS ($n \cdot 10^{-3}$ г/л при $130^\circ C$) получил Релли [156]**. Вместе с тем, Эллису [158], который также пытался определить растворимость ZnS в воде (при $194-300^\circ C$), не удалось добиться получения воспроизводимых результатов, лежащих в пределах $(0 \div n) \cdot 10^{-3}$ г/л. Все экспериментальные значения «растворимости» сульфидов в чистой воде намного превышают концентрации соответствующих металлов, вычисленные из произведений растворимости (см. табл. 17), что, однако, в данном случае нельзя объяснить образованием комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФИДОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Ниже рассматриваются результаты количественных исследований растворимости сульфидов, выполненных в послевоенные годы. Критический обзор наиболее интересных ранних работ был сделан Я. И. Ольшанским [151], поэтому здесь они не затрагиваются. Точно так

* Растворимость рудных минералов, принадлежащих к классу окислов, также, очевидно, ничтожно мала. В ряде работ, посвященных ее определению, установлен лишь возможный верхний предел растворимости, соответствующий чувствительности аналитического метода. Таким путем было установлено, что растворимость магнетита в чистой воде при 183 и $299^\circ C$ (при давлениях соответственно 690 и 1025 бар) менее $2 \cdot 10^{-5}$ г/л [152], растворимость уранинита при 200 и $360^\circ C$ также менее $2 \cdot 10^{-5}$ г/л [153], а растворимость гематита, по-видимому, ниже $1 \cdot 10^{-5}$ г/л [154].

** Более подробные замечания по поводу результатов Релли и Вукотича см. в работе Б. Н. Мелентьева и др. [157].

же не рассматриваются экспериментальные данные по растворимости сульфидов в сильнощелочных полисульфидных растворах. Исключение составляют те сведения, которые были получены в результате исследования растворимости в широкой области рН растворов — от сильнокислой до сильнощелочной.

В 1949 г. Тредвелл и Гепенстрик [159] опубликовали сообщение об определении растворимости сульфида серебра в растворах, насыщенных сероводородом.

В работе было впервые установлено резкое увеличение растворимости в присутствии H_2S по сравнению с растворимостью в чистой воде, высказано обоснованное предположение об образовании гидросульфидного комплекса серебра и сделана оценка константы его нестойкости. Впоследствии был выполнен ряд обстоятельных экспериментальных исследований растворимости сульфидов свинца, серебра, цинка, кадмия и ртути. При этом растворы во всех работах содержали в относительно высоких концентрациях сульфидную серу, что исключало возможность получения ошибочных результатов вследствие окисления сульфидов. Для предотвращения образования коллоидов, а в ряде случаев и для поддержания на постоянном уровне ионной силы в раствор вводили какой-либо сильный электролит. Сульфиды получали синтетическим путем из химически чистых реактивов, чем устранялось влияние на растворимость примесей, неизбежно присутствующих в природных минералах.

В более ранних работах величина рН раствора менялась путем добавления небольших количеств кислоты (чаще всего HCl) или щелочи ($NaOH$). Определенная концентрация сульфидной серы создавалась при этом посредством пропускания через раствор сероводорода. Таким образом, определялась растворимость сульфида в растворах, насыщенных H_2S при атмосферном давлении. Прямые аналитические определения общей концентрации серы в растворе [160] показали, что в кислой среде (рН = 1,0 ÷ 5,5) она находится в пределах 0,093—0,105 М, т. е. по существу соответствует растворимости сероводорода в чистой воде. В нейтральных и щелочных растворах, содержащих гидроокись натрия, общая концентрация серы возрастает вследствие образования $NaHS$.

С другой стороны, в более поздних работах Шварценбаха [161, 164] и Гюбели с соавт. [162, 163] определенная величина рН (за исключением очень малых и очень больших) задавалась с помощью буферов, а необходимая концентрация сульфидной серы — путем добавления определенных количеств NaHS или Na_2S . Это позволяло проводить эксперименты в широкой области рН при постоянной и строго определенной общей концентрации серы, которую можно было менять в случае необходимости.

Условия проведения экспериментов, выполненных в широком диапазоне рН, характеризуются в табл. 18*.

Результаты определения растворимости сернистого серебра, полученные разными авторами [132, 159, 161], значительно расходятся между собой. В какой-то мере это связано с меньшей концентрацией сульфидной серы в работе [161], с различной ионной силой растворов, а также разной дисперсностью осадков, однако едва ли расхождения, достигающие 2—3 порядков, обусловлены влиянием только этих факторов.

Из трех серий результатов, характеризующих растворимость Ag_2S , наибольшего доверия заслуживают превосходно согласующиеся между собой данные Шварценбаха и Видмера, работа которых в целом отличается большой обстоятельностью. То же самое следует отметить в отношении определений растворимости сульфида ртути, выполненных этими исследователями. Что касается растворимости PbS , то характеризующие ее данные Хемли [160] и Андерсона [167] хорошо согласуются между собой.

Растворимость сульфидов в условиях, которые указаны в табл. 18, находится в пределах от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ М в области рН от 1 до 10 (рис. 20). В определенных интервалах рН растворимость сильно зависит от кислотности раствора. За исключением сильноокислой среды, общая концентрация металла в растворе, найденная экспериментальным путем, на много порядков превышает концентрацию его простых ионов, вычисленную из произведения растворимости или найденную потенциометрическим методом. Отсюда следует, что в

* В этих опытах концентрация сульфидной серы была сравнительно невелика. Определения растворимости ряда сульфидов при очень высоких концентрациях NaHS и парциальных давлениях H_2S были выполнены Барнсом и сотр. [165, 166 и др.].

Условия проведения опытов по определению растворимости сульфидов при комнатной температуре

Сульфид	$t, ^\circ\text{C}$	Область рН	μ	$C_{\Sigma S}, \text{ моль/л}$	Литература
Ag_2S	20	1,0—7,0 ($\text{HClO}_4, \text{NaOH}$)	0,1* ($\text{HClO}_4, \text{NaClO}_4$)	$\text{H}_2\text{S}_{\text{насыщ}}$	[159]
Ag_2S	25	1,0—7,0 (HCl, NaOH)	0,1* ($\text{HCl}, \text{NaCl}, \text{NaOH}$)	$\text{H}_2\text{S}_{\text{насыщ}}$	[132]
Ag_2S	20	0,0—13,9 (буферные смеси)	1,0 (NaClO_4)	0,020	[161]
PbS	25	1,05—7,9 (HCl, NaOH)	0,1** ($\text{HCl}, \text{NaCl}, \text{NaOH}$)	$\text{H}_2\text{S}_{\text{насыщ}}$	[160]
ZnS	25	0,7—13,4 ($\text{HClO}_4, \text{NaOH}$)	1,0 (NaClO_4)	0,0004—0,01	[162]
CdS	25	0,5—13,7 ($\text{HClO}_4, \text{NaOH}$, буферные смеси)	1,0 (NaClO_4)	0,021	[163]
HgS	20	0,0—14,0 (HCl, KOH , буферные смеси)	1,0 (KCl)	0,019	[164]

* В опытах, проводившихся при $\text{pH}=7$, ионная сила была близка к 0,2, так как исходные растворы содержали NaCl и NaOH в концентрациях 0,1 М.

** При $\text{pH}=7,9$ растворимость определялась в 1,0 М растворе NaOH , насыщенном H_2S , ионная сила которого была близка к 1,0.

растворах, содержащих избыток сульфидной серы, большая часть металлов связана в комплексы.

Имеющихся экспериментальных данных в большинстве случаев недостаточно для однозначного заключения о составе комплексов, который установлен лишь с той или иной степенью вероятности. К числу немногих

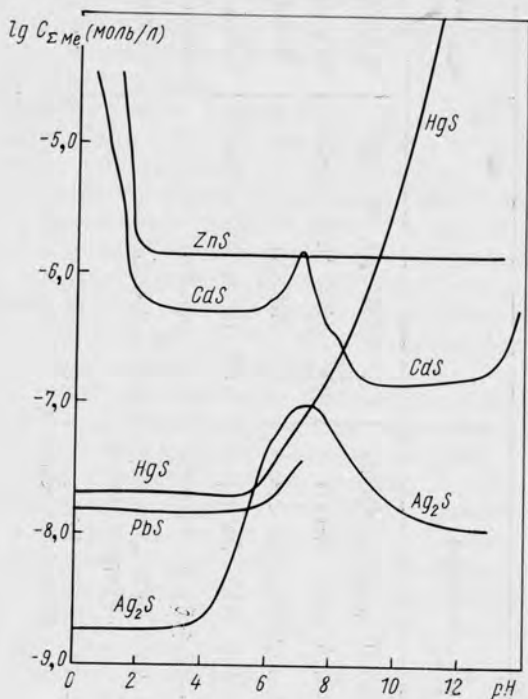


Рис. 20. Растворимость осажденных сульфидов при комнатной температуре (см. табл. 18).

комплексов, состав которых едва ли можно поставить под сомнение, принадлежат комплексы ртути. Определение их состава может служить примером, иллюстрирующим те трудности, которые возникают при решении подобных задач.

Как установили Шварценбах и Видмер [164], кривая, характеризующая зависимость растворимости сульфида ртути от pH раствора, имеет постоянный наклон при $pH < 5$ и $pH > 9$ (рис. 21). Отсюда следует,

что общая концентрация ртути в растворе обусловлена присутствием преимущественно одного комплекса. Состав последнего в указанных интервалах рН различен, поскольку соответствующие им кривые имеют разный наклон. Состав комплекса, как это справедливо предпо-

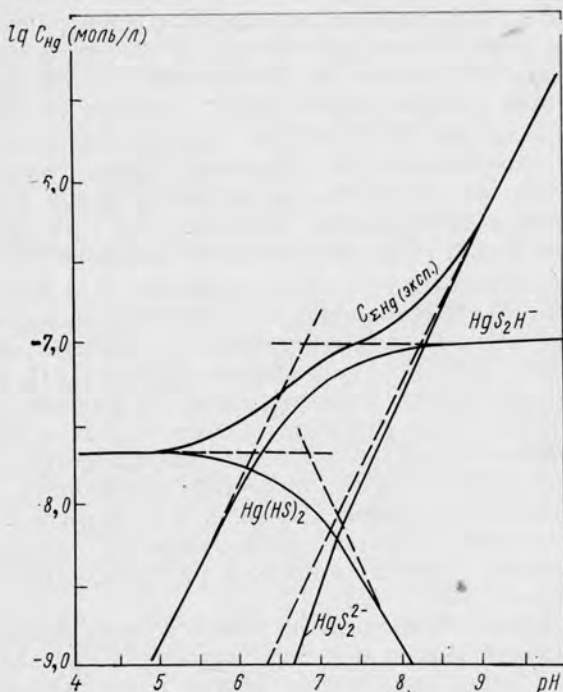


Рис. 21. Общая концентрация ртути в водных растворах, найденная экспериментальным путем, и концентрации комплексов ртути [164].

лагают авторы, исходя из состава раствора, отвечает формуле $Hg_r S_n H_j$.

Используя результаты собственных определений общей концентрации ртути в растворе при различных рН, а также ранее опубликованные экспериментальные данные Нокса, Шварценбах и Видмер показывают, что при $pH > 9$ $n-r=1$, а $j=0$, т. е. состав комплекса выражается общей формулой $Hg_r S_{r+1}^{2-}$. На основании данных Нокса, а также результатов собственных измере-

ний потенциалов ртутным электродом в щелочных растворах, содержащих комплекс в отсутствие твердого HgS , авторы однозначно устанавливают, что $r=1$, а формула комплекса — HgS_2^{2-} . Имея результаты потенциометрических измерений, характеризующие концентрацию ионов Hg^{2+} , а также величины концентраций ионов S^{2-} , вычисленные из общей концентрации серы, авторы определяют константу нестойкости этого комплекса при 20°C и $\mu=1,0$. На основании этой константы рассчитана концентрация HgS_2^{2-} при других рН и показано, что при $\text{pH}<9$ она становится значительно ниже экспериментально найденной общей концентрации ртути (см. рис. 21). Отсюда делается вывод о том, что в кислой и нейтральной областях рН растворимость HgS не может быть обусловлена комплексом HgS_2^{2-} .

Для определения состава комплексов в кислой среде ($\text{pH}<5$) Шварценбах и Видмер дополнительно провели четыре экспериментальных определения растворимости HgS при постоянном значении рН (4,4), но переменной общей концентрации сульфидной серы (от 0,005 до 0,05 M). Результаты этих опытов в сочетании с данными, характеризующими зависимость растворимости от рН раствора, позволили установить, что состав комплекса при $\text{pH}<5$ должен выражаться общей формулой $\text{Hg}_{n-1}\text{S}_n\text{H}_2$ и, таким образом, возможно существование любого комплекса ряда $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{H}_2$, $\text{Hg}_2\text{S}_3\text{H}_2$, $\text{Hg}_3\text{S}_4\text{H}_2$ и т. д.

Поскольку экспериментальных данных недостаточно для окончательного решения вопроса о составе комплекса, авторы привлекают общие соображения. Отметив, что с химической точки зрения невероятно образование полиядерного комплекса, они делают вывод, что в кислой среде образуется комплекс HS—Hg—SH (протонированная форма комплекса HgS_2^{2-} , характерного для щелочных растворов).

Определив константу нестойкости $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$, авторы рассчитывают его концентрацию при $\text{pH}>5$. Результаты этого расчета показали, что с увеличением рН концентрация комплекса понижается, тогда как растворимость HgS в этой области рН, напротив, возрастает. Сопоставление концентраций $\text{Hg}(\text{SH})_2^0$ и HgS_2^{2-} с общей концентрацией ртути в растворе приводит их к выводу, что в интервале $\text{pH}=5\div 9$ растворимость опреде-

ляется существованием третьего комплекса. Его концентрацию можно найти по разности $C_{\text{ZnHg}} - (C_{\text{Hg}(\text{SH})_2^0} + C_{\text{HgS}_2^{2-}})$. Авторы предполагают, что в этом интервале рН преобладает HgS_2H^- (протонированная форма HgS_2^{2-}).

Нетрудно видеть, что даже в рассмотренном случае авторы, располагая обширным и, судя по всему, вполне надежным экспериментальным материалом, вынуждены при определении состава комплексов сделать ряд допущений. Пожалуй, во всех остальных подобных работах допущений еще больше, а их обоснованность часто значительно меньше. Вследствие этого вопрос о составе комплексов тяжелых металлов в растворах, содержащих избыток серы, еще далек от окончательного решения.

Независимость растворимости сульфида от концентрации водородных ионов в кислой среде однозначно свидетельствует о том, что здесь образуются комплексы, не несущие заряда. По мнению многих исследователей, в этих условиях преобладают гидросульфидные комплексы состава MeHS^0 или $\text{Me}(\text{HS})_2^0$, образующиеся путем присоединения ионов HS^- соответственно к ионам одно- или двухвалентного металла. Низкие концентрации ионов HS^- в кислой среде не считаются препятствием для образования подобных комплексов. Принципиальную возможность существования гидросульфидных комплексов при низких значениях рН можно считать однозначно доказанной Шварценбахом и Видмером на примере ртути*.

В нейтральной и слабощелочной области рН, где концентрация ионов HS^- сильно возрастает, а концентрация водородных ионов понижается, возможны, по видимому, два механизма комплексообразования. Один из них заключается в дополнительном присоединении

* При весьма низких концентрациях сульфидной серы растворимость ZnS (см. табл. 18) не зависит от концентрации водородных ионов так же, как от общей концентрации серы, почти во всем диапазоне шкалы рН [162]. Авторы объясняют это образованием незаряженного комплекса $\text{Zn}(\text{HS})(\text{OH})^0$. В сильнокислой среде, где растворимость возрастает с понижением рН, она обусловлена присутствием в растворе простых ионов цинка. При больших концентрациях сульфидной серы, по данным Барнса [168], в нейтральной — слабощелочной среде образуется комплекс $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$.

ионов HS^- к нейтральным гидросульфидным комплексам с образованием отрицательно заряженных комплексных ионов. Второй механизм сводится к депротонированию нейтральных комплексов, как это предполагается для ртути. Одинаковый наклон кривых, характеризующих зависимость от рН концентрации комплексов $\text{Me}(\text{HS})_3^-$ и MeHS_2^- , при недостатке экспериментальных данных может служить препятствием к окончательному решению вопроса о составе комплекса.

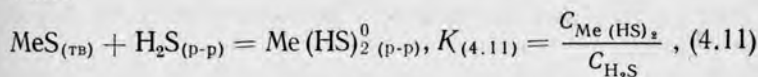
Рассмотренные представления разделяют не все исследователи. Андерсон [167] высказал предположение, что в присутствии избытка сульфидной серы в кислой среде образуются нейтральные комплексы свинца и серебра, состав которых выражается формулами $\text{PbS} \cdot n\text{H}_2\text{S}^0$ или $\text{Ag}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{S}^0$ *. С повышением рН происходит ионизация этих комплексов и образование, например, комплексных ионов $\text{PbS} \cdot \text{HS}^-$ или $\text{PbS} \times \times \text{H}_2\text{S} \cdot \text{HS}^-$. Мнение Андерсона поддержали некоторые другие исследователи [168, 169, 170], причем в последнее время комплексообразование в нейтральной среде рассматривается как результат присоединения ионов HS^- к нейтральной молекуле $\text{MeS} \cdot n\text{H}_2\text{S}^0$.

Эти взгляды опираются прежде всего на тот факт, что в кислой среде практически вся сульфидная сера находится в растворе в виде диссоциированного сероводорода, а вблизи нейтральной точки — в форме ионов HS^- . Однако Шварценбах и Видмер, например, при определении чисел r , n и j в формуле $\text{Hg}_r\text{S}_n\text{H}_j$ также учитывали концентрации различных форм сульфидной

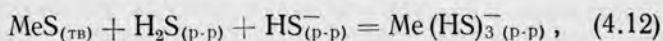
* Заключение Андерсона о величине n недостаточно обосновано экспериментальными данными. Например, получив для комплекса $\text{Ag}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{S}^0$ $n=2,7$, Андерсон, в сущности, произвольно принимает, что $n=2$. В подобном случае Барнс с соавт. [165] определяют величину n в формуле $\text{HgS} \cdot n\text{H}_2\text{S}^0$ по результатам двух экспериментов — одного собственного, выполненного при $\text{pH}=3,56$ и высокой концентрации H_2S (0,936 M), второго — проведенного Шварценбахом и Видмером при том же значении рН и $C_{\Sigma\text{S}} = 0,19$ M. При этом игнорируются данные Шварценбаха и Видмера, полученные при различных концентрациях серы в растворе и $\text{pH}=4,4$, хотя последнее значение находится в той области, где рН не влияет на растворимость HgS . Значение $C_{\Sigma\text{Hg}}$, полученное Барнсом и др., не укладывается на прямую, характеризующую зависимость $\lg C_{\Sigma\text{Hg}}$ от $\lg C_{\text{H}_2\text{S}}$ и построенную по данным Шварценбаха и Видмера. Из последних же следует, что $n=1$, т. е. комплекс имеет состав $\text{Hg}(\text{HS})_2^0$.

серы, хотя и в несколько завуалированной форме. По-видимому, более низкие концентрации ионов HS^- по сравнению с H_2S не являются препятствием к образованию комплексов MeHS^0 и $\text{Me}(\text{HS})_2^0$.

Следует отметить, что в соответствии с рассмотренными представлениями реакции комплексообразования можно изображать по-разному, что, впрочем, не имеет существенного значения при расчете равновесий. Например, Барнс и Чаманский [168] выражают реакцию образования нейтрального комплекса кадмия уравнением

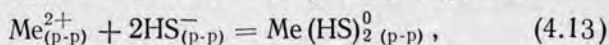


а реакцию образования отрицательно заряженных комплексов двухвалентных металлов, протекающую в близонейтральных условиях, — уравнением

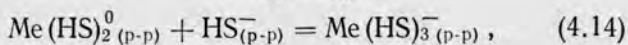


$$K_{(4.12)} = \frac{C_{\text{Me}(\text{HS})_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{HS}^-}}.$$

Вместе с тем уравнения реакций образования тех же комплексов можно записать следующим образом:



$$K_{(4.13)} = \frac{C_{\text{Me}(\text{HS})_2}}{C_{\text{Me}^{2+}} C_{\text{HS}^-}^2},$$



$$K_{(4.14)} = \frac{C_{\text{Me}(\text{HS})_3^-}}{C_{\text{Me}(\text{HS})_2} C_{\text{HS}^-}}.$$

Числовые значения констант равновесия реакций (4.11) и (4.13), а также (4.12) и (4.14) различны. Однако нетрудно показать, что они взаимосвязаны и что зависимости концентраций комплексов от концентраций других компонентов, определяемые этими константами, совершенно идентичны. Например, из произведения растворимости сульфида двухвалентного металла

и выражений первой и второй констант диссоциации сероводородной кислоты следует:

$$C_{\text{Me}^{2+}} = \frac{L_{\text{MeS}} C_{\text{H}^+}^2}{K'_{\text{H}_2\text{S}} K''_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}},$$

а из выражения $K'_{\text{H}_2\text{S}}$

$$C_{\text{HS}^-} = \frac{K'_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}}{C_{\text{H}^+}}.$$

Подставляя эти соотношения в выражение для $K_{(4.13)}$, получаем:

$$K_{(4.13)} = \frac{K''_{\text{H}_2\text{S}}}{K'_{\text{H}_2\text{S}} L_{\text{MeS}}} \cdot \frac{C_{\text{Me}} (\text{HS})_2}{C_{\text{H}_2\text{S}}}.$$

После объединения всех констант в левой части этого уравнения, в правой его части остается выражение константы равновесия реакции (4.11). Очевидно, что

$$K_{(4.11)} = \frac{K_{(4.13)} K'_{\text{H}_2\text{S}} L_{\text{MeS}}}{K''_{\text{H}_2\text{S}}}.$$

Константы нестойкости гидросульфидных комплексов тяжелых металлов при комнатной температуре приведены в табл. 19.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФИДОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Методические трудности, связанные с изучением растворимости труднорастворимых веществ и дальнейшим определением состава комплексов и констант их нестойкости, при повышенных температурах неизмеримо возрастают. Это ограничивает число экспериментальных определений, хотя вместе с тем, их точность существенно понижается. К тому же последняя, по-видимому, часто тем меньше, чем ниже растворимость твердой фазы и чем сложнее при этом состав находящегося над ней раствора. По этим причинам определение растворимости при повышенных температурах сульфидов тяжелых металлов, относящихся к числу наиболее труднорастворимых неорганических соединений, представляет собой исключительно трудную задачу. Не-

Константы нестойкости гидросульфидных комплексов при комнатной температуре*

Металл	pH*	Реакция	μ	lg K	Литература
Ag	0—4,5	$\text{AgHS}^0 = \text{Ag}^+ + \text{HS}^-$	} 1,0	-13,3	} [161]
	4,5—9,0	$\text{Ag}(\text{HS})_2^- = \text{AgHS}^0 + \text{HS}^-$		-3,9	
Pb	1,0—5,5	$\text{Pb}(\text{HS})_2^0 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{HS}^-$	0,1	-14,7	[160]
Zn	2,6—13,4	$\text{Zn}(\text{OH})(\text{HS})^0 = \text{Zn}^{2+} + \text{HS}^- + \text{OH}^-$	1,0	-19,0	[162]
	8,2	$\text{Zn}(\text{HS})_3^- = \text{Zn}^{2+} + 3\text{HS}^-$	1,4	-15,7*3	—
Cu	< ~8*4	$\text{Cu}(\text{HS})_3^- = \text{Cu}^{2+} + 3\text{HS}^-$	} 0	-26,6*5	—
	> ~8*4	$\text{CuH}_3\text{S}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + 4\text{HS}^-$		-19,4*5	—

Продолжение табл. 19

Металл	pH**	Реакция	μ	lg K	Литература
Cd	1,0—2,0	$\text{Cd}(\text{HS})^+ = \text{Cd}^{2+} + \text{HS}^-$ (4.22)	} 1,0 }	-7,5	} [163]
	2,0—6,5	$\text{Cd}(\text{HS})_2^0 = \text{Cd}(\text{HS})^+ + \text{HS}^-$ (4.23)		-7,1	
	—	$\text{Cd}(\text{HS})_3^- = \text{Cd}(\text{HS})_2^0 + \text{HS}^-$ (4.24)		-1,9	
	6,5—8,5	$\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-} = \text{Cd}(\text{HS})_3^- + \text{HS}^-$ (4.25)		-2,4	
Hg	0—6,0	$\text{Hg}(\text{HS})_2^0 = \text{Hg}^{2+} + 2\text{HS}^-$ (4.26)	} 1,0 }	-37,7	} [164]
	6,0—8,5	$\text{HgS}_2\text{H}^- = \text{HgS}_2^{2-} + \text{H}^+$ (4.27)		+8,3	

* Условия, для которых получены значения большинства констант, приведены в табл. 18.

** Интервал pH, в котором преобладает данный комплекс.

** Вычислено с использованием значений $K_{4.12}$, которые приводятся в работах [171, 168] и относятся к растворам с высокими содержаниями HS^- и H_2S .

** При $C_{\text{SS}}=0,1$ м.

** Вычислены с использованием значений констант равновесия реакций, протекающих с участием $\text{CuS}(\text{Tв})^+$, которые приводятся в работе [166] и относятся к растворам с высокими содержаниями HS^- и H_2S .

смотря на это, за последние 15—20 лет были получены довольно обширные экспериментальные данные по растворимости сульфидов.

Из подобных работ прежде всего следует отметить исследования, начатые Я. И. Ольшанским [132, 172] и впоследствии продолженные его сотрудниками. Наиболее обстоятельно была изучена растворимость сульфидов серебра и цинка. Так же, как и в экспериментах, проводившихся при комнатной температуре (см. табл. 18), в этих опытах величина рН раствора регулировалась путем добавления HCl или NaOH; в области $pH=2,9\div 8,0$ растворы содержали NaCl (0,1 M). Перед опытом растворы насыщались сероводородом при комнатной температуре.

Растворимость при 100 и 200°С осажденного и кристаллического Ag_2S , содержащего радиоактивный изотоп серебра, была первоначально определена путем измерения активности раствора после охлаждения [132]. В дальнейшем активность измерялась непосредственно при температуре эксперимента [172, 157]. Полученные при этом значения более надежны, так как в большинстве опытов равновесие между раствором и осадком достигалось с двух сторон.

Результаты определения растворимости Ag_2S (рис. 22, а) свидетельствуют о том, что в сильноокислой среде ($pH=1\div 2$) растворимость (0, *n* мг/л) уменьшается с повышением рН раствора. Колебания экспериментальных значений растворимости при различных температурах, по-видимому, находятся в пределах экспериментальных погрешностей. Поэтому о температурной зависимости растворимости можно лишь сказать, что в интервале 100—180°С при указанных рН раствора она выражена очень слабо.

В умереннокислой среде ($pH=2,5\div 3,7$) не удалось обнаружить какой-либо зависимости растворимости от рН, что соответствует данным, полученным для комнатной температуры. Температура при этих рН также фактически не влияет на растворимость.

Результаты серии экспериментов, выполненных при $pH=4,4$ и температурах 120—180°С, плохо согласуются с данными опытов, которые провели при других рН. В интервале $pH=5,2\div 7,3$ * растворимость возрастает

* Все значения рН приводятся без пересчета на повышенную температуру.

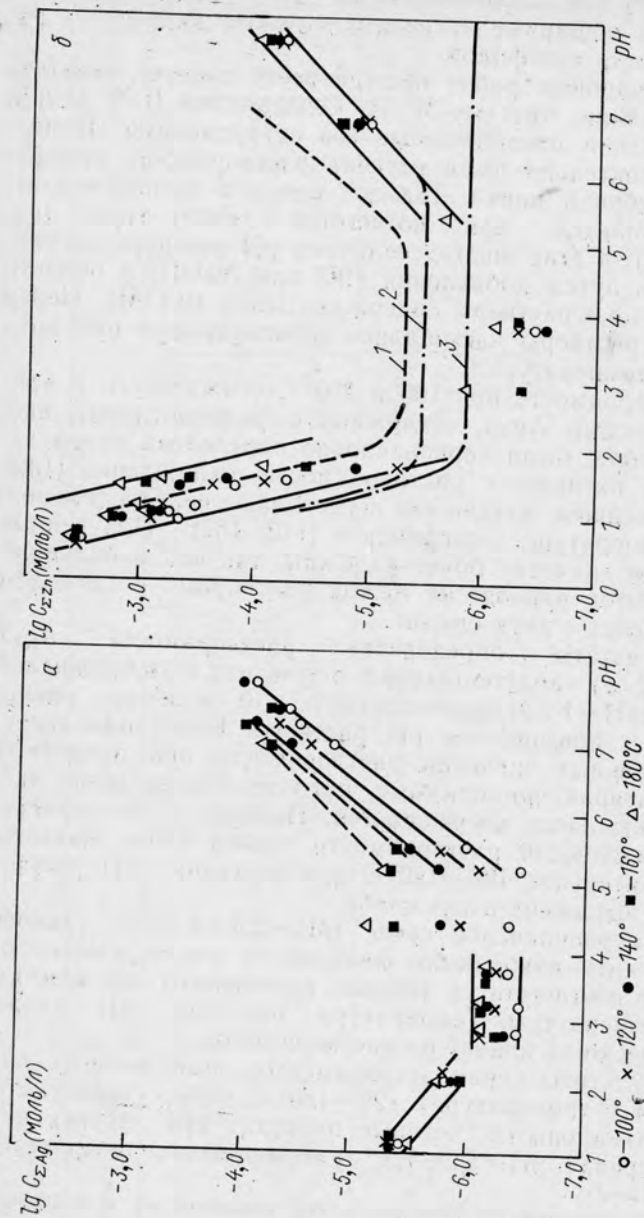


Рис. 22. Растворимость Ag_2S (а) и ZnS (б) в водных растворах: а — 100–180° С, растворы 0,1 М $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S} + (\text{HCl}, \text{NaOH})$ [157]; б — 100–180° С, растворы 0,1 М $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S} + (\text{HCl}, \text{NaOH})$ [157] (точки, ограниченные сплошными кривыми); 80° С, растворы с NaCl (2М) и без NaCl , $\rho_{\text{H}_2\text{O}} + \rho_{\text{H}_2\text{S}} = 1$ ат.м [173] (кривые 1 и 2); 25° С [162] (кривая 3).

почти на порядок. С четкой зависимостью растворимости от рН в указанном интервале плохо согласуются значения, полученные для рН, равного 7,5 и 7,9. В случае присутствия в растворе гидросульфидных комплексов серебра, увеличение общей концентрации серы при этих рН в результате образования NaHS , казалось бы, должно приводить к более резкому повышению растворимости за счет увеличения концентрации комплексов. В действительности наблюдается обратная картина. В слабокислых — слабощелочных растворах растворимость заметно увеличивается с ростом температуры.

Изучение растворимости сульфида цинка* также показало, что существует две области рН, в которых концентрация цинка в растворе зависит от его кислотности, и одна область, где такая зависимость отсутствует. Состав растворов, в которых при $100\text{--}180^\circ\text{C}$ определяли растворимость Б. Н. Мелентьев и др. [157], был указан ранее; Хиннерс [169, 173] проводил свои опыты при 80°C и $p_{\text{H}_2\text{S}} \approx 0,5 \text{ атм}$ преимущественно в растворах NaCl ($0\text{--}4 \text{ M}$), а В. В. Иваненко и Л. А. Памфилова [174] — при $100\text{--}200^\circ\text{C}$ в 2 и 4 M растворах NaCl , насыщенных сероводородом при 25°C . Данные, которые приводятся в работах [169, 173], в большинстве своем довольно хорошо согласуются с результатами, полученными для сопоставимых условий авторами работ [157] и [174]. Некоторые результаты определения растворимости ZnS при повышенных температурах приведены на рис. 22, б, на котором кроме того показана растворимость сульфида цинка при 25°C .

Температурная зависимость растворимости ZnS в сильноокислой среде ($\text{pH} < 1,1$) выражена очень слабо

* После того, как настоящая работа была подготовлена к печати, автору стала известна интересная статья Хеннига [W. Henning, N. Jb. Miner. Abh., 1971, 116, p. 61], опубликовавшего результаты экспериментального определения растворимости ZnS в воде и растворах NaCl в температурной области от 25°C примерно до 400°C . По данным Хеннига, растворимость ZnS возрастает с повышением температуры до $320\text{--}360^\circ\text{C}$, а затем резко падает. Таким образом, впервые установлено существование максимума на кривой, характеризующей температурную зависимость растворимости сульфида тяжелого металла. Растворимость увеличивается с повышением концентрации NaCl , достигая максимальной величины $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ в 2 M его растворе при 350°C . Максимальная растворимость в воде составляет $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ при 320°C .

[157, 174], и изменение растворимости в интервале 100—200° С находится, по-видимому, в пределах экспериментальных погрешностей. Фактически не наблюдается зависимости от температуры и в слабощелочной среде, однако здесь имеется всего одна серия экспериментальных значений. Вместе с тем при $pH \approx 1,5 \div 2,0$ в растворах с низкой концентрацией NaCl [157] и в интервале $pH = 2,5 \div 6,0$ в растворах с высокой концентрацией [174] установлено существенное увеличение растворимости ZnS с повышением температуры.

Значительный интерес представляют данные, характеризующие зависимость растворимости ZnS от концентрации в растворе хлористого натрия. Как установил Хиннерс, при $pH = 1 \div 3$ растворимость возрастает в пределах двух порядков с изменением C_{NaCl} от 0 до 3 M, что объясняется образованием хлоридных комплексов цинка [173]. Аналогичную, хотя и менее четко выраженную, зависимость наблюдали В. В. Иваненко и Л. А. Памфилова при 100—140° С. По данным этих исследователей, растворимость при $pH = 3 \div 5$ сильно увеличивается с повышением концентрации хлористого натрия от 0,1 до 2 M и практически не меняется с дальнейшим ее увеличением до 4 M. Вместе с тем, согласно результатам Хиннерса [173], растворимость очень слабо возрастает в 1 M растворе NaCl (по сравнению с растворимостью в отсутствие хлористого натрия) и несколько понижается в 3 и 4 M растворах. При $pH > 5$ растворимость ZnS увеличивается с повышением концентрации NaCl до 2 M и практически не меняется в более концентрированных растворах. Как отмечает Холланд [173], при $pH > 3$ растворимость ZnS при избытке H_2S^* определяется концентрацией гидросульфидных комплексов цинка.

Надежных экспериментальных данных по растворимости PbS в присутствии H_2S при температурах выше 100° С, по-видимому, нет. Систематические определения растворимости в растворах NaCl + H_2S выполнены лишь при температурах 90 и 98° С (рис. 23). При этом данные Чаманского, которые приводит в своей монографии Хелгесон [24], относятся к 3,8 M раствору NaCl, содержащему в небольших концентрациях H_2S ($p_{H_2S} = 2 \times 10^{-3}$ атм), KCl, CaCl₂, Na₂SO₄, MgCl₂, NaF, Na₂B₄O₇,

* Здесь и далее имеется в виду избыток H_2S над стехиометрической концентрацией сероводорода в растворе, определяемой только растворимостью сульфида.

H_3BO_3 и CO_2 , а данные Нрэджу [170] — к растворам $NaCl$, насыщенным сероводородом при $90^\circ C$. Установлено, что при $90^\circ C$ и $pH > 3$ растворимость в $3 m$ растворе $NaCl$ немного ниже, чем в одномоляльном. Как справедливо отмечает Нрэджу, последнее свидетельствует о

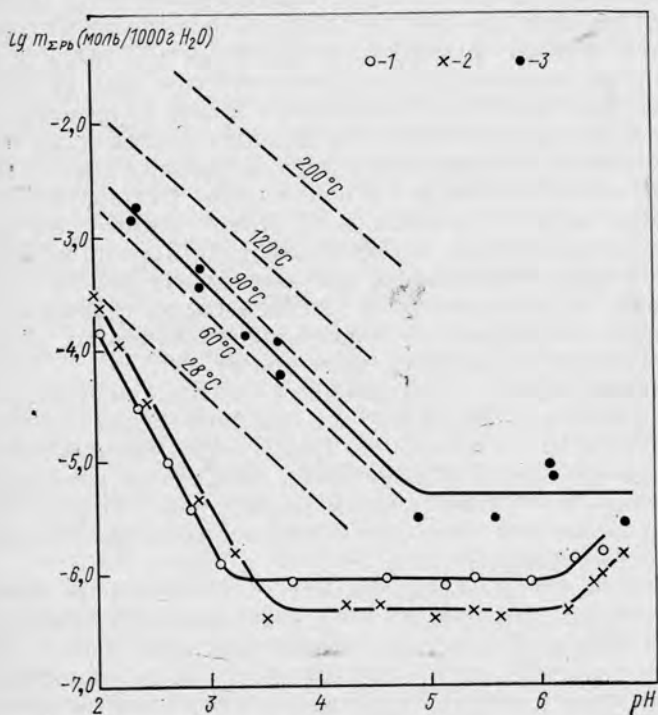


Рис. 23. Растворимость PbS в водных растворах: 1 — $90^\circ C$; $1 m NaCl + H_2S$ [170]; 2 — $90^\circ C$; $3 m NaCl + H_2S$ [170]; 3 — $98^\circ C$; $3,8 m NaCl + H_2S +$ добавки (см. текст) [24]; пунктир — изо-термы растворимости в $3 m NaCl$ без добавок H_2S [175].

том, что в соответствующей области pH хлоридные комплексы не играют заметной роли. В целом кривые, характеризующие зависимость растворимости PbS от pH , по своей форме аналогичны кривым, полученным для ZnS и Ag_2S .

Имеются сведения, что при температуре 90° растворимость сульфида свинца в $1 M$ растворе Na_2S не превышает $1,5 \text{ мг/л}$ [176]. По данным Н. И. Хитарова и

Т. Н. Козинцевой [177], концентрация свинца в 0,12 М растворе Na_2S при 300°C равна 6,4 мг/л, а в 0,25 М растворе NaCl , насыщенном H_2S при 25°C , при $250\text{--}350^\circ\text{C}$ находится в пределах $0,6\div 1,0$ мг/л.

Растворимость очень чистого природного галенита в 3 м растворе NaCl (без H_2S), подкисленном HCl , была определена при $28\text{--}200^\circ\text{C}$ [175]. С повышением температуры в этом интервале растворимость при любом постоянном значении рН возрастает более чем на два порядка (см. рис. 23). Это наиболее яркий из известных на сегодняшний день примеров влияния температуры на растворимость сульфида тяжелого металла. Увеличение рН от 2 до 4,5 приводит к понижению растворимости PbS в хлоридных растворах. С результатами опытов Нрэджу, выполненных в отсутствие H_2S , хорошо согласуются данные Чаманского, полученные для $\text{pH} < 5$. По-видимому, в экспериментах последнего растворимость PbS также определялась образованием хлоридных комплексов свинца по крайней мере при $\text{pH} < 5$.

Очень высокая растворимость галенита в присутствии NH_4Cl [178], которая в 2 М его растворе равна 1,3 г/л при 250°C и 13 г/л при 350°C ($\text{pH}_{25^\circ} = 4,9$), объясняется, очевидно, не только образованием хлоридных комплексов свинца, но и значительным понижением рН раствора, обусловленным гидролизом хлористого аммония при повышенных температурах.

Большой интерес представляют результаты определения растворимости ZnS и PbS в растворах KCl , подкисленных HCl , в присутствии силикатных минералов (калиевый полевоый шпат + мусковит + кварц и пиррофиллит + мусковит + кварц), служивших буферными смесями [179]. Было установлено, что в температурном интервале $300\text{--}500^\circ\text{C}$ ($P = 1000$ бар) растворимость возрастает в среднем на порядок. Наименьшая концентрация цинка, найденная в 0,5 М растворе KCl при 300°C в присутствии полевого шпата, мусковита и кварца, составляет 65 мг/л; в 2,0 М растворе KCl она возрастает приблизительно до 250 мг/л. Растворимость галенита в 2 М растворе и при прочих равных условиях составляет 650 мг/л. Авторы указывают, что величина рН растворов, равновесных с ассоциацией калиевый полевоый шпат — калиевая слюда — кварц при 300°C , находится в пределах 4—4,5. По-видимому, эти пределы относятся к 0,5 М раствору KCl ; величина рН 2,0 М раствора долж-

на быть несколько ниже. Любопытно, что в опытах, которые провели в отсутствие силикатных минералов, концентрация цинка при 300° С составляла всего 13 мг/л. В присутствии пиррофиллита, мусковита и кварца растворимость ZnS значительно возрастала (до 1300 мг/л в 2,0 М растворе KCl при 300° С). Судя по результатам экспериментального изучения системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, в этих опытах величины рН растворов были меньше 3 [180—182].

Обширное экспериментальное исследование растворимости сульфидов как при комнатной, так и при повышенных температурах было предпринято Барнсом и его учениками [183—187, 165, 166]. Растворимость определялась преимущественно в очень концентрированных растворах, ионная сила которых достигала 10,3, концентрация ионов HS^- — 4,1 М, а парциальное давление H_2S — нескольких десятков атмосфер. В таких «экзотических» условиях растворимость сульфидов достигает десятых долей и даже целых граммов на 1 л. Установлено, что присутствие в растворе NaCl и NH_4Cl несколько понижает растворимость сульфидов цинка и меди. С изменением температуры от 25 до 200° С растворимость ZnS и FeS_2 почти не меняется, а растворимость CuS и HgS значительно возрастает. Выборочные данные Барнса приведены в табл. 20.

Следует, наконец, упомянуть об определениях растворимости сульфидов в воде, насыщенной сероводородом, давление которого достигало нескольких десятков атмосфер. Опубликованные данные [183, 155] свидетельствуют о том, что растворимость ZnS и PbS в таких растворах при повышенных температурах не превышает нескольких миллиграммов на 1 л. К этим результатам следует, по-видимому, относиться с большой осторожностью. В частности, по данным Вукотича [155], концентрации в растворе свинца и цинка над осадками соответственно PbS и ZnS не только не зависят от температуры, но и совершенно идентичны друг другу.

В целом рассмотренные данные позволяют сделать некоторые более или менее общие выводы. Прежде всего, они свидетельствуют о том, что при температурах до 200° С растворимость сульфидов в слабокислых — слабощелочных разбавленных водных растворах, содержащих в умеренных концентрациях (примерно до 0,1 М) сульфидную серу (в виде H_2S или HS^-), а также не-

Выборочные данные по растворимости сульфидов
в гидросульфидных растворах при повышенных температурах

Сульфид	$t, ^\circ\text{C}$	pH_{20}°	$\frac{m_{\text{NaHS}}}{\text{моль/1000 г}} \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{г}}$	$S, \text{ моль/л}$	Литература
ZnS	145	8,2	*	$2,5 \cdot 10^{-2}$	[184]
	200	7,6	3,0	$8,4 \cdot 10^{-3}$	[185]
	200	7,6	3,0	$4,2 \cdot 10^{-3*2}$	
CuS* ₃	73	7,1	0,21	$4,6 \cdot 10^{-5}$	[166]
	125	7,1	0,21	$5,7 \cdot 10^{-5}$	
	203	7,1	0,21	$3,3 \cdot 10^{-4}$	
	73	6,7	1,30	$1,7 \cdot 10^{-3}$	
	126	6,7	1,30	$1,3 \cdot 10^{-3}$	
	199	6,7	1,30	$5,8 \cdot 10^{-3}$	
ZnS* ₄ CuS* ₄	200	8,1	4,1	$6,7 \cdot 10^{-3}$ $1,3 \cdot 10^{-2}$	[186]
HgS	75	7,5	3,7	$1,8 \cdot 10^{-3}$	[165]
	127	7,5	3,7	$3,1 \cdot 10^{-3}$	
	199	7,5	3,7	$7,7 \cdot 10^{-3*3}$	
	201	6,2	0,38	$3,1 \cdot 10^{-3}$	

* $p_{\text{H}_2\text{S}} \approx 8 \text{ атм.}, \mu = 10,3.$

*₂ В присутствии NaCl (3*m*).

*₃ Приведены средние из двух значений.

*₄ Совместная растворимость в присутствии FeS, PbS и HgS.

большие добавки сильных электролитов, в большинстве случаев измеряется миллиграммами в 1 л или минимум десятыми их долями. Несколько выше может быть растворимость в кислой среде в растворах, не содержащих избытка H_2S , но с высокими концентрациями хлористого натрия. Резкое увеличение растворимости — до сотен и тысяч миллиграммов на 1 л — наблюдается в растворах с очень большими концентрациями ионов HS^- или хлористого аммония, а также в растворах, имеющих сильнокислую реакцию. По своему составу эти растворы, очевидно, весьма далеки от природных гидротерм, в связи с чем соответствующие экспериментальные данные едва ли возможно непосредственно использовать для интерпретации природных процессов. Тем не менее подобные

данные представляют значительный интерес, так как в ряде случаев могут служить основанием для определения состава и констант нестойкости комплексов тяжелых металлов.

Растворимость сульфидов в слабокислых — слабощелочных растворах в присутствии избытка H_2S намного превышает концентрации металлов, получаемые расчетным путем из произведений растворимости (см. табл. 17). Это обусловлено образованием гидросульфидных комплексов. Следует подчеркнуть, что существование последних возможно даже в кислой среде, в которой концентрация ионов HS^- очень мала по сравнению с концентрацией недиссоциированного сероводорода. Последнее свидетельствует о высокой прочности гидросульфидных комплексов, что подтверждается очень малыми значениями констант их нестойкости (см. следующий раздел). В хлоридных растворах при стехиометрических или близких к ним концентрациях сульфидной серы образуются хлоридные комплексы тяжелых металлов, прочность которых, однако, гораздо ниже, чем гидросульфидных. И если образование в заметных концентрациях гидросульфидных комплексов происходит в присутствии уже очень малых количеств ионов HS^- , для того, чтобы получить аналогичные концентрации хлоридных комплексов (в растворах, не содержащих избытка H_2S), концентрация ионов хлора должна быть на несколько порядков выше. Как отмечалось Барнсом и Чаманским [168], гидросульфидные комплексы могут определять растворимость сульфидов даже в тех случаях, когда растворы содержат одновременно ионы хлора и избыток сульфидной серы, причем концентрация Cl^- намного превышает концентрацию HS^- и даже H_2S . По этой причине растворимость сульфидов в присутствии избытка H_2S (HS^-) фактически не зависит от концентрации ионов хлора. Небольшие колебания растворимости, вызываемые изменением C_{Cl^-} , очевидно, обусловлены соответствующим изменением ионной силы раствора, от которой зависят коэффициенты активности ионов. На отсутствие заметной роли хлоридных комплексов в растворах, имеющих слабокислую реакцию и содержащих избыток H_2S , указывают экспериментальные данные Нрэджу по растворимости PbS (см. рис. 23), Хиннерса — по растворимости ZnS (см. рис. 22, б), В. В. Иваненко и Л. А. Памфиловой [174] — по растворимости

ZnS в 2 и 4 М растворах NaCl *, насыщенных сероводородом, а также сведения, приведенные в работах [185, 166].

Зависимость концентрации гидросульфидных и хлоридных комплексов от концентрации H₂S можно проследить в общем виде, используя константы равновесия соответствующих реакций. Концентрация простых ионов металла в растворе в том случае, если концентрации H₂S_(p-p), Cl⁻ и H⁺ задаются, определяется произведением растворимости сульфида, константами диссоциации сероводородной кислоты, а также значениями pH и C_{H₂S}. Совместное решение выражений указанных констант без учета коэффициентов активности дает для двухвалентного металла соотношение

$$C_{Me^{2+}} = \frac{L_{MeS} C_H^2}{K'_{H_2S} K''_{H_2S} C_{H_2S(p-p)}} \quad (4.28)$$

Допустим, что в присутствии избытка H₂S в слабокислой среде образуется незаряженный комплекс Me(HS)₂⁰. Используя выражение константы его нестойкости (K_{Me(HS)₂}) и подставляя в него уравнение (4.28), после элементарных преобразований получаем

$$C_{Me(HS)_2} = \frac{L_{MeS} K'_{H_2S} C_{H_2S(p-p)}}{K''_{H_2S} K_{Me(HS)_2}} \quad (4.29)$$

Аналогичным образом концентрацию каждого из хлоридных комплексов можно выразить через концентрацию H₂S_(p-p) и ионов H⁺:

$$C_{MeCl_n^{2-n}} = \frac{L_{MeS} C_H^2 C_{Cl^-}^n}{K'_{H_2S} K''_{H_2S} K_{MeCl_n^{2-n}} C_{H_2S(p-p)}} \quad (4.30)$$

Как следует из соотношений (4.29) и (4.30), концентрация гидросульфидного комплекса прямо пропорциональна концентрации в растворе сероводорода, а концентрация любого из хлоридных комплексов обратно пропорциональна. Поэтому при низких концентрациях

* Причины значительного повышения растворимости ZnS в 2 М растворе NaCl по сравнению с растворимостью в 0,1 М растворе, которое наблюдали В. В. Иваненко и Л. А. Памфилова, неясны.

H_2S концентрации хлоридных комплексов относительно велики и могут быть выше концентрации гидросульфидного. С повышением C_{H_2S} до определенной величины они становятся равными, а при более высоких концентрациях сероводорода растворимость сульфида определяется уже образованием гидросульфидного комплекса, что в действительности и наблюдается в экспериментальных условиях в хлоридных растворах, насыщенных H_2S .

С другой стороны, концентрация $Me(HS)_2^0$ не зависит от рН, тогда как при избытке H_2S концентрация любого из хлоридных комплексов возрастает на два порядка с понижением рН на единицу [см. уравнение (4.30)]. Поэтому увеличение концентрации водородных ионов при постоянном содержании в растворе сероводорода и ионов хлора должно в конце концов привести к тому, что концентрация хлоридных комплексов окажется больше гидросульфидного. Очевидно, что левые ветви кривых, характеризующих растворимость PbS и ZnS в хлоридных растворах, насыщенных сероводородом (см. рис. 22, б и 23), как раз и отражают преобладание хлоридных комплексов. Наклон этих кривых точно соответствует теоретическому, что по крайней мере, относится к кривым, построенным на основании данных Хрэджу для PbS и Хиннерса — для ZnS . Преобладание хлоридных комплексов при низких рН подтверждается и увеличением растворимости указанных сульфидов с повышением концентрации в растворе $NaCl$.

Следует отметить, что кривые, характеризующие растворимость сульфида двухвалентного металла в хлоридных растворах, не содержащих избыточного по отношению к стехиометрическому количеству H_2S , имеют наклон не 2, как в предыдущем случае, а 1 (см. рис. 23). Дело здесь в том, что в выражения констант нестойкости хлоридных комплексов входят концентрации простых ионов металла в первой степени. При стехиометрической концентрации H_2S концентрация Me^{2+} в хлоридных растворах, как и в чистой воде, определяется, выражением, которое было приведено раньше (см. стр. 120), а не соотношением (4.28). Поэтому C_{Me} возрастает только на порядок при понижении рН на единицу, что обуславливает соответствующий наклон кривой, характеризующей зависимость растворимости от рН.

Что касается влияния температуры, то рассмотренные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что

растворимость Ag_2S , ZnS , CuS и HgS в растворах, содержащих избыток сероводорода, возрастает по крайней мере в некоторых интервалах pH с повышением температуры до 200°C . То же самое следует отметить в отношении растворимости сульфидов свинца и цинка в чистых хлоридных растворах, имеющих кислую реакцию. При этом установлено, что растворимость PbS возрастает в интервалах $28-200$ и $300-500^\circ\text{C}$, а растворимость ZnS — в интервале $300-500^\circ\text{C}$. Наконец, опубликованы экспериментальные данные, согласно которым при температурах $400-500^\circ\text{C}$ наличие уже сравнительно небольшого температурного градиента приводит к растворению сульфидов в более горячей зоне автоклава, переносу тяжелых металлов и серы в растворах NaCl ($20-25\%$) и последующему переотложению сульфидов в «холодной» зоне. Таким путем был осуществлен перенос свинца и серы и синтез галенита [188], а также цинка, железа и серы и синтез сфалерита, пирротина и пирита [189].

Какие-либо сведения, которые могли бы послужить указанием на уменьшение растворимости сульфидов с повышением температуры, отсутствуют. Наоборот, все имеющиеся данные свидетельствуют о положительном температурном коэффициенте растворимости минералов этой группы. Последнее подтверждают и приближенные оценки растворимости, выполненные расчетным путем.

КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

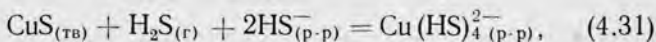
Из экспериментальных данных, характеризующих растворимость сульфидов и рассмотренных в предшествующем разделе, не все, к сожалению, дают возможность рассчитать константы нестойкости гидросульфидных комплексов*. Тем не менее в настоящее время мы располагаем величинами некоторых констант, которые позволяют сделать хотя бы предварительную оценку пове-

* Приведенные в работах [190, 191] значения констант нельзя считать надежными. С одной стороны, при их расчете были использованы [190] произведения растворимости сульфидов, вычисленные по уравнению (1.21), с другой стороны (в большинстве случаев), — экспериментальные данные, которые едва ли вообще могут служить основанием для определения констант.

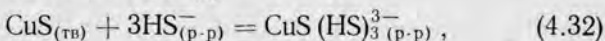
дения рудных элементов в природных гидротермальных растворах.

Константа равновесия реакции образования комплекса $Zn(HS)_3^-$ [см. уравнение (4.12)] была рассчитана Барнсом [171], который установил, что она фактически не зависит от температуры и в интервале 25—200° С равна $1 \cdot 10^{-3}$ при $\mu = 1,6$.

Ромбергер и Барнс [166] вычислили для 200° С термодинамические константы равновесия реакции образования комплекса $Cu(HS)_4^{2-}$:

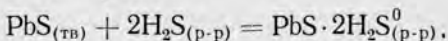


который, по их заключению, преобладает в концентрированных гидросульфидных растворах при $pH < 6,6$, а также комплекса $CuS(HS)_3^{3-}$:



преобладающего при $pH > 6,6$.

Используя результаты определения растворимости PbS при 90° С в том интервале pH , в котором растворимость не зависит от концентрации водородных ионов (см. рис. 23), и предполагая, что состав комплекса свинца соответствует $PbS \cdot 2H_2S^0$, Нрэджу [170] нашел константу равновесия реакции



Кроме того, им была вычислена константа равновесия реакции (4.12) образования $Pb(HS)_3^-$, преобладающего при $pH \geq 6,3$.

На основании констант равновесия указанных реакций нами были рассчитаны константы нестойкости гидросульфидных комплексов. Выражения, по которым были сделаны вычисления, вместе с полученными значениями $\lg K$, приведены в табл. 21. Следует отметить, что концентрационные константы равновесия реакций образования $Me(HS)_3^-$ ($K_{(4.12)}$) не должны, по-видимому, существенно отличаться от термодинамических*. При вычисле-

* По данным Барнса, величина этой константы для $Zn(HS)_3^-$ возрастает с увеличением ионной силы раствора от 1,6 до 10,2 всего в 4 раза. Столь незначительное изменение можно объяснить тем, что в числитель и знаменатель выражения константы входят концентрации ионов, имеющих одинаковую валентность.

Приближенные значения термодинамических констант нестойкости гидросульфидных комплексов

Реакция	Выражения для вычисления констант равновесия	-lg K			
		20 °C	100 °C	150 °C	200 °C
$\text{AgHS}^0_{(p-p)} = \text{Ag}^+_{(p-p)} + \text{HS}^-_{(p-p)}$ (4.15)	$K_{(4.15)} = \frac{(K'_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} L_{\text{Ag}_2\text{S}}^{1/2} a_{\text{H}_2\text{S}}^{1/2}}{(K''_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} a_{\text{AgHS}} a_{\text{HS}^-}}$	13,3	11,6	10,1	9,0
$\text{Ag}(\text{HS})^-_2 (p-p) = \text{AgHS}^0_{(p-p)} + \text{HS}^-_{(p-p)}$ (4.16)	$K_{(4.16)} = \frac{a_{\text{AgHS}} a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{Ag}} (\text{HS})^-_2}$	3,9	2,5	2,8	3,2
$\text{Pb}(\text{HS})^0_2 (p-p) = \text{Pb}^{2+}_{(p-p)} + 2\text{HS}^-_{(p-p)}$ (4.17)	$K_{(4.17)} = \frac{L_{\text{PbS}} a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{S}^{2-}}}{(K'_{\text{H}_2\text{S}})^2 a_{\text{Pb}} (\text{HS})_2}$	14,7	15,6*	—	—
$\text{Pb}(\text{HS})^-_3 (p-p) = \text{Pb}^{2+}_{(p-p)} + 3\text{HS}^-_{(p-p)}$ (4.33)	$K_{(4.33)} = \frac{L_{\text{PbS}} K'_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{(4.12)} K''_{\text{H}_2\text{S}}}$	—	16,8*	—	—
$\text{Zn}(\text{HS})^-_3 (p-p) = \text{Zn}^{2+}_{(p-p)} + 3\text{HS}^-_{(p-p)}$ (4.19)	$K_{(4.19)} = \frac{L_{\text{ZnS}} K'_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{(4.12)} K''_{\text{H}_2\text{S}}}$	15,7	14,0	13,9	14,2
$\text{Cu}(\text{HS})^2-_4 (p-p) = \text{Cu}^{2+}_{(p-p)} + 4\text{HS}^-_{(p-p)}$ (4.34)	$K_{(4.34)} = \frac{L_{\text{CuS}} K'_{\text{H}_2\text{S}}}{K_{(4.31)} K''_{\text{H}_2\text{S}} k_{\text{H}_2\text{S}}}$	—	—	—	23,6
$\text{CuH}_3\text{S}^3-_4 (p-p) + \text{H}^+_{(p-p)} = \text{Cu}^{2+}_{(p-p)} + 4\text{HS}^-_{(p-p)}$ (4.21)	$K_{(4.21)} = \frac{L_{\text{CuS}}}{K_{(4.32)} K''_{\text{H}_2\text{S}}}$	19,4	—	—	15,2

нии константы нестойкости $Pb(HS)_2^0$ мы использовали экспериментально найденные [170] концентрации свинца, которые приравняли к $a_{Pb(HS)_2^0}$, приняв $\gamma_0=1$, а также активности иона S^{2-} , на основании которых рассчитали a_{HS^-} . В табл. 21 приведено среднее из значений $\lg K_{Pb(HS)_2^0}$, вычисленных по результатам экспериментов, которые были проведены с растворами NaCl концентрации 1 *m*. Они практически не отличаются от $\lg K_{Pb(HS)_2^0}$, рассчитанных по результатам опытов с 3 *m* раствором NaCl.

Приближенная оценка констант нестойкости гидросульфидных комплексов серебра была сделана нами на основании экспериментальных данных Б. Н. Мелентьева и др. [157]. При этом использовали наиболее надежные величины растворимости Ag_2S , полученные для интервалов $pH=2,8\div 3,7$ и $5,5\div 7,3$. Предварительно нашли равновесные концентрации (активности) компонентов в экспериментальных условиях.

На основании данных для комнатной температуры приняли, что в интервале $pH=2,8\div 3,7$, в котором растворимость при $100-180^\circ C$ не зависит от концентрации водородных ионов, гидросульфидный комплекс серебра имеет состав $AgHS^0$. При указанных pH растворимость фактически не зависит и от температуры. При $100-180^\circ C$ общая концентрация серебра в растворе в трех сериях экспериментов меняется в пределах от 4×10^{-7} до $8 \cdot 10^{-7} M^*$. Среднее значение для $100^\circ C$ равно $4 \cdot 10^{-7}$, для $120-180^\circ C$ близко к $7 \cdot 10^{-7}$. Колебания полученных величин растворимости в интервале $120-180^\circ C$, вероятно, обусловлены погрешностями эксперимента. По этим причинам общую концентрацию серебра в растворе при 150 и $200^\circ C$ приняли равной $7 \cdot 10^{-7}$. Это значение $C_{\Sigma Ag}$ для указанных температур так же, как $C_{\Sigma Ag} = 4 \cdot 10^{-7}$ для $100^\circ C$, использовали для определения $K_{(4.15)}$ при $100, 150$ и $200^\circ C$.

При вычислении $C_{H_2S(p.p)}$ прежде всего нашли общее число молей H_2S в системе при $25^\circ C$:

$$n_{\Sigma H_2S} = n_{H_2S(r)} + n_{H_2S(p.p)}$$

* Концентрации при комнатной температуре. При вычислении $K_{(4.15)}$ и $K_{(4.16)}$ концентрации серебра, а также ионов HS^- (см. далее) пересчитывали на объем раствора при температуре эксперимента,

или, с учетом уравнений (2.22) и (2.23),

$$\frac{n_{\Sigma \text{H}_2\text{S}}}{V_{\text{общ}}} = C_{\text{H}_2\text{S}(r)} (1 - q) + C_{\text{H}_2\text{S}(p-p)} q. \quad (4.35)$$

Концентрацию H_2S в газовой фазе при 25°C вычислили исходя из константы Генри ($p^{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ атм}$) с учетом соотношения (2.25). Концентрацию H_2S в растворе приняли равной растворимости в чистой воде, т. е. $0,1 \text{ M}$.

Определив величину $n_{\Sigma \text{H}_2\text{S}}/V_{\text{общ}}$, которая сохраняется постоянной при всех температурах, и, комбинируя уравнения (4.35) и (2.25), а также выражение константы Генри, вычислили $C_{\text{H}_2\text{S}(r)}$ и $C_{\text{H}_2\text{S}(p-p)}$ при повышенных температурах.

При расчете $K_{(4.15)}$ использовали термодинамические константы диссоциации H_2S и $L_{\text{Ag}_2\text{S}}$. С другой стороны, в выражение, по которому вычислили $K_{(4.15)}$ (см. табл. 21), входят концентрации только незаряженных частиц, коэффициенты активности которых при $\mu = 0,1$ близки к единице. Поэтому полученная константа нестойкости AgHS^0 не должна существенно отличаться от термодинамической.

Сравнение найденных значений константы нестойкости AgHS^0 с величиной $K_{(4.15)}$, имеющейся для 20°C , свидетельствует о том, что температурная зависимость $\lg K_{(4.15)}$ в области $20-200^\circ\text{C}$ близка к прямолинейной (рис. 24), причем константа возрастает с увеличением температуры.

Равновесные концентрации сероводорода в опытах, выполненных при $\text{pH} = 5,5 \div 7,3$, вычислили тем же способом, принимая, что растворимость H_2S в растворах $\text{NaCl}(0,1 \text{ M}) + \text{NaHS}$ (до $0,2 \text{ M}$) равна растворимости в воде. Концентрацию ионов HS^- приняли равной исходной концентрации в растворе NaOH :

$$C_{\text{HS}^-} = C_{\text{Na}^+ (\text{NaHS})} = C_{\text{NaOH}}^0.$$

В справедливости этого допущения для разбавленных растворов легко убедиться, используя приближенные значения константы диссоциации NaHS , приравняв ее вслед за Ромберггером и Барнсом [166] к константе диссоциации NaOH . Диссоциацией ионов HS^- пренебрегли, так как значения pH растворов были недостаточно высокими. Концентрацию водородных ионов вычислили исходя из выражения первой константы диссоциации сероводородной кислоты. При этом учли коэффициент α -

тивности иона HS^- , рассчитав его по уравнению (1.40) при условии, что $a = 4,5 \text{ \AA}$.

Используя найденные расчетным путем значения рН растворов при повышенных температурах, построили

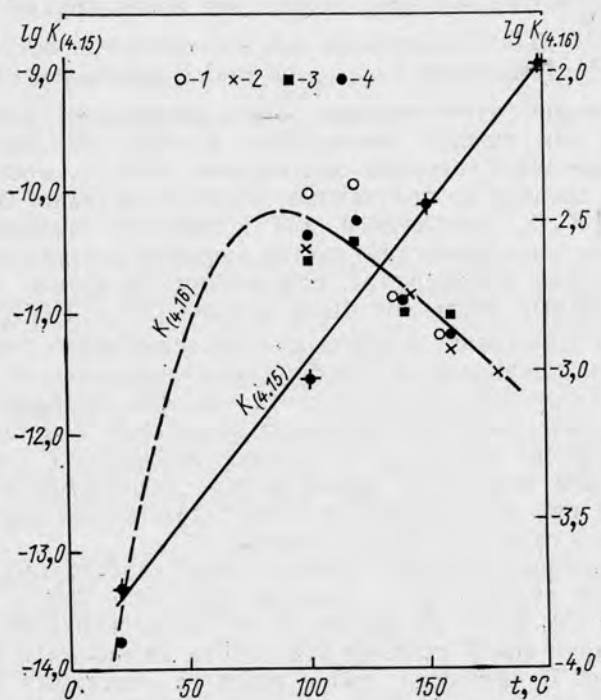


Рис. 24. Константы равновесия реакций (4.15) и (4.16) при различных температурах. Величины $K_{(4.16)}$ вычислены с использованием экспериментальных данных, полученных для следующих значений рН: 1 — 5,5; 2 — 7,0; 3 — 7,3; 4 — средние значения $\lg K_{(4.16)}$.

графики зависимости $\lg C_{\Sigma \text{ Ag}}$ от pH_t . При этом установили, что значения $\lg C$, полученные для pH_{25° , равного 5,5; 7,0 и 7,3, фактически лежат при каждой температуре на одной прямой, тангенс угла наклона которой меняется от 1,21 при 100°C до 1,04 при 160°C . Теоретический наклон, соответствующий преобладанию комплекса $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, существование которого предполагается при комнатной температуре, равен единице. Поэтому бы-

ло принято, что в интервале $pH=5,5\div 7,3$ этот комплекс определяет растворимость Ag_2S и при температурах $100-180^\circ C$.

Концентрации $Ag(HS)_2^-$ определяли по уравнению $C_{Ag(HS)_2^-} = C_{\Sigma Ag} - C_{AgHS}$, считая что концентрация C_{AgHS} при $pH=5,5\div 7,3$ остается той же, что и при более низких pH . Используя $C_{Ag(HS)_2^-}$, а также найденные описанным выше путем величины C_{HS^-} , рассчитали значения $K_{(4.16)}$ при каждой температуре и pH^* (см. рис. 24). Кривая температурной зависимости $\lg K_{(4.16)}$ проведена через средние из полученных значений, а также величину $\lg K_{(4.16)}$, имеющуюся для комнатной температуры.

Как показывают результаты изучения состава жидких включений в минералах, важнейшими анионами гидротермальных растворов были анионы Cl^- и HCO_3^- (см. гл. 5). Поскольку в связи с этим естественно рассматривать хлоридные и карбонатные комплексы в качестве вероятных форм переноса тяжелых металлов гидротермальными растворами, определение констант их нестойкости приобретает большое значение. К сожалению, эти константы определялись экспериментальным путем при повышенных температурах только для комплексов одного металла — свинца.

Экспериментальное исследование карбонатных комплексов свинца при температурах $200, 250$ и $300^\circ C$ (табл. 22) было выполнено Н. Н. Барановой [192, 193]. С методической стороны эта работа не является безупречной. В частности, при каждой из указанных температур использовались растворы разного состава. При двух температурах они содержали к тому же KCl или $NaCl$ ($0,1 M$); ионная сила растворов не была фиксирована. При расчете равновесных концентраций ионов CO_3^{2-} не учитывалась та их доля, которая была связана в карбонатные комплексы. По этим, а также некоторым другим причинам значения констант нестойкости комплексов, найденные Н. Н. Барановой, следует расценивать как приблизительные.

* Результаты экспериментов, выполненных при $pH_{28^\circ} = 5,2$, не использовали, так как в этих опытах величины $C_{\Sigma Ag}$ и C_{AgHS} близки между собой. Поэтому уже небольшие погрешности в определении этих концентраций сильно влияют на точность значений $K_{(4.16)}$.

Константы нестойкости * карбонатных комплексов свинца [192, 193]

Реакция	-lg K			
	25 °C	200 °C	250 °C	300 °C
$\text{PbCO}_3^0_{(p-p)} = \text{Pb}^{2+}_{(p-p)} + \text{CO}_3^{2-}_{(p-p)}$ (4.36)	7,0	10,9	11,9	12,2
$[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}_{(p-p)} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}_{(p-p)}$ (4.37)	9,0	12,3	—	—

* $\mu = 1$ при 25 °C, $\mu = 0$ при 200–300 °C.

Константы устойчивости хлоридных комплексов свинца в 3 M растворах NaCl были экспериментально определены Хрэджу и Андерсоном [194] при температурах 28–90° C. Подобрав эмпирическим путем средние значения ΔC_p° реакций комплексообразования для указанного температурного интервала, авторы, пользуясь уравнением (1.23), вычислили значения констант до 200° C.

Оценка констант нестойкости хлоридных комплексов ряда тяжелых металлов при температурах до 300° C была выполнена Хелгесоном [27], который использовал для этой цели уравнение (1.29). Величины, найденные для температур 200 и 300° C, сам автор считает приближенными; действительно, как отмечалось в гл. 1, результаты, получаемые с помощью уравнения (1.29), даже для 200° C могут содержать значительные погрешности. Последние могут несколько возрастать еще и по той причине, что при вычислении констант из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных использовались величины ΔH_{298}° реакции, основанные на значениях S_{298}° комплексов, которые были найдены теоретическим путем. Данные Хелгесона для хлоридных комплексов свинца существенно отличаются от результатов, полученных Хрэджу и Андерсоном, однако уверенно сказать что-либо о причинах расхождений в настоящее время затруднительно.

Константы нестойкости хлоридных комплексов, заимствованные из работы Хелгесона [27], приведены в табл. 23. Поскольку точность определения констант при 200° C очень мала, соответствующие величины $\lg K$ округлены нами до целых значений.

Приближенные значения термодинамических

Число аддендов в комплексе	lg K						
	Pb ²⁺			Zn ²⁺			Cu ²⁺
	25° C	100° C	200° C	25° C	100° C	200° C	25° C
	Me Cl ²⁻ⁿ _{n (p-p)} = Me ²⁺ _(p-p)						
1	-1,60	-1,7	-2	-0,43	-1,8	-4	-0,01
2	-1,78	-2,0	-3	-0,61	-2,1	-4	0,69
3	-1,68	-2,1	-3	-0,53	-2,2	-5	2,29
4	-1,38	-2,0	-3	-0,20	-2,1	-5	4,59

Несмотря на малую точность всех рассмотренных констант, их можно использовать для ориентировочной количественной оценки поведения тяжелых металлов в гидротермальных растворах. Такая оценка сделана в гл. 7.

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СУЛЬФИДОВ
В РАСТВОРАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Хелгесон [24] был первым исследователем, который на основе современных данных о комплексах тяжелых металлов определил расчетным путем растворимость одного из сульфидов (PbS) в широкой области температур и концентраций компонентов. В расчетах были учтены реакции (4.1)–(4.7), (3.32) и (3.33); растворимость сульфида свинца при различных соотношениях в растворе NaCl и HCl была вычислена для температур до 350° C. В то время, когда выполнялась работа, надежных способов экстраполяции констант равновесия ионных реакций в область повышенных температур еще не существовало и значения констант, которые были использованы в расчетах, в ряде случаев содержали серьезные ошибки. Поэтому сейчас исследование Хелгесона представляет интерес, главным образом, с методической стороны.

Все расчеты были выполнены Хелгесоном для заданных температур, а также суммарных концентраций NaCl

констант нестойкости хлоридных комплексов [27]

lg K									
Cu ²⁺		Ag ⁺			Cu ⁺				
100° C	200° C	25° C	100° C	200° C	25° C	100° C	200° C		
+ n Cl ⁻ _(p-p)		Me Cl ¹⁻ⁿ _{n (p-p)} = Me ⁺ _(p-p) + n Cl ⁻ _(p-p)							
-1,5	-4	-3,31	-3,0	-3	—	—	—	—	
-1,1	-4	-5,25	-4,7	-5	-4,94	-5,1	-6	-6	
0,0	-3	-5,25	-4,9	-5	-5,14	-5,4	-6	-6	
1,6	-2	-5,51	-5,3	-6	—	—	—	—	

и HCl; при этом учитывалась ассоциация хлористого натрия и соляной кислоты, которая при повышенных температурах становится значительной. Для определения 13 неизвестных (Pb²⁺, PbCl⁺, PbCl₂⁰, PbCl₃⁻, PbCl₄²⁻, S²⁻, HS⁻, H₂S, H⁺, Na⁺, Cl⁻, NaCl⁰, HCl⁰) были использованы девять выражений констант равновесия реакций и четыре уравнения баланса. В результате решения системы из 13 уравнений с 13 неизвестными был получен сложный многочлен, для решения которого привлекли электронно-вычислительную машину.

Следует отметить, что определение растворимости на основе заданных суммарных концентраций компонентов представляет собой наиболее сложный вариант расчетов растворимости, поскольку при этом используется максимальное число уравнений баланса*. С другой стороны, расчеты Хелгесона выполнены применительно к системе относительно простого состава. Единственным металлом в этой системе был свинец, а единственным анионом, с которым было возможно образование в заметных количествах комплексов свинца, — анион хлора. Очевидно, что вычисления должны резко усложняться в том случае, если они проводятся в приложении к растворам, содержащим в значительных концентрациях одновременно несколько анионов, с которыми возможно ком-

* Получаемый при решении системы уравнений многочлен обычно усложняется с увеличением числа уравнений баланса.

плексообразование. Возникающие при этом трудности, обусловленные необходимостью решения сложных алгебраических уравнений высших степеней, могут быть, по видимому, преодолены с помощью электронно-вычислительной машины. Едва ли можно сомневаться в необходимости подобных расчетов. В частности, большой интерес представляет определение растворимости сульфидов в растворах сложного состава, сведения о котором получены путем анализа включений в минералах конкретных гидротермальных месторождений. Поскольку результаты этих анализов относятся к комнатной температуре, вычисление концентраций различных частиц в растворах включений, а следовательно, и растворимости рудных минералов при повышенных температурах возможно лишь исходя из суммарных концентраций компонентов в растворе.

Несравненно более простую задачу представляет определение растворимости при заданных значениях рН и концентрации адденда. Например, растворимость PbS в системе PbS—NaCl—HCl—H₂O, рассмотренной Хелгесоном, можно определить в этом случае путем совместного решения девяти выражений констант равновесия реакций (4.1)—(4.7), (3.32), (3.33) и только одного уравнения баланса:

$$n_{H_2S} + n_{HS^-} + n_{S^{2-}} = n_{Pb^{2+}} + n_{PbCl^+} + n_{PbCl_2^0} + \\ + n_{PbCl_3^-} + n_{PbCl_4^{2-}}$$

Исключая из рассмотрения NaCl⁰, HCl⁰, Na⁺, мы резко упрощаем решение системы уравнений, так же как и получаемый в конце концов многочлен с одним неизвестным. Последний при решении относительно C_{Pb²⁺} с учетом коэффициентов активности* в данном случае имеет следующий вид:

$$aC_{Pb^{2+}}^2 - b = 0, \\ a = K'_{H_2S} K''_{H_2S} \gamma_2^2 (K_{(4.4)} K_{(4.5)} K_{(4.6)} K_{(4.7)} \gamma_0 + \\ + K_{(4.5)} K_{(4.6)} K_{(4.7)} C_{Cl^-} \gamma_2 + K_{(4.4)} K_{(4.6)} K_{(4.7)} C_{Cl^-}^2 - \gamma_1^2 \gamma_2 + \\ + K_{(4.4)} K_{(4.5)} K_{(4.7)} C_{Cl^-}^2 - \gamma_0 \gamma_1^2 \gamma_2 + K_{(4.4)} K_{(4.5)} K_{(4.6)} C_{Cl^-} - \gamma_0 \gamma_1^2);$$

* При условии, что коэффициенты активности всех ионов, имеющих одинаковую валентность, равны между собой.

$$b = L_{\text{PbS}} K_{(4.4)} K_{(4.5)} K_{(4.6)} K_{(4.7)} (K'_{\text{H}_2\text{S}} K''_{\text{H}_2\text{S}} \gamma_0 + \\ + K'_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}^+} \gamma_0 \gamma_2 + C_{\text{H}^+}^2 \gamma_1^2 \gamma_2).$$

После определения концентрации простых ионов металла и подстановки ее вместе с заданными концентрациями ионов Cl^- и H^+ в выражения констант равновесия легко найти концентрации всех остальных частиц, в частности хлоридных комплексов свинца, а затем вычислить растворимость PbS .

При учете одновременно и других видов комплексов, а также при расчете растворимости сульфидов одновалентных металлов могут получаться уравнения более высоких степеней, решение которых однако, как правило, не вызывает серьезных затруднений. В общей форме выражения для расчетного определения растворимости сульфидов были недавно выведены Нрэджу [195], в работе которого приводятся также результаты вычисления растворимости сульфидов свинца, цинка и меди в 3 *М* растворе NaCl , а также в растворах, по составу соответствующих термальным водам Солтон Си (см. гл. 6).

Еще более упрощаются расчеты в том случае, если задаются не только pH и C_{Cl^-} , но и концентрация сероводорода, находящегося в избытке. При этом концентрации простых ионов металла, как и хлоридных и гидросульфидных комплексов, определяются простыми выражениями, подобными соотношениям (4.28) — (4.30). Увеличение числа анионов, с которыми возможно комплексобразование, не приводит в этом случае к усложнению расчетов.

В заключение следует отметить, что сами по себе возможности расчетных методов определения растворимости сульфидов гораздо шире, чем экспериментальных, поскольку при относительно небольших затратах времени они позволяют исследовать влияние на растворимость (а следовательно, на перенос и отложение металлов гидротермальными растворами) изменения в широких пределах различных физико-химических параметров — каждого в отдельности и в различных сочетаниях. Однако, как было показано в предыдущем разделе, в настоящее время экспериментальным путем при повышенных температурах найдены очень немногие из констант нестойкости комплексов тяжелых металлов, необходимых для расчетного определения растворимости сульфидов в растворах сложного состава. Более того,

для подавляющего большинства комплексов, имеющих геохимическое значение, неизвестны даже значения термодинамических функций при стандартных условиях. Эти обстоятельства затрудняют определение констант нестойкости при повышенных температурах с помощью известных расчетных способов, как и оценку их надежности. Поэтому для определения констант еще какое-то время придется пользоваться преимущественно экспериментальными методами, из которых для повышенных температур наибольшее значение имеет метод растворимости. Изучение растворимости труднорастворимых соединений тяжелых металлов, в том числе сульфидов, при повышенных температурах остается в связи с этим важной задачей. Следует еще раз подчеркнуть, что условия, в которых проводятся подобные экспериментальные исследования, ставящие своей целью определение состава и констант нестойкости комплексов, могут существенно отличаться от предполагаемых природных условий.

По мере накопления экспериментальных данных о константах нестойкости комплексов тяжелых металлов при повышенных температурах возможности для расчетов растворимости сульфидов в гидротермальных растворах будут непрерывно расширяться. С другой стороны, увеличение числа констант нестойкости, найденных экспериментально, будет способствовать разработке надежного расчетного метода их определения, что позволит вычислить те константы, которые к тому времени останутся неизвестными. Очевидно, что со временем растворимость сульфидов, как и других труднорастворимых минералов, будет определяться преимущественно расчетным путем с проверкой отдельных значений с помощью экспериментальных методов.

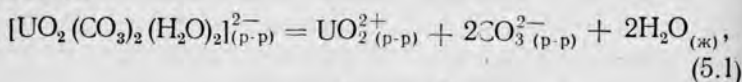
РАВНОВЕСИЯ В НЕКОТОРЫХ
УРАНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХНЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ХИМИИ УРАНА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В состав первичных минералов уран входит преимущественно в четырехвалентной форме, однако в гидротермальных растворах, согласно современным представлениям, он находился в шестивалентном состоянии. В связи с этим для нас представляет интерес химия как шести-, так и четырехвалентного урана, а также условия восстановления U^{VI} до U^{IV} . Обширная литература, посвященная химии урана и его соединений, содержит много сведений, которые можно использовать в геохимии. Однако это относится в большей степени к шестивалентному урану, чем к четырехвалентному, и главным образом к нормальным условиям.

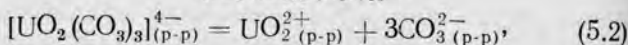
Соединения шестивалентного урана характеризуются высокой или относительно высокой растворимостью в воде и водных растворах. К числу наиболее труднорастворимых соединений U^{VI} принадлежат трехокись (гидроокись) урана и уранаты щелочных металлов. При комнатной температуре растворимость гидроокиси уранила в чистой воде равна примерно 0,01 г/л [196]. Сведения о растворимости в воде при повышенных температурах приводятся в работах [197—199]. Наибольшего доверия, по-видимому, заслуживают результаты, полученные А. А. Никитиным и др. [199], по данным которых растворимость гидроокиси уранила возрастает примерно от $2 \cdot 10^{-4}$ при $50^\circ C$ до $2 \cdot 10^{-3}$ г/л при $200^\circ C$. Уже в очень разбавленных растворах кислот ($pH = 3,0 \div 4,5$) растворимость возрастает на 2—3 порядка [200]. Экспериментальное определение концентрации урана в щелочных растворах в присутствии осадков уранатов натрия при $50^\circ C$ давало неустойчивые и плохо воспроизводимые величины, которые, однако, всегда были порядка 0,01—0,02 г/л [201].

Изучению гидролиза уранил-иона в водном растворе при комнатной температуре посвящены многочисленные работы; основные их результаты приведены в недавно опубликованных обзорах [202, 203]. Константы гидролиза при повышенных температурах, а также соотношение активностей уранил-иона и продуктов его гидролиза при различных температурах и рН раствора рассматриваются в следующем разделе.

Из числа комплексов шестивалентного урана интерес для геохимика, изучающего гидротермальные урановые месторождения, представляют прежде всего карбонатные комплексы. Результаты их изучения при комнатной температуре привели к заключению о существовании генетического ряда карбонатов уранила, отношение $UO_2^{2+} : CO_3^{2-}$ в которых меняется от 1 : 0,5 до 1 : 3,0 [204]. Однако в водных растворах до последнего времени считались стабильными только два уранил-карбонатных комплексных иона: $[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}$ и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$. Константы их нестойкости, т. е. константы равновесия реакций



$$K_{(5.1)} = \frac{C_{UO_2^{2+}} C_{CO_3^{2-}}^2}{C_{[UO_2(CO_3)_2(H_2O)_2]^{2-}}};$$



$$K_{(5.2)} = \frac{C_{UO_2^{2+}} C_{CO_3^{2-}}^3}{C_{[UO_2(CO_3)_3]^{4-}}}$$

были определены при комнатной температуре несколькими исследователями (табл. 24). Результаты определения $K_{(5.1)}$ удовлетворительно согласуются, между значениями $K_{(5.2)}$, приведенными в разных работах, наблюдаются заметные расхождения. Недавно было установлено существование комплекса $[UO_2(CO_3)OH]^-$, константа нестойкости которого при 25° С равна $7,9 \cdot 10^{-5}$ [203], а также определена термодинамическая константа нестойкости монокарбоната уранила $UO_2CO_3^0$, равная при 25° С $1,3 \cdot 10^{-10}$ [208].

Тот факт, что константы нестойкости уранил-карбонатных комплексов выражаются очень малыми величинами

Константы нестойкости уранил-карбонатных комплексов при комнатной температуре

μ	$-\lg K_{(5.1)}$	$-\lg K_{(5.2)}$	Метод	Литература
0	14,6	18,3	Спектрофотометрический	[205]
1,0	—	22,8	Растворимости	[206]
0,2	15,6	20,7	»	[207]
0,1	16,2	21,6	Потенциометрический	[203]
0	16,7	21,4	Растворимости	[208]

нами, свидетельствует о высоком отношении концентрации комплексных ионов к концентрации уранил-ионов в карбонатных растворах. Как следует из выражений констант равновесия реакций (5.1) и (5.2), это отношение быстро уменьшается с понижением концентрации ионов CO_3^{2-} . Противоположное влияние оказывает уменьшение концентрации водородных ионов (повышение рН раствора), которое вызывает увеличение концентрации ионов CO_3^{2-} .

На основе констант нестойкости уранил-карбонатных комплексов было рассчитано положение полей их преобладания в растворе при комнатной температуре [209, 210]. В расчетах Хостетлера и Гаррелса [210] были учтены гидролиз уранил-иона и образование в твердой фазе и растворе соединений четырехвалентного урана. Полученные результаты эти исследователи представили в виде трехмерных блок-диаграмм, по осям которых отложены значения окислительно-восстановительного потенциала, рН раствора и суммарной концентрации углекислоты в растворе или парциального давления CO_2 в газовой фазе (рис. 25). Границы между отдельными областями, в которых преобладают те или иные ионы в растворе, определены для случая, когда $a_{\Sigma\text{U}} = 10^{-6}$, а общее давление равно 1 атм.

Переходя к рассмотрению блок-диаграммы, прежде всего отметим, что поверхность, ограничивающая снизу области преобладания различных урансодержащих ионов и молекул, соответствует нижней границе устойчивости воды, на которой при 25°C и $p_{\text{H}_2} = 1$ атм происходит ее разложение. Положение этой границы меня-

ется в зависимости от концентрации водородных ионов в растворе.

При низких значениях окислительно-восстановительного потенциала уран как в растворе, так и в твердой фазе находится в четырехвалентном состоянии. Исключе-

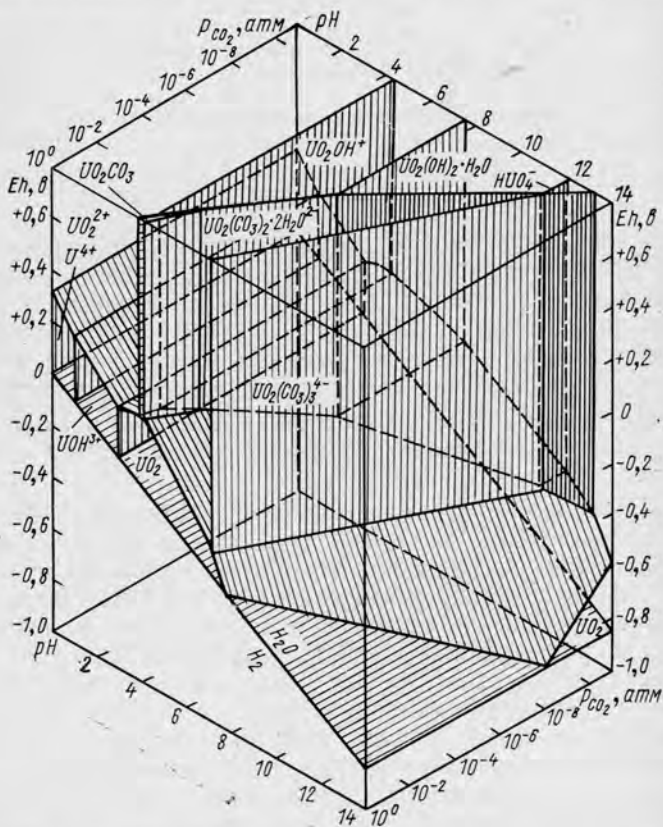


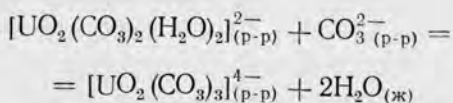
Рис. 25. Области преобладания различных урансодержащих частиц в водном растворе при 25°C и общем давлении 1 атм ($a_{\Sigma U} = 1 \cdot 10^{-6}$) [210].

ние составляет лишь обращенный к читателю угол блок-диаграммы, соответствующий высоким значениям pH и p_{CO_2} ; в этой области уран присутствует в растворе в шестивалентной форме и связан в уранил-трикарбонатный

комплекс $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Четырехвалентный уран при заданной a_{U} образует в широком интервале значений рН осадок двуокиси урана, что обусловлено низкой ее растворимостью. Лишь в сильноокислой среде четырехвалентный уран находится в растворе в виде простых ионов U^{4+} или комплексных $\text{U}(\text{OH})_3^+$.

Повышение окислительно-восстановительного потенциала создает условия, благоприятные для существования как в растворе, так и в осадке соединений шестивалентного урана. При этом наиболее обширные области соответствуют преобладанию в растворе комплексных уранил-карбонатных ионов. Лишь в сильноокислой среде преобладают уранил-ионы, а в кислой среде при низких парциальных давлениях углекислоты — ионы UO_2OH^+ , которые образуют в результате гидролиза OH_2^{2+} .

Области преобладания уранил-карбонатных комплексов сужаются с понижением p_{CO_2} . Для существования в растворе иона уранил-дикарбоната $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ благоприятны более низкие значения рН, чем для иона уранил-трикарбоната $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. При $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.4}$ атм, что соответствует парциальному давлению CO_2 в воздухе при нормальных условиях, ионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ преобладают при 25°C в водном растворе в интервале $\text{pH} = 4,5 \div 6,5$, а ионы $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ — в интервале $\text{pH} = 6,5 \div 11,5$. Поверхность, разделяющая области преобладания ионов дитрикарбоната уранила, занимает вертикальное положение, поскольку реакция



протекает без изменения валентности урана и, таким образом, не зависит от окислительно-восстановительного потенциала.

Поведение урана в карбонатных растворах при повышенных температурах и давлениях изучали экспериментальным путем ряд исследователей [211—213, 197]. Единственная ранее опубликованная работа, в которой приводятся результаты определения константы нестойкости иона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ при повышенных температурах

(200—300° С), принадлежит Г. Б. Наумову и О. Ф. Мионовой [214]. Как отмечают авторы, спектрофотометрическое изучение растворов после охлаждения показало присутствие в них иона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. При вычислении константы его нестойкости авторы приняли, что в осадке находится гидроокись уранила. Вместе с тем в работе указано, что значения рН растворов находились в пределах 9,0—10,3. В этих условиях трехокись урана, которая служила в опытах исходной твердой фазой, нестабильна и должна была превращаться в уранаты натрия. Последние, вероятнее всего, были единственной твердой фазой в конце опытов, так как превращение протекает сравнительно быстро даже при комнатной температуре, а с ее повышением скорость реакций возрастает.

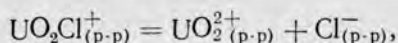
Результаты определения состава комплекса в карбонатных растворах и оценки значений $K_{(5,2)}$ при температурах до 200° С, полученные нами путем обработки ранее опубликованных экспериментальных данных, приводятся в одном из следующих разделов.

Из других комплексных соединений уранила в гидротермальном процессе некоторое значение могли, по-видимому, иметь фторсодержащие комплексы, отношение $\text{F}^- : \text{UO}_2^{2+}$ в которых может меняться от 1 до 6. Как было показано расчетным путем [198], при 25° С эти комплексы могут находиться в кислых, нейтральных, а при больших концентрациях фтора и в слабощелочных растворах, хотя наиболее благоприятные условия для их существования соответствуют рН=3÷5. Фторидные комплексы преобладают в растворе только при условии $a_{\text{F}^-} \gg a_{\text{CO}_3^{2-}}$. Их значение должно возрастать в слабощелочной среде, где большая часть углекислоты находится в растворе в виде недиссоциированной H_2CO_3 .

Некоторые экспериментальные данные, характеризующие влияние температуры на устойчивость уранилфторидных комплексов, были получены Миллером [197]. Он установил, что с повышением температуры концентрация урана во фторидных растворах, как и в карбонатных, уменьшается. Это указывает на разрушение комплексов. Вместе с тем концентрации урана в жидкой фазе при 120—150° С остаются довольно высокими (1,0—0,5 г/л). Последнее свидетельствует о том, что даже при повышенных температурах большая часть урана,

находившегося в растворе, оставалась в комплексной форме.

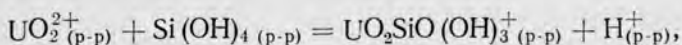
Константа нестойкости комплекса UO_2Cl^+



$$K = \frac{c_{\text{UO}_2^{2+}} c_{\text{Cl}^-}}{c_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}}$$

определена лишь в интервале температур 10—40° С, в котором она при $\mu = 2,0$ уменьшается от 1,7 до 0,88 [215]. Высокие значения этой константы свидетельствуют о небольшой прочности комплекса при комнатной и близких к ней температурах.

Поведение урана в силикатных растворах изучали экспериментальным путем Н. П. Ермолаев и др. [216], которые пришли к заключению о возможности образования в растворах с реакцией, близкой к нейтральной, уранил-силикатных комплексов. К сожалению, экспериментальные данные, полученные авторами, не дают оснований сделать подобный вывод для повышенных температур. Предположение о существовании комплекса $\text{UO}_2\text{SiO}(\text{OH})_3^+$ в слабокислой среде ($\text{pH} = 3,7$) при комнатной температуре сделано в работе [217], авторы которой, основываясь на результатах спектрофотометрического изучения растворов, определили константу равновесия реакции



равную примерно $1 \cdot 10^{-2}$.

В. И. Рехарский и Н. Д. Плятт [218], изучавшие возможность образования сложных комплексов урана и молибдена в сульфатных, хлоридных и карбонатных растворах, показали, что указанные металлы могут в значительных концентрациях совместно находиться в растворах, имеющих слабокислую — слабощелочную реакцию при температурах до 180° С.

Шестивалентный уран образует ряд комплексов с сульфат-ионом. Константы нестойкости моносульфата UO_2SO_4^0 и дисульфата уранила $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ определены при повышенных температурах, трисульфата уранила $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$ — только при комнатной. Послед-

ний комплекс образуется, однако, лишь при довольно высоких концентрациях иона SO_4^{2-} в растворе. Условия существования уранил-сульфатных комплексов в растворах при повышенных температурах рассматриваются в следующем разделе.

К числу восстановителей шестивалентного урана, которые имели наибольшее значение при формировании гидротермальных месторождений, обычно относят двухвалентное железо, сульфидную серу и органическое вещество. В литературе, главным образом геохимической, опубликованы результаты многочисленных экспериментальных работ, направленных на изучение условий восстановления U^{VI} в водных растворах при повышенных температурах.

Экспериментальные данные, характеризующие окислительно-восстановительные реакции в системе $\text{U}^{\text{VI}}/\text{U}^{\text{IV}} - \text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, были рассмотрены ранее [212]. Уровень всех экспериментов, проведенных при повышенных температурах, а также недостаток сведений о формах нахождения в гидротермальных растворах двух- и трехвалентного железа, не позволяют даже приближенно оценить константы равновесия реакций. Единственная попытка такого рода [219] была неудачной по многим причинам, в частности из-за совершенно произвольного выбора тех форм, в которых, по мнению авторов, шестивалентный уран и двухвалентное железо находятся в сернокислых растворах при 200°C .

Несравненно более детально изучены равновесия окислительно-восстановительных реакций, протекающих между ураном, с одной стороны, и серой и ее соединениями, с другой. После ранних качественных и полуколичественных экспериментов [211, 197, 213, 218] по восстановлению урана соединениями серы в сульфатных и карбонатных растворах было предпринято обстоятельное экспериментальное изучение системы, содержащей уран и серу [220, 96, 98, 221]. Как было показано в гл. 1—3, в последние годы в литературе опубликованы результаты определения констант равновесия многих важных реакций, протекающих в гидротермальных условиях. Это обусловило возможность обработки результатов экспериментального исследования системы, содержащей уран и серу, и вычисления констант равновесия ряда реакций, протекающих в растворе с участием этих элементов при повышенных температурах. В частности,

была рассчитана константа равновесия важнейшей реакции окисления твердой двуокиси урана до UO_2^{2+} (р-р) [222]. Метод расчета и полученные результаты описаны в одном из следующих разделов этой главы.

Двухвалентное железо и сульфидная сера в тех случаях, когда они входят в состав рудных и породообразующих минералов, также являются при повышенных температурах эффективными восстановителями шестивалентного урана [223, 224, 212, 213, 218]. Последний, кроме того, может быть восстановлен в гидротермальных условиях водородом [225—227], органическими веществами [228—230] и другими восстановителями.

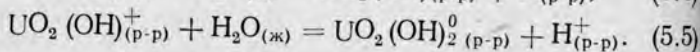
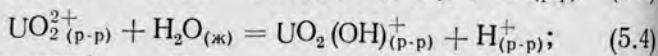
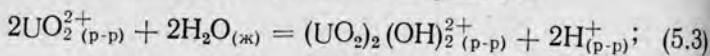
Двуокись и гидроокись четырехвалентного урана, обычно выпадающие в осадок в результате восстановления U^{VI} , принадлежат, как известно, к числу весьма труднорастворимых соединений. Была определена растворимость $U(OH)_4$ при $25^\circ C$ в чистой воде, а также растворах $NaOH$ и $HClO_4$ [231]. По данным Мори и Чена [232], растворимость UO_2 в водяном паре при температуре $500^\circ C$ и давлении 1000 бар равна $2 \cdot 10^{-4}$ г/л. Методика проведения опытов в работе не описана, поэтому неясно, в частности, принимались ли меры для предотвращения окисления UO_2 при столь высокой температуре. При температурах до $360^\circ C$ растворимость кристаллической двуокиси урана в чистой воде и сульфатных растворах не превышает $2 \cdot 10^{-5}$ г/л, а в карбонатной среде при $200^\circ C$ — $2 \cdot 10^{-4}$ г/л [153].

Известно, что при комнатной температуре четырехвалентный уран образует комплексы с анионами CO_3^{2-} , F^- , Cl^- и др. Однако константы их нестойкости определены в лучшем случае для температур, не превышающих $40^\circ C$. Последнее относится и к константам гидролиза иона U^{4+} .

ГИДРОЛИЗ УРАНИЛ-ИОНА В РАСТВОРЕ. СУЛЬФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

Первая константа гидролиза UO_2^{2+} при повышенных температурах была определена экспериментальным путем Б. Н. Рыженко и др. [233] в азотнокислых растворах и Литцке и Стоутоном [234] — в сернокислых. Наиболее обстоятельное исследование гидролиза уранил-иона принадлежит Н. М. Николаевой и др. [235], которые определили рН разбавленных растворов $UO_2(NO_3)_2$

при температурах от 50 до 150°С и вычислили концентрационные константы равновесия реакций



В работе [235] приведены уравнения температурной зависимости этих констант, которая в координатах $\lg K - 1/T$ является прямолинейной в интервале температур 50—150°С:

$$\lg K_{(5.3)} = 2,066 - \frac{2355}{T}, \quad (5.3')$$

$$\lg K_{(5.4)} = 3,668 - \frac{2633}{T}. \quad (5.4')$$

Коэффициенты в уравнении $\lg K_{(5.5)} = f(T)$ были впоследствии пересмотрены авторами работы [236]. Однако нами было использовано уравнение

$$\lg K_{(5.5)} = -3,014 - \frac{1249}{T}, \quad (5.5')$$

заимствованное из работы [199] и, вероятно, дающее лучшее приближение к истинным значениям $\lg K_{(5.5)}$. Авторы этой работы, используя результаты экспериментального определения растворимости гидроокиси урана, нашли значения ΔG_{298}° и ΔH_{298}° $\text{UO}_2(\text{OH})^0_{2(p-p)}$ и вычислили ΔH_{298}° и ΔS_{298}° реакции (5.5). Далее, принимая для этой реакции $\Delta C_p = 0$, определили коэффициенты в уравнении (1.19) температурной зависимости ΔG° и, наконец, используя соотношение (1.14), — коэффициенты в уравнении (5.5').

Уравнение (5.5') определяет термодинамическую константу равновесия, уравнения (5.3') и (5.4') — концентрационные константы. Последние, однако, относятся к очень разбавленным растворам. Оценка расхождения между значениями концентрационных и термодинамических констант ($K_{(5.3)}$ и $K_{(5.4)}$), выполненная с учетом коэффициентов активности, показала, что они не превышают 0,2 логарифмической единицы.

В настоящей работе используются константы гидролиза, вычисленные по уравнениям (5.3')—(5.5') не толь-

ко для температур до 150°С, но и для более высоких температур. В последнем случае величины констант могут содержать значительные погрешности, поскольку прямолинейный характер зависимости $\lg K$ от $1/T$ установлен лишь для сравнительно узкого температурного интервала*.

Если воспользоваться выражениями констант равновесия реакций (5.3) — (5.5) и их численными значениями, а также уравнением баланса

$$n_{\Sigma U} = n_{UO_2^{2+}} + 2n_{U_2O_5^{2+}} + n_{UO_2(OH)^+} + n_{UO_2(OH)_2^0}, \quad (5.6)$$

можно вычислить равновесные активности (концентрации) уранил-иона и продуктов его гидролиза при заданных значениях $n_{\Sigma U}$ и рН. Поскольку в уравнении (5.6) участвуют мольные количества только тех компонентов, которые присутствуют в растворе, значения n численно равны концентрациям. Если ионная сила раствора настолько мала, что коэффициенты активности ионов в первом приближении можно принять равными единице, решая систему из четырех уравнений относительно $a_{UO_2^{2+}}$, получаем

$$\frac{2K_{(5.3)}}{a_{H^+}^2} a_{UO_2^{2+}}^2 \left(1 + \frac{K_{(5.4)}}{a_{H^+}} + \frac{K_{(5.4)}K_{(5.5)}}{a_{H^+}^2} \right) a_{UO_2^{2+}} - a_{\Sigma U} = 0.$$

Подставляя полученные значения $a_{UO_2^{2+}}$, а также заданные величины a_{H^+} в выражения констант равновесия, легко найти активности остальных частиц.

Положение границ полей преобладания уранил-иона и продуктов его гидролиза в координатах t° — рН нетрудно определить исходя из выражений констант равновесия реакций. Например, логарифмирование $K_{(5.4)}$ дает уравнение

$$\lg K_{(5.4)} = \lg a_{UO_2(OH)^+} - \lg a_{UO_2^{2+}} - \text{pH}.$$

* Работа [199] содержит утверждение о наличии четкой линейной зависимости $\lg K$ гидролиза других катионов (Zn^{2+} и Al^{3+}) от $1/T$. Однако сведения, приведенные в работах [237, 238], на которые делается ссылка, свидетельствуют как раз об отклонении этой зависимости от прямолинейной уже совсем в небольших температурных интервалах (50—60°С). Вместе с тем для интервала 60—150°С установлена прямолинейная зависимость от $1/T$ $\lg K$ гидролиза иона Ni^{2+} [239].

Поскольку на границе полей $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ и UO_2^{2+} активности этих ионов принимаются одинаковыми, величина рН, соответствующая границе при данной температуре, равна отрицательному значению $\lg K_{(5.4)}$. Не зависит от $a_{\Sigma\text{U}}$ и положение границы, разделяющей поля $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$.

Поля преобладания уранил-иона и продуктов его гидролиза показаны на рис. 26. Следует заметить, что поле $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ появляется на

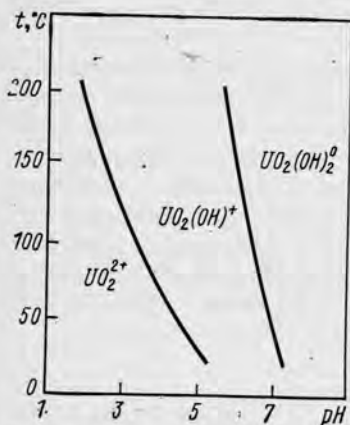
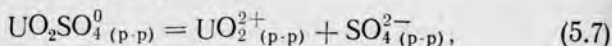


Рис. 26. Поля преобладания в растворе уранил-иона и продуктов его гидролиза ($a_{\Sigma\text{U}} < 1 \cdot 10^{-4}$).

диаграммах только в тех случаях, когда $a_{\Sigma\text{U}} > 1 \cdot 10^{-4}$ при 25°C , $a_{\Sigma\text{U}} > 1 \cdot 10^{-2}$ при 100°C и достигает еще больших значений при более высоких температурах. Очевидно, что в большинстве геохимических расчетов, относящихся к повышенным температурам, можно учитывать присутствие в растворе лишь $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ и $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$.

При достаточно высоких общих концентрациях урана в результате гидролиза уранил-иона при повышении рН раствора в осадок выпадают наиболее труднорастворимые соединения U^{VI} . Титрование солей уранила растворами гидроокисей щелочных металлов приводит к осаждению при $\text{pH} = 4 \div 5$ гидроокиси уранила, а при более высоких рН — осадков с различным соотношением урана и щелочного металла, уранатов.

Константу нестойкости моносульфата уранила, т. е. константу равновесия реакции



при температурах до 200°C рассчитали Литцке и Стоутон [234] на основании результатов экспериментального определения растворимости Ag_2SO_4 в растворах UO_2SO_4 , а при температурах до 150°C — Н. М. Николаева [236] по данным потенциометрического изучения растворов

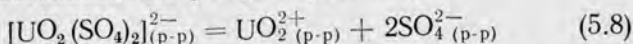
UO_2SO_4 . Константа нестойкости UO_2SO_4^0 , вычисленная по уравнению температурной зависимости Литцке и Стоутона, понижается от $1,9 \cdot 10^{-3}$ при 25°C до $5,6 \cdot 10^{-10}$ при 200°C . Столь резкое понижение константы с температурой кажется сомнительным. Вместе с тем данные, которые приводятся в работе [200], свидетельствуют о том, что по меньшей мере до 150° результаты определения $K_{(5.7)}$ Н. М. Николаевой являются вполне надежными.

В дальнейшем используются величины $K_{(5.7)}$, вычисленные по уравнению [236],

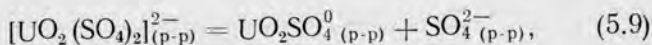
$$\lg K_{(5.7)} = -26,734 + \frac{13302,84}{T} - \frac{1850422}{T^2}. \quad (5.7')$$

Надо сказать, что экспериментальные значения $K_{(5.7)}$, на основании которых были определены коэффициенты в этом уравнении, относятся к очень разбавленным растворам UO_2SO_4 (10^{-3} — 10^{-4} M). Поэтому коэффициенты активности ионов при вычислении константы автором работы [236] не учитывались.

Для оценки константы равновесия реакции (константы нестойкости дисульфата уранила)



мы использовали значения константы равновесия реакции



уравнение температурной зависимости которой приводят Литцке и Стоутон:

$$-\lg K_{(5.9)} t^\circ = \lg K_{(5.9)} 25^\circ + 2,34 \cdot 10^{-3} (t - 25) - 4,1 \cdot 10^{-7} (t - 25)^2. \quad (5.9')$$

Величины $K_{(5.8)}$ были вычислены по соотношению $K_{(5.8)} = K_{(5.7)} K_{(5.9)}$. Не исключено, что значения $K_{(5.9)}$, получаемые по уравнению (5.9'), содержат существенные погрешности. Поэтому и величины $K_{(5.8)}$, рассчитанные указанным путем, следует рассматривать как весьма приблизительные.

В растворах, содержащих сульфат-ион, происходит как гидролиз уранил-иона, так и образование его сульфатных комплексов. Выше отмечалось, что при температурах больше 100°C , а при относительно низких a_{U}

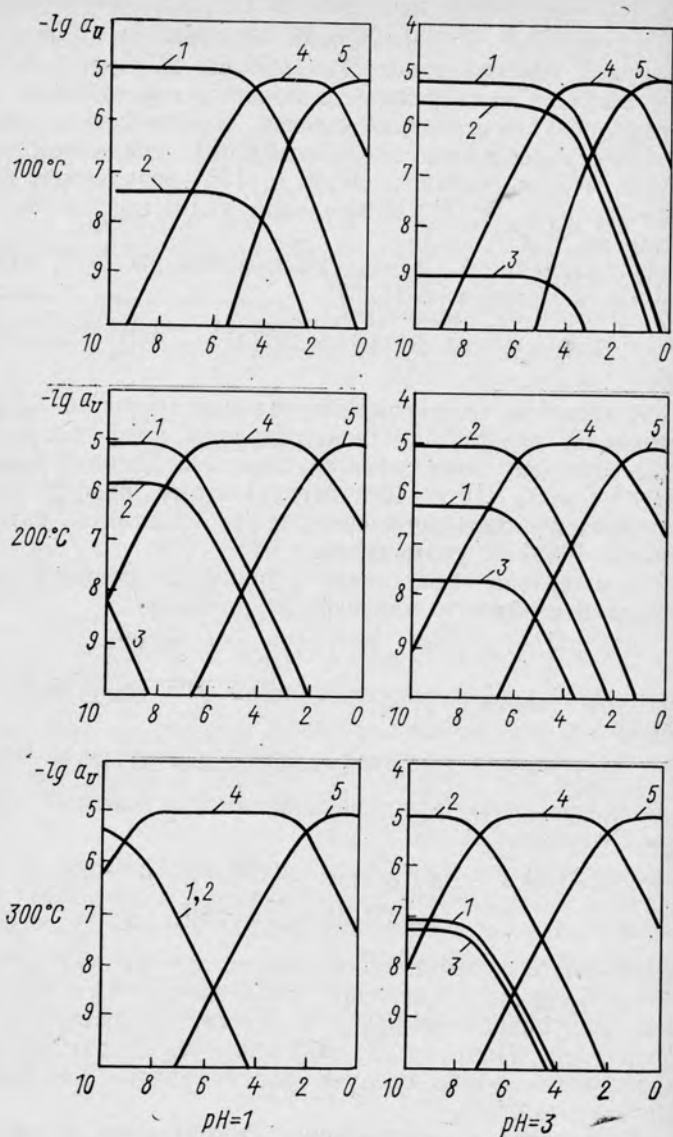
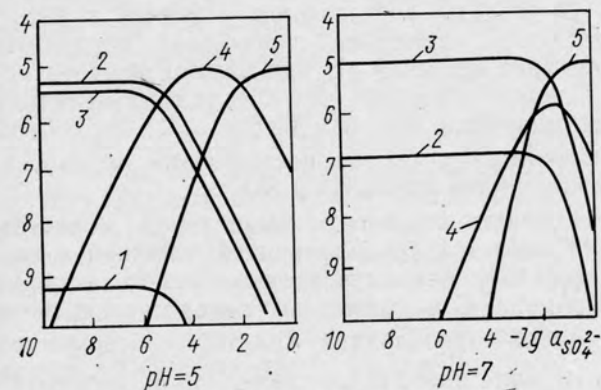
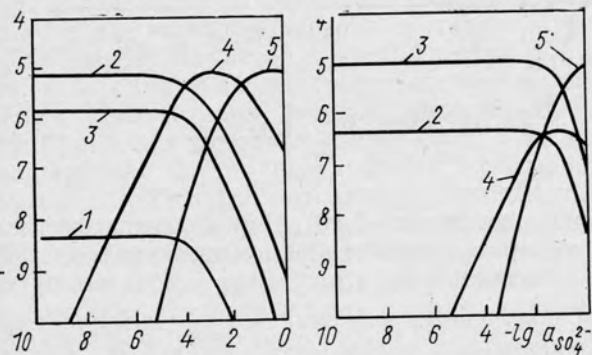
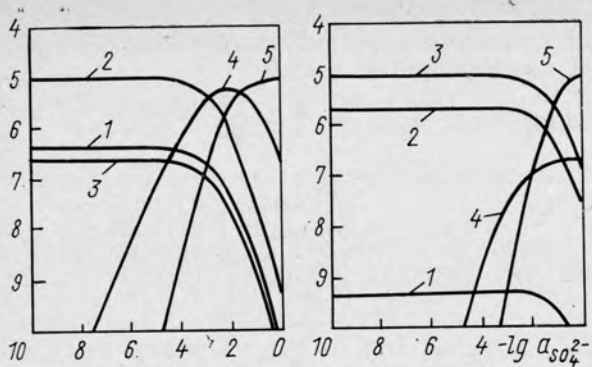


Рис. 27. Активности урансодержащих частиц в
 1 — UO_2^{2+} ; 2 — $\text{UO}_2(\text{OH})^+$; 3 — $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$;



сульфатных растворах ($a_{\Sigma U} = 1 \cdot 10^{-5}$):

4 — $UO_2SO_4^0$; 5 — $UO_2(SO_4)_2^{2-}$.

и при 25° С, активностью ионов $U_2O_5^{2+}$ можно пренебречь. В этом случае при условии приблизительного равенства активностей концентрациям имеем

$$a_{\Sigma U} = a_{UO_2SO_4^0} + a_{[UO_2(SO_4)_2]^{2-}} + a_{UO_2^{2+}} + a_{UO_2(OH)^+} + \\ + a_{UO_2(OH)_2^0}.$$

Решая это уравнение совместно с выражениями констант равновесия реакций (5.3)–(5.5), (5.7) и (5.8), получаем

$$a_{\Sigma U} = \left(1 + \frac{K_{(5.7)}}{a_{SO_4^{2-}}} + \frac{K_{(5.7)} a_{SO_4^{2-}}}{K_{(5.8)}} + \frac{K_{(5.7)}K_{(5.4)}}{a_{H^+} a_{SO_4^{2-}}} + \right. \\ \left. + \frac{K_{(5.7)}K_{(5.4)}K_{(5.5)}}{a_{H^+}^2 a_{SO_4^{2-}}} \right) a_{UO_2SO_4^0}. \quad (5.10)$$

С помощью уравнения (5.10) нами были рассчитаны активности сульфата уранила при температурах 100, 200 и 300° С при заданных a_{H^+} , $a_{SO_4^{2-}}$, $a_{\Sigma U}$, а затем путем подстановки полученных значений $a_{UO_2SO_4}$ в выражения констант равновесия — активности остальных частиц. Поскольку результаты расчетов используются в последующих разделах настоящей главы, они приводятся здесь для четырех значений рН при каждой температуре (рис. 27). Следует отметить, что абсолютные величины активностей меняются при изменении $a_{\Sigma U}$, но соотношения между ними остаются постоянными и зависят только от активностей ионов H^+ и SO_4^{2-} .

Как показывают результаты вычислений, моносульфат уранила является преобладающей частицей в кислой среде ($pH \leq 4$) при относительно низких активностях сульфат-иона. С повышением температуры область $a_{SO_4^{2-}}$, в которой преобладает $UO_2SO_4^0$, расширяется. Дисульфат уранила преобладает лишь при $a_{SO_4^{2-}} > 2 \cdot 10^{-2}$ как при 100° С, так и при 200° С. Очевидно, что для преобладания трисульфата уранила $[UO_2(SO_4)_3]^{4-}$, который не был учтен в расчетах из-за отсутствия значений

константы его нестойкости при повышенных температурах, необходимы еще более высокие активности сульфат-иона в растворе.

РАВНОВЕСИЯ В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИВАЛЕНТНЫЙ УРАН

Методика и результаты экспериментального изучения при 100—200°С равновесий в карбонатных растворах, содержащих U^{VI} , были опубликованы в работах [211, 212]. В качестве исходного в опытах использовали раствор уранил-трикарбоната натрия, $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$. В некоторых случаях исходный раствор содержал также Na_2CO_3 . Раствор $Na_4[UO_2(CO_3)_3] (+Na_2CO_3)$ определенной концентрации помещали в кварцевую ампулу ($q_{25^\circ} = 0,4$), из которой перед ее герметизацией откачивали воздух. Во многих экспериментах после этой операции в ампулу вводили определенное количество CO_2 . После герметизации ампулы выдерживали определенное время при заданной температуре. При этом уранил-трикарбонат натрия разлагался с выпадением урана в осадок. В опытах определяли концентрацию урана, оставшегося в растворе после его выдержки при заданной температуре и быстрого охлаждения*. Большое внимание было уделено вопросу о равновесии в системе, достижение которого в ряде случаев осложнялось взаимодействием щелочного урансодержащего раствора с кварцевым стеклом ампул. Вместе с тем данные, полученные для 170 и 200°С, при которых уран оставался в растворе в относительно малых концентрациях, свидетельствовали о том, что последние не менялись во времени после образования осадка.

В опытах, проводившихся без введения CO_2 в ампулу перед ее отпайкой, осадки имели оранжевую окраску, характерную для уранатов натрия, и не реагировали с разбавленной соляной кислотой. В некоторых опытах, которые провели под давлением CO_2 при 200°С, образовались оранжевые осадки с примесью фазы желтого цвета. Последняя, очевидно, принадлежит к карбонатным соединениям урана, так как осадки растворялись в HCl с некоторым выделением газа.

* Возможность применения метода закалки была установлена специальными экспериментами.

На рентгенограммах осадков, полученных в опытах, наиболее ярко выражены линии, соответствующие линиям структуры *B* уранатов с высоким содержанием натрия, близких по составу к диуранату $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ [240]. По данным работы [241], структура *B* характерна для осадков, состав которых меняется от $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{UO}_3$ до $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3$, т. е. до $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. В работе [201] сделано

Таблица 25

Концентрация урана в карбонатных растворах при 200 °С

Серия опытов	До опытов			После опытов		Число опытов
	c_{U} в растворе $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]$, г/л	$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, г/л	d_{CO_2} , г/см ³	Предельные значения c_{U} при 200 °С, моль/л	Средние значения c_{U} при 200 °С, моль/л	
I	1	10	0	$(8,4-10,1) \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	5
II	10	0	0	$(1,2-1,4) \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	3
III	3	0	0	$(4,6-5,9) \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	3
IV	1	10	0,01	$(1,7-1,9) \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	5
V	10	0	0,01	$(1,3-2,6) \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	4

заключение, что состав диураната натрия представляет собой всего лишь точку в непрерывном ряду твердого раствора $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{UO}_3$. Вместе с тем из экспериментальных данных, приведенных в этой работе, следует, что узкой области составов твердых фаз, близких к $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3$, соответствует весьма широкая область концентраций NaOH в растворе. Так, осадки, состав которых при 50 °С меняется от $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1,9\text{UO}_3$ до $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,1\text{UO}_3$, стабильны при содержаниях NaOH примерно от 3,2 до 0,06 М. Таким образом, для существования осадков, близких по составу к диуранату натрия, благоприятна широкая область условий.

Экспериментальные данные, характеризующие концентрации урана в карбонатных растворах при $d_{\text{CO}_2} = 0$ и $d_{\text{CO}_2} = 0,01$ г/см³*, показаны на рис. 28**. В табл. 25

* Начальная плотность CO_2 , рассчитанная на объем газовой фазы при комнатной температуре.

** Средние значения концентраций урана в растворе при 100—170 °С указаны в табл. 28.

приведены результаты пяти серий экспериментов, проведенных при 200° С.

На основании экспериментальных данных были вычислены концентрации в растворе ионов Na^+ , H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , недиссоциированной H_2CO_3 , а также парциальные давления CO_2 в газовой фазе во всех опытах,

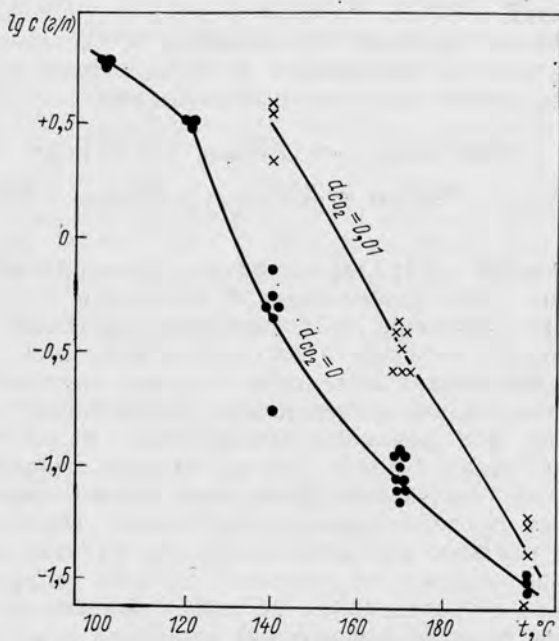
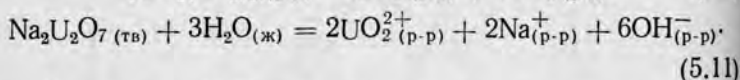
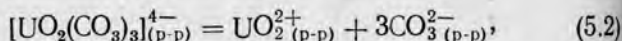


Рис. 28. Зависимость концентрации урана в карбонатных растворах от температуры ($c_{\text{U}}^0 = 10$ з/л).

проведенных при 200° С. При этом использовали значения средних равновесных концентраций урана при этой температуре. Поскольку последние выражаются достаточно малыми величинами, расчеты можно было выполнить, не зная состава уранил-карбонатного комплекса (комплексов). Было принято, что единственной твердой фазой во всех опытах являлся диуранат натрия $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Это допущение могло вносить некоторые погрешности в результаты вычислений, так как, во-первых,

в опытах, проводившихся под давлением CO_2 , в осадках в виде примеси присутствовала вторая фаза, содержащая ион CO_3^{2-} , во-вторых, состав уранатов, несомненно, в какой-то мере отличался от $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Вместе с тем данные, изложенные ниже (прямолинейный характер зависимости функции $\lg B$ от $\lg C_{\text{CO}_3^{2-}}$), свидетельствуют, по-видимому, о небольшой величине этих погрешностей.

Основные реакции, протекающие в системе с участием урана и приводящие к образованию в осадке $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, можно представить уравнениями



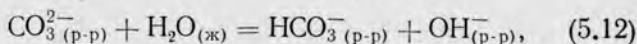
Уравнение (5.2) характеризует диссоциацию комплексного иона уранил-трикарбоната, присутствующего в исходном растворе. В соответствии с реакцией (5.11), протекающей до момента достижения равновесия справа налево, происходит выпадение в осадок диураната натрия. Очевидно, что приведенными уравнениями не исчерпываются все реакции, протекающие в растворе с участием урана. Однако при вычислении концентраций частиц, не содержащих уран, ими можно пренебречь, поскольку экспериментально найденные концентрации урана в растворе настолько малы, что уменьшение концентрации любого из анионов за счет образования комплекса с уранил-ионом не может заметно сказаться на общем балансе равновесных количеств компонентов.

Как было показано в предыдущем разделе, концентрация ионов UO_2^{2+} в щелочной среде ничтожно мала. Поэтому ее не учитывали, т. е. принимали, что количество уранил-ионов, выделившихся по реакции (5.2), равно количеству ионов UO_2^{2+} , израсходованных по реакции (5.11).

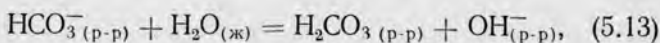
Конечную концентрацию натрия в растворе вычислили по уравнениям, которые приведены далее (см. табл. 26). В том случае, если в исходном растворе присутствует только $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, начальная концентрация ионов натрия в четыре раза превышает начальную концентрацию урана, т. е. равна $4C_{\text{U}}^0$. При 200°C $C_{\text{U}_{\text{равнов}}} \ll C_{\text{U}}^0$, поэтому можно принять, что весь уран

выпадает в осадок. В этом случае концентрация Na^+ в растворе в конце опыта равна $4C_{\text{U}}^0 - C_{\text{U}}^0 = 3C_{\text{U}}^0$, поскольку количества ионов натрия и UO_2^{2+} , израсходованных на образование $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$, в соответствии с реакцией (5.11) равны между собой. Учитывая последнее обстоятельство при условии, что начальная и конечная концентрации урана соизмеримы, имеем $C_{\text{Na}^+} = 3C_{\text{U}}^0 + C_{\text{U}_{\text{равнов}}}$. Концентрация ионов натрия в растворе Na_2CO_3 равна удвоенной концентрации карбоната натрия. Если последний присутствует в исходном растворе $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, как начальная, так и конечная концентрации ионов Na^+ возрастают на величину, равную $2C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0$.

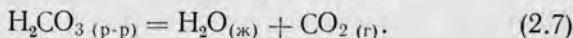
Помимо реакций (5.2) и (5.11) в расчетах был учтен гидролиз ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- , а также распределение CO_2 между жидкой и газовой фазами:



$$K_{(5.12)} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}};$$



$$K_{(5.13)} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HCO}_3^-}};$$



Для определения $K_{(5.12)}$ и $K_{(5.13)}$ ($K_{(5.12)} = K_w / K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$; $K_{(5.13)} = K_w / K'_{\text{H}_2\text{CO}_3}$) использовали значения первой и второй констант диссоциации угольной кислоты, а также K_w , вычисленные по уравнению (1.4) с коэффициентами, приведенными в табл. 3. По тому же уравнению нашли k_{CO_2} .

Расчет равновесных концентраций OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{H}_2\text{CO}_3{}_{(p-p)}$ и $\text{CO}_2{}_{(г)}$ выполнили способом последовательных приближений. При определении концентраций в первом приближении использовали термодинамические константы равновесия реакций (5.12), (5.13) и k_{CO_2} , выраженные через активности компонентов. На основании полученных результатов вычислили ионную

силу растворов. В уравнения баланса, которые использовали в вычислениях (см. ниже), входят концентрации урана, равные концентрации четырехвалентного аниона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Из-за отсутствия проверенного расчетного метода определения коэффициентов активности четырехвалентных ионов, которые можно было бы учесть в уравнениях баланса (подобно тому, как это было сделано в последнем разделе гл. 2), пришлось отказаться от последующего расчета равновесных активностей компонентов. Поэтому во втором приближении определили их концентрации при найденных значениях ионной силы раствора. Предварительно для этих значений μ по уравнению (1.40) ($\bar{a}=4,5 \text{ \AA}$) определили коэффициенты активности одно- и двухвалентных ионов, а затем, используя их, вычислили величины концентрационной константы равновесия реакции (5.12). Поскольку $C = a/y$, имеем:

$$K_{(5.12)}^C = \frac{C_{\text{HCO}_3^-} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{\frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{y_1} \cdot \frac{a_{\text{OH}^-}}{y_1}}{\frac{a_{\text{CO}_3^{2-}}}{y_2}} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} \times \\ \times \frac{y_2}{y_1^2} = K_{(5.12)}^\circ \frac{y_2}{y_1^2},$$

где K^C , K° — концентрационная и термодинамическая константы равновесия соответственно.

Концентрационные константы равновесия реакций (5.13) и (2.7) приравняли к термодинамическим, так как в соответствии с принятым способом определения коэффициентов активности ионов $y_{\text{HCO}_3^-} = y_{\text{OH}^-} = y_1$; коэффициент же активности нейтральной молекулы H_2CO_3 был принят равным единице, так как величина μ при 200°C не превышала 0,21. К единице приравняли и коэффициент фугитивности CO_2 в экспериментальных условиях (см. гл. 2).

Значения концентраций некоторых компонентов, полученных во втором приближении, несколько отличаются от величин первого приближения, однако значения ионной силы практически не меняются. Поэтому вычисления были ограничены вторым приближением.

Для расчета равновесных концентраций компонентов в тех опытах, в которых в качестве исходного служил раствор $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ без добавок CO_2 и Na_2CO_3 , использовали следующие уравнения баланса:

$$n_{\Sigma} = n_{\text{CO}_3^{2-}} + n_{\text{HCO}_3^-} + n_{\text{H}_2\text{CO}_3} + n_{\text{CO}_2(\text{r})}, \quad (5.14)$$

$$n_{\Sigma} = n_{\text{OH}^-} + 2n_{\text{CO}_3^{2-}} + n_{\text{HCO}_3^-}, \quad (5.15)$$

где n_{Σ} — количество ионов CO_3^{2-} , которые выделились в раствор по реакции (5.2). Таким образом, величина n_{Σ} соответствует суммарному количеству углекислоты в растворе, не связанной в уранил-карбонатный комплекс (комплексы). Поскольку в соответствии с реакцией (5.2) на 1 γ -ион UO_2^{2+} выделяется 3 γ -иона CO_3^{2-} ,

$$n_{\Sigma} = 3n_{\text{U}}^0 - 3n_{\text{U}_{\text{равнов}}},$$

где n_{U}^0 — мольное количество урана в исходном растворе $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, а в тех случаях, когда $n_{\text{U}}^0 \gg \gg n_{\text{U}_{\text{равнов}}}$,

$$n_{\Sigma} = 3n_{\text{U}}^0.$$

После перевода мольных количеств, входящих в уравнения (5.14) и (5.15), в молярные концентрации с учетом степени наполнения ампул [см. уравнения (2.22) и (2.23)], уравнения баланса после элементарных преобразований приобретают вид:

$$C_{\Sigma(\text{p-p})} = C_{\text{CO}_3^{2-}(\text{p-p})} + C_{\text{HCO}_3^-(\text{p-p})} + C_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{p-p})} + \frac{1-q}{q} \times \times C_{\text{CO}_2(\text{r})}, \quad (5.16)$$

$$C_{\Sigma(\text{p-p})} = C_{\text{OH}^-(\text{p-p})} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}(\text{p-p})} + C_{\text{HCO}_3^-(\text{p-p})}. \quad (5.17)$$

В уравнениях (5.16) и (5.17) использовали значения q и C_{Σ} при температуре опыта и получали сразу молярные концентрации остальных компонентов при этой же температуре. Поскольку изучавшиеся растворы были весьма разбавленными, приняли, что по своим физическим свойствам они не отличаются от чистой воды, величины q для которой и использовали в расчетах.

Выразив $C_{\text{HCO}_3^-}$ (p-p) через константу равновесия реакции (5.12) и концентрации остальных ионов, участвующих в этой реакции:

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_{(5.12)} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{OH}^-}},$$

подставив это выражение в уравнение (5.17) и решив последнее относительно $C_{\text{CO}_3^{2-}}$, получили:

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{C_{\Sigma} C_{\text{OH}^-} - C_{\text{OH}^-}^2}{K_{(5.12)} + 2C_{\text{OH}^-}}, \quad (5.18)$$

Далее, используя это уравнение, а также выражения констант равновесия реакций (5.12), (5.13) и (2.7), выразили через эти константы и C_{OH^-} концентрации всех компонентов в правой части уравнения (5.16). Решая последнее относительно C_{OH^-} , после преобразований получили кубическое уравнение

$$C_{\text{OH}^-}^3 + aC_{\text{OH}^-}^2 + bC_{\text{OH}^-} - d = 0, \quad (5.19)$$

значения коэффициентов a , b , а также члена d в котором приведены в табл. 26 (см. первую строку, соответствующую присутствию в исходном растворе только уранил-трикарбоната натрия).

Определив C_{OH^-} по уравнению (5.19), вычисляли концентрацию ионов CO_3^{2-} по уравнению (5.18), а затем концентрации остальных компонентов, используя для этого выражения констант равновесия реакций (5.12), (5.13) и (2.7). Парциальное давление CO_2 , которое приравнивали фугитивности, находили по (2.25).

В тех случаях, когда в систему вначале вводятся Na_2CO_3 или CO_2 или оба эти компонента, правые части уравнений (5.16) и (5.17) остаются неизменными, а левые меняются. Последнее приводит к изменению коэффициентов и в уравнениях (5.18) и (5.19). Их значения, соответствующие разным исходным составам, приведены в табл. 26. Коэффициент при C_{OH^-} в числителе уравнения (5.18) во всех случаях равен левой части уравнения (5.17), остальные члены уравнения (5.18) остаются неизменными.

Как уже отмечалось, при 200°C равновесные концентрации урана были столь низкими, что концентрации остальных компонентов рассчитали, не зная, в форме

Коэффициенты и члены уравнений (5.16) — (5.19)*

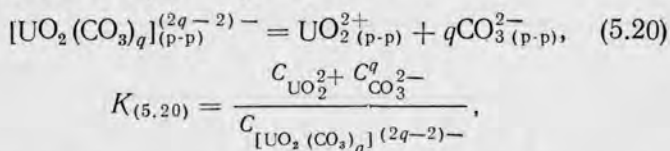
Исходные компоненты		Левая часть уравнений баланса		Уравнение (5.19)
$\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$	Na_2CO_3	(5.16)	(5.17)	
+	—	C_{Σ}	C_{Σ}	$(K_{(5.12)} + C_{\Sigma})$
+	+	$C_{\Sigma} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0$	$C_{\Sigma} + 2C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0$	$(K_{(5.12)} + C_{\Sigma})$
+	—	$C_{\Sigma} + \alpha C_{\text{CO}_2}^0$	C_{Σ}	$(K_{(5.12)} + C_{\Sigma} + 2\alpha C_{\text{CO}_2}^0)$
+	+	$C_{\Sigma} + C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0 + \alpha C_{\text{CO}_2}^0$	$C_{\Sigma} + 2C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^0$	$(K_{(5.12)} + C_{\Sigma} + 2\alpha C_{\text{CO}_2}^0)$

* $C_{\Sigma} = 3C_{\text{U}} - 3C_{\text{U}}^0$ равно; $\alpha = \frac{1-q}{q}$.

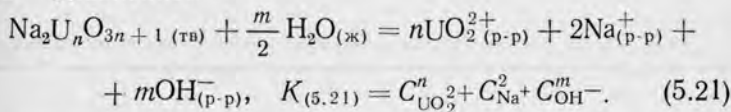
Исходные компоненты		Уравнение (5.19)		Уравнения для вычисления C_{Na}^+
$Na_2[UO_2(CO_3)_2]$	$Na_2CO_3 \cdot CO_2$	b	d	
+	-	$\left(K_{(5.12)} K_{(5.12)} + K_{(5.12)} \times \right. \\ \left. \times K_{(5.13)} k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} \right)$	$C_{\Sigma} K_{(5.12)} K_{(5.13)} \times \\ \left(1 + k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} \right)$	$3C_U^0 + C_U^0 \text{ равнов}$
+	+	$\left(K_{(5.12)} K_{(5.13)} + K_{(5.12)} \times \right. \\ \left. \times K_{(5.13)} k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} - \right. \\ \left. - C_{Na_2CO_3}^0 K_{(5.12)} \right) \\ \left(K_{(5.12)} K_{(5.13)} + \right. \\ \left. + K_{(5.12)} K_{(5.13)} k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} + \right. \\ \left. + \alpha C_{CO_2}^0 K_{(5.12)} \right)$	$(C_{\Sigma} + 2C_{Na_2CO_3}^0) K_{(5.12)} \times \\ \times K_{(5.13)} \left(1 + k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} \right) \left[\right]$	$3C_U^0 + C_U^0 \text{ равнов} + \\ + 2C_{Na_2CO_3}^0$
+	-	$\left(K_{(5.12)} K_{(5.13)} + K_{(5.12)} \times \right. \\ \left. + K_{(5.13)} k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} - C_{Na_2CO_3}^0 K_{(5.12)} \right) \\ \left(K_{(5.12)} K_{(5.13)} + \right. \\ \left. + K_{(5.12)} K_{(5.13)} k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} + \right. \\ \left. + \alpha C_{CO_2}^0 K_{(5.12)} \right)$	$C_{\Sigma} K_{(5.12)} K_{(5.13)} \times \\ \times \left(1 + k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} \right)$	$3C_U^0 + C_U^0 \text{ равнов}$
+	+	$\left(K_{(5.12)} K_{(5.13)} + K_{(5.12)} \times \right. \\ \left. \times K_{(5.13)} k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} - C_{Na_2CO_3}^0 K_{(5.12)} \right) \\ \times K_{(5.13)} k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} - C_{Na_2CO_3}^0 K_{(5.12)} \times \\ \times K_{(5.12)} K_{(5.13)} \left(1 + k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} \right) \left[\right]$	$(C_{\Sigma} + 2C_{Na_2CO_3}^0) K_{(5.12)} \times \\ \times K_{(5.13)} \left(1 + k_{CO_2} \alpha \frac{1}{RT} \right) \left[\right]$	$3C_U^0 + C_U^0 \text{ равнов} + \\ + 2C_{Na_2CO_3}^0$

какого уранил-карбонатного комплекса уран присутствовал в растворе*. На основании результатов расчета (табл. 27) установили (см. ниже), что при 200°С уран в условиях опытов находился в растворе в виде иона $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Допустив, что в тех случаях, когда в ампулы перед опытом не вводили углекислый газ, этот ион является преобладающим урансодержащим ионом и при более низких температурах, по приведенным выше уравнениям вычислили равновесные концентрации остальных компонентов в опытах, проводившихся при 100—170°С и $d_{\text{CO}_2} = 0$ (табл. 28).

На основании данных, полученных для 200°С, был определен состав уранил-карбонатного комплекса в растворе. В общем виде реакцию образования этого комплекса можно выразить уравнением**



а реакцию образования ураната натрия любого состава — уравнением**



После возведения $K_{(5.20)}$ в n -ю степень и совместного решения выражений констант равновесия этих реакций имеем:

$$\frac{K_{(5.21)}}{K_{(5.20)}^n} = \frac{C_{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_q]^{(2q-2)-}}^n C_{\text{Na}^+}^2 C_{\text{OH}^-}^m}{C_{\text{CO}_3^{2-}}^{nq}}. \quad (5.22)$$

* Равновесная концентрация свободных ионов CO_3^{2-} в растворе в ряде опытов оказалась меньше равновесной концентрации урана (см. табл. 25 и 27). Однако в данном случае определяющим является общее количество ионов CO_3^{2-} [выделившихся по реакциям (5.2) и (5.11) и затем израсходованных по реакции (5.12)], которое намного превышает количество этих ионов, связанных в любой из уранил-карбонатных комплексов в конце опыта.

** Реакции образования комплекса и ураната натрия протекают по уравнениям (5.20) и (5.21) справа налево.

Концентрации компонентов в растворе

Серия опытов*	C_{Na^+}	$C_{CO_3^{2-}}$	$C_{HCO_3^-}$
I	$1,7 \cdot 10^{-1}$ *	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
II	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
III	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$
IV	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
V	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$

* См. табл. 25.

Концентрации компонентов в растворе (моль/л) и парциальные равна 10 г/л.

$t, ^\circ C$	C_U^*	C_{Na^+}	$C_{CO_3^{2-}}$	$C_{HCO_3^-}$
100	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$
120	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
140	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
170	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$

* Средняя концентрация урана в растворе, найденная экспериментальным

Обозначив

$$\frac{K_{(5.21)}}{K_{(5.20)}^n} = K \text{ и } C_{[UO_2(CO_3)_q]}^{n(2q-2)} - C_{Na^+}^2 C_{OH^-}^m = B,$$

получаем

$$K = \frac{B}{C_{CO_3^{2-}}^{nq}}, \quad \lg B = \lg K + nq \lg C_{CO_3^{2-}}.$$

При образовании в осадке диурната натрия ($n=2, m=6$)

$$\lg B = \lg K + 2q \lg C_{CO_3^{2-}}, \quad (5.23)$$

где

$$B = C_{[UO_2(CO_3)_q]}^{2(2q-2)} - C_{Na^+}^2 C_{OH^-}^6, \quad K = \frac{K_{(5.11)}}{K_{(5.20)}^2}.$$

Таблица 27

(моль/л) и парциальные давления CO_2 (атм) при 200°C

$C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	C_{OH^-}	μ	pH	p_{CO_2}
$6,3 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,21	10,1	$7,4 \cdot 10^{-3}$
$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,11	9,0	$1,7 \cdot 10^{-1}$
$6,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,03	8,8	$7,8 \cdot 10^{-2}$
$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,18	7,7	6,8
$6,3 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	0,11	7,4	7,4

Таблица 28

давления CO_2 (атм) при $100-170^\circ\text{C}$ (C_{U}^0 в растворе $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$
 $d_{\text{CO}_2} = 0$)

$C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	C_{OH^-}	μ	pH	p_{CO_2}
$5,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,30	8,3	$4,3 \cdot 10^{-2}$
$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,20	8,5	$7,4 \cdot 10^{-2}$
$1,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	0,13	8,7	$1,2 \cdot 10^{-1}$
$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,12	8,9	$1,4 \cdot 10^{-1}$

путем.

Пользуясь уравнением (5.23), определили значение q (число аддендов в уранил-карбонатном комплексе) при 200°C . Для определения B использовали величины концентраций ионов Na^+ и OH^- , вычисленные описанным выше способом (см. табл. 27), а также средние концентрации урана, найденные экспериментальным путем (см. табл. 25). При этом приняли, что весь уран находится в растворе в виде уранил-карбонатного комплекса. Значения $\lg B$ при нанесении на график в координатах $\lg B - \lg C_{\text{CO}_3^{2-}}$ фактически ложатся на прямую линию (рис. 29). Величина $\lg B$, соответствующая точке III, имеющей наибольшее отклонение, вычислена по данным, которые получены для ионной силы, значительно меньшей, чем в остальных экспериментах (см. табл. 27). Следует также учитывать, что все значения концентраций, входящие в функцию B , возводятся в степень, а это

приводит к соответствующему увеличению содержащихся в них погрешностей.

Способом наименьших квадратов в уравнении (5.23), которое является уравнением прямой линии, определили числовые значения коэффициентов:

$$\lg B = -9,15 + 6,08 \lg C_{\text{CO}_3^{2-}}, \quad (5.24)$$

откуда следует, что $q=3$, т. е. состав комплекса соответствует уранил-трикарбонату.

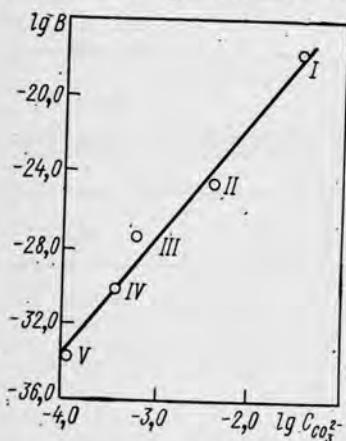


Рис. 29. Зависимость функции $\lg B$ от $\lg C_{\text{CO}_3^{2-}}$ (римскими цифрами обозначены номера серий опытов, см. табл. 25).

Для определения состава комплекса при других температурах данных недостаточно. Можно, однако, предполагать, что по крайней мере в тех опытах, которые проводили без добавок CO_2 при температурах $100-170^\circ\text{C}$, уран также находился в растворе в виде $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, так как значения pH растворов были при этом достаточно высокими (8,3—8,9).

Для вычисления константы нестойкости $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ необходимо знать константу равновесия реакции (5.11), которая неизвестна даже при комнатной температуре. Данные по свободной энергии образования и энтропии $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют; величина ΔH_{298}° этого соединения равна -760 ккал/моль [242].

Нами была выполнена приближенная оценка S_{298}° , а затем ΔG_{298}° диураната натрия. При этом были использованы значения энтропий $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, заимствованные из справочника [17], а также энтропий элементов (молибдена, вольфрама и урана) в твердых соединениях при 298°K [243]. Два приближенных значения S_{298}° диураната натрия, найденные путем сложения энтропий молибдата или вольфрамата натрия и удвоенной разности между энтропиями урана и соот-

ветственно молибдена или вольфрама, равны 67,3 и 62,8 кал/(моль·град); среднее значение составляет 65,0 кал/(моль·град)*. Используя эту величину, вычислили ΔS_{298}° реакции образования $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ из элементов**, а затем по уравнению (1.20) — свободную энергию диураната натрия при 298° К, которая оказалась равной —713,7 ккал/моль. Поскольку величины ΔG_{298}° остальных участников реакции (5.11) известны, было найдено значение ΔG_{298}° этой реакции, а затем по соотношению (1.14) — константа ее равновесия при 298° К ($\lg K_{(5.11)} = -53,9$).

Для определения $K_{(5.11)}$ при повышенных температурах, используя полученную величину ΔS_{298}° реакции образования $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ из элементов, а также опубликованное значение ΔH_{298}° , с помощью уравнения (1.19) рассчитали ΔG_T° диураната натрия. Погрешности, обусловленные применением этого уравнения, в данном случае должны быть очень небольшими, поскольку величины ΔC_p° реакции образования соединений из элементов обычно незначительно отличаются от нуля.

Далее определили ΔG° реакции (5.11) при температурах 100—200° С. При этом использовали величины $\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^{\circ}$, которые вычислили по уравнению (5.35) (см. последний раздел этой главы), а также полученные описанным путем величины $\Delta G_{\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7}^{\circ}$. Наконец, по соотношению (1.14) нашли значения $K_{(5.11)}$ (при 100, 150 и 200° С $\lg K_{(5.11)} = -50,2; -52,3; -53,2$ соответственно).

Точность полученных значений $K_{(5.11)}$ обусловлена прежде всего точностью определения энтропии $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ при 298° К, которая, по-видимому, находится в пределах ± 5 кал/(моль·град). Возможные пределы отклонений $\lg K_{(5.11)}$ составляют при этом $\pm 1,1$ логарифмической единицы. Если учесть погрешности, присущие ΔH_{298}° ком-

* Помимо этого энтропию $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ оценили по графику, который построили исходя из допущения, что зависимость S_{298} соединений типа $\text{Na}_2\text{Me}_2\text{O}_7$ (где Me—Mo, W, U) от логарифма их атомного веса является прямолинейной. Найденное таким путем значение S_{298} диураната натрия равно 61,2 ккал/(моль·град).

** Здесь и далее, если это особо не оговаривается, значения термодинамических функций для настоящего расчета заимствованы из справочника [17].

понентов, участвующих в реакции (5.11), а также погрешности в определении ΔG_T° диураната натрия, точность полученных значений $\lg K_{(5.11)}$ можно оценить в $\pm 1,5$ логарифмической единицы.

Для определения константы нестойкости уранил-трикарбоната использовали уравнение (5.22), которое в случае выпадения в осадок $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и присутствия в растворе $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ после небольшого преобразования приобретает вид

$$K_{(5.2)} = K_{(5.11)}^{1/2} \frac{C_{\text{CO}_3^{2-}}^3}{C_{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}} C_{\text{Na}^+} C_{\text{OH}^-}^3}$$

В это уравнение подставляли концентрации ионов, рассчитанные описанным выше путем, а также значения концентрационной константы равновесия реакции (5.11) ($K_{(5.11)}^C$) при данных температуре и ионной силе раствора. Для вычисления $K_{(5.11)}^C$ использовали полученные величины $K_{(5.11)}^\circ$; коэффициенты активности ионов определяли способом, описанным в гл. 1.

Найденные значения $K_{(5.2)}$ показаны на графике (рис. 30), на который нанесены также величины этой константы для комнатной температуры. Кривая, характеризующая температурную зависимость $K_{(5.2)}$, по-видимому, проходит через максимум при температуре около 100°C . Для 200°C были получены пять значений $K_{(5.2)}$, соответствующих пяти сериям экспериментов. Из них четыре превосходно согласуются между собой. Погрешности в определении $K_{(5.2)}$, обусловленные точностью $K_{(5.11)}^\circ$, находятся в пределах $\pm 0,75$ логарифмической единицы. Величина этих погрешностей, по-видимому, мало меняется с температурой и сохраняется постоянной при расчете $K_{(5.2)}$ для 200°C по результатам разных серий экспериментов.

Почти все значения константы нестойкости $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, как опубликованные в литературе для комнатной температуры, так и рассчитанные нами для $100\text{--}200^\circ\text{C}$, определены для разной ионной силы растворов ($\mu = 0,0 \div 1,0$ при 25°C , $\mu = 0,12 \div 0,30$ при $100\text{--}170^\circ\text{C}$, $\mu = 0,035 \div 0,21$ при 200°C). Однако ни при 25°C , ни при 200°C (в интервале μ от 0,11 до 0,21) не наблюдается какой-либо зависимости величины этой константы от ионной силы раствора. Поэтому можно предполагать,

что anomalно малое (по абсолютной величине) значение $K_{(5.2)}$, полученное для 200°C и $\mu = 0,035$, обусловлено не низкой ионной силой, а погрешностями эксперимента. Следует учесть, что $K_{(5.2)}^\circ = K_{(5.2)}^C \frac{y_2^4}{y_4}$. При формальном определении y_2 и y_4 по уравнению (1.40) имеем $y_2^4 = y_4$.

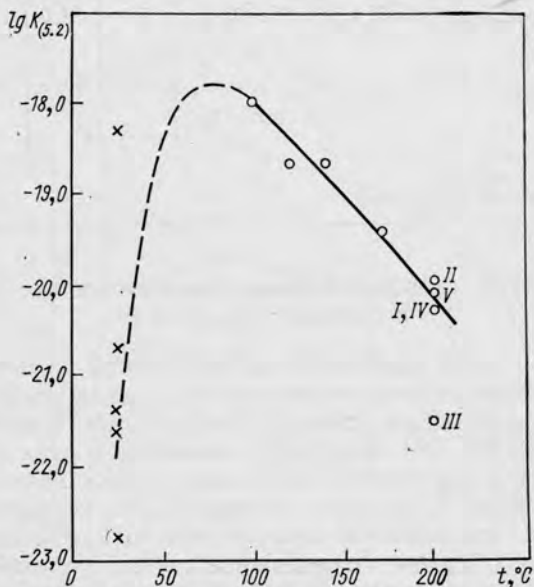


Рис. 30. Константа нестойкости $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ при различных температурах (римскими цифрами обозначены номера серий опытов, см. табл. 25).

Фактически, конечно, $y_{\text{UO}_2^{2+}} + y_{\text{CO}_3^{2-}}^3 \neq y_{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}}$, однако различия между левой и правой частями этого неравенства, по-видимому, невелики, по крайней мере при относительно небольших значениях μ .

Полученные нами приближенные значения $\lg K_{(5.2)}$ приведены в табл. 29, в которую кроме того помещены величины константы нестойкости монокарбоната уранила [208]. Значение $\lg K_{(5.2)}$ при 150°C было найдено путем графической интерполяции. Среднее значение $\lg K_{(5.2)}$ при 200°C получено без учета величины, вычисленной по результатам III серии экспериментов.

Константы нестойкости уранил-карбонатных комплексов

Реакция	-lg K			
	25° C	100° C	150° C	200° C
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]_{(p-p)}^{4-} = \text{UO}_2^{2+}_{(p-p)} + 3\text{CO}_3^{2-}_{(p-p)}$ (5.2)	*	18,0	19,0	20,1
$\text{UO}_2\text{CO}_3^0_{(p-p)} = \text{UO}_2^{2+}_{(p-p)} + \text{CO}_3^{2-}_{(p-p)}$ (5.25)**	9,9	10,5	11,4	12,4

* См. табл. 24.

** Из работы [208]; $\mu=0$.

РАВНОВЕСИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{UO}_2\text{—S—H}_2\text{O}^*$

Ранее были опубликованы результаты экспериментов по восстановлению шестивалентного урана элементарной серой в растворах уранил-сульфата при температурах до 360°С [96, 98]. Восстановление U^{VI} в этих условиях приводит к образованию в осадке кристаллической двуокиси урана с низким кислородным коэффициентом [220]. В большинстве опытов определяли общую концентрацию урана, находившегося в растворе после выдержки при заданной температуре. В ряде экспериментов было выполнено определение концентрации четырехвалентного урана, которая во всех случаях оказалась очень малой. Поэтому было принято, что практически весь уран в конце опытов находился в растворе в шестивалентном состоянии [96]. Были проведены многочисленные эксперименты для определения времени достижения равновесия в системе. Их результаты показали, что при относительно высоких начальных концентрациях урана в растворах UO_2SO_4 (2,5—20 г/л), которые использовали в работе, равновесие при температурах до 300°С достигается медленно. Поэтому для определения равновесных концентраций урана в растворе при 300°С и ниже ампулы сначала выдерживали определенное время при 360°С и лишь после этого при

* Условное обозначение многокомпонентной системы.

заданной температуре. Поскольку равновесные концентрации урана уменьшаются с повышением температуры, в результате охлаждения системы от 360°С и выдержки при заданной температуре происходило частичное растворение осадка, образовавшегося при 360°С. Обратимость реакций в системе при повышенных температурах

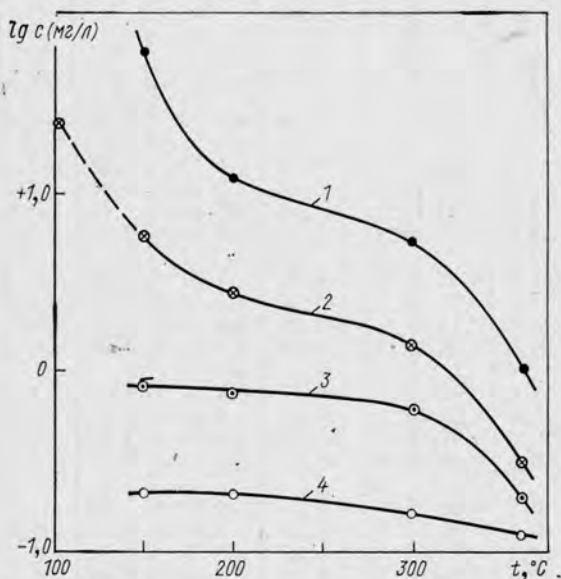


Рис. 31. Зависимость концентрации урана в сульфатных растворах от температуры (опыты $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$). Начальная концентрация урана в растворе (г/л):

1 — 20 (25 при 360°); 2 — 10; 3 — 5; 4 — 2,5.

была доказана специальными экспериментами [96]. Полученные данные свидетельствуют о том, что в основных опытах, проведенных при температурах 150°С и выше, равновесие между твердой, жидкой и газовой фазами действительно имело место. Средние равновесные концентрации урана при 150—360°С, найденные по результатам этих опытов, приведены на рис. 31 и в табл. 30.

Следует отметить, что попытки достичь равновесия при 20°С были безуспешными; те концентрации урана, которые установились при нагревании, практически не изменились после выдержки ампул в течение несколь-

Равновесные активности * основных компонентов ⁴²
в этих опытах и константа

t°, C	0 c _U , г/л	*3 a _{UO₂SO₄}	lg a _{UO₂SO₄}	Первое приближение			a _{HSO₄} = a _{H⁺}
				a _{HSO₄} = a _{H⁺}	*4 β ₁	lg K (5, 26)	
100	10,0	1,05 · 10 ⁻⁴	-3,98	5,4 · 10 ⁻²	0,79	+1,8	4,2 · 10 ⁻²
150	2,5	8,82 · 10 ⁻⁷	-6,05	1,4 · 10 ⁻²	0,85	+3,2	1,15 · 10 ⁻²
	5,0	3,49 · 10 ⁻⁶	-5,46	2,6 · 10 ⁻²	0,81	+3,7	2,1 · 10 ⁻²
	10,0	2,44 · 10 ⁻⁵	-4,61	5,25 · 10 ⁻²	0,76	+3,6	4,0 · 10 ⁻²
	20,0	2,57 · 10 ⁻⁴	-3,59	1,0 · 10 ⁻¹	0,71	+2,8	7,4 · 10 ⁻²
200	*2,5	8,82 · 10 ⁻⁷	-6,05	1,4 · 10 ⁻²	0,83	+3,3	1,2 · 10 ⁻²
	5,0	3,15 · 10 ⁻⁶	-5,50	2,6 · 10 ⁻²	0,78	+3,8	2,0 · 10 ⁻²
	10,0	1,15 · 10 ⁻⁵	-4,94	5,0 · 10 ⁻²	0,71	+4,4	3,5 · 10 ⁻²
	20,0	5,04 · 10 ⁻⁵	-4,30	9,7 · 10 ⁻²	0,66	+4,8	6,6 · 10 ⁻²
300	2,5	6,72 · 10 ⁻⁷	-6,17	4,6 · 10 ⁻³	0,81	-0,2	4,5 · 10 ⁻³
	5,0	2,52 · 10 ⁻⁶	-5,60	6,3 · 10 ⁻³	0,79	-0,8	6,1 · 10 ⁻³
	10,0	5,97 · 10 ⁻⁶	-5,22	1,0 · 10 ⁻²	0,75	-0,4	9,3 · 10 ⁻³
	20,0	2,19 · 10 ⁻⁵	-4,66	1,6 · 10 ⁻²	0,71	-0,3	1,55 · 10 ⁻²
360	2,5	5,04 · 10 ⁻⁷	-6,30	1,6 · 10 ⁻⁴	0,92	-11,5	1,6 · 10 ⁻⁴
	5,0	7,98 · 10 ⁻⁷	-6,10	1,8 · 10 ⁻⁴	0,92	-11,6	1,8 · 10 ⁻⁴
	10,0	1,34 · 10 ⁻⁶	-5,87	2,3 · 10 ⁻⁴	0,91	-11,5	2,3 · 10 ⁻⁴
	25,0	4,33 · 10 ⁻⁶	-5,36	3,5 · 10 ⁻⁴	0,89	-11,5	3,5 · 10 ⁻⁴

* В молярной шкале.

*2 Активность ионов SO₄²⁻ численно равна K_{H₂SO₄} при данной температуре;
— 1 · 10⁻¹⁰, a_{SO₃²⁻} и a_{S²⁻} — в пределах 2 · 10⁻¹² — 1 · 10⁻¹⁹.

*3 Средняя экспериментальная концентрация урана в растворе (моль/л), при

*4 Значения ионной силы численно равны a_{HSO₄}.

ких недель при комнатной температуре. Равновесие при 100°С не было достигнуто за 120 ч после выдержки при 360°С; конечные концентрации урана в трех опытах (2,8; 3,0 и 4,8 мг/л) оказались примерно вдвое ниже равновесных концентраций при 150°С. Нагревание по схеме: 360°С (48 ч) — 150°С (48 ч) — 100°С (120 ч), привело к значительному повышению концентраций

в растворе в опытах $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, фугитивности газов
равновесия реакции (5. 26)

Второе приближение

$\lg a_{\text{HSO}_4^-}$	$a_{\text{H}_2\text{S}}(\text{p-p})$	$a_{\text{H}_2\text{SO}_3}(\text{p-p})$	$f_{\text{H}_2\text{S}}, \text{ атм.}$	$f_{\text{SO}_2}, \text{ атм.}$	$\gamma_1^{\#4}$	$\lg K(5.26)$	$\lg K(5.26) \text{ ср}$
-1,375	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,80	+0,9	+0,9
-1,94	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,86	+2,6	
-1,67	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,82	+3,0	
-1,40	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,78	+2,6	+2,5
-1,13	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,73	+1,7	
-1,93	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	0,83	+2,7	
-1,69	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,80	+3,0	
-1,45	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	0,75	+3,2	+3,1
-1,18	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0,70	+3,5	
-2,35	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	0,81	-0,3	
-2,215	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$	0,79	-0,9	
-2,03	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$8,5 \cdot 10^{-1}$	0,76	-0,6	-0,6
-1,81	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-1}$	1,6	0,71	-0,5	
-3,795	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	2,5	0,88	0,92	-11,5	
-3,735	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	2,3	1,0	0,92	-11,6	
-3,635	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	2,0	1,3	0,91	-11,5	-11,5
-3,450	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	1,5	2,5	0,89	-11,5	

величины $a_{\text{HSO}_3^-}$ и a_{HS^-} при всех температурах находятся в пределах $1 \cdot 10^{-5}$ —

нятая равной $a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}$ (см. текст).

урана при 100°C (18, 20 и 37 мг/л). Сами по себе эти данные оставляют открытым вопрос о достижении равновесия при 100°C . Однако, как будет показано далее, значение константы равновесия реакции уранил-сульфата с элементарной серой, вычисленное по этим данным, близко к величине той же константы, рассчитанной на основании результатов опытов по восстановлению

урана в растворах UO_2SO_4 сероводородом (см. ниже). Это позволяет предполагать, что приведенные концентрации урана при 100°C , найденные в экспериментах с серой, близки к равновесным.

В опытах по восстановлению U^{VI} в растворах уранил-сульфата сероводородом, которые провели при 100 , 150 и 200°C , также происходило образование в осадке двуокиси урана [221]. Кроме того, после охлаждения ампул в них всегда наблюдалось значительное количество элементарной серы. Таким образом, результаты этих экспериментов также характеризуют систему $\text{UO}_2\text{—S—H}_2\text{O}$. Следует, однако, учитывать, что в отличие от опытов с серой, где происходило образование мелких кристаллов UO_2 , под действием H_2S из раствора выпадают дисперсные осадки двуокиси, состоящие из мелких округлых частиц [244, 212].

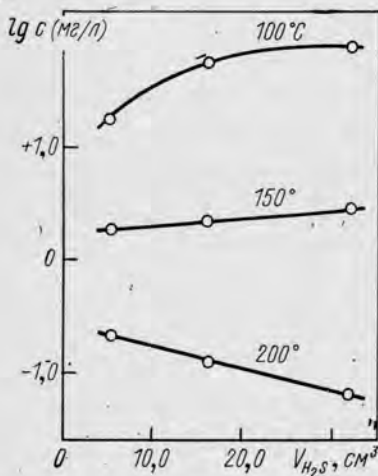
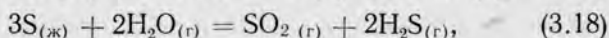
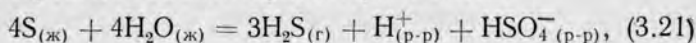


Рис. 32. Зависимость концентрации урана в сульфатном растворе от количества H_2S в ампуле при разных температурах (опыты $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$; $c_{\text{U}}^0 = 9,8 \text{ г/л}$).

Зависимость равновесной концентрации урана в растворе от количества H_2S в ампуле показана на рис. 32 (по оси абсцисс отложены объемы сероводорода при нормальных условиях в расчете на объем ампулы, равный 6 мл). Кривые на графике проведены по средним значениям, каждое из которых выведено из результатов нескольких параллельных опытов. Вопреки ожиданиям оказалось, что концентрация урана в растворе при 100 и 150°C возрастает с увеличением количества H_2S . При 200°C наблюдается обратная зависимость. С повышением температуры концентрация урана, как и в опытах с элементарной серой, понижается.

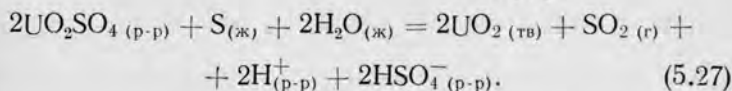
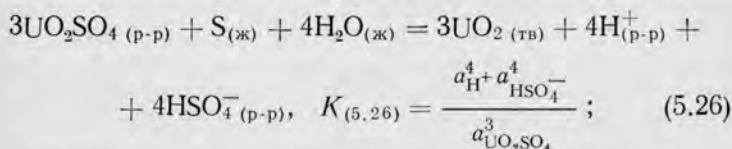
На основании экспериментальных данных, приведенных выше, нами были вычислены константы равновесия ряда реакций, протекающих с участием урана, а также

серы и ее соединений. Для полного расчета равновесий в системе, помимо реакции восстановления шестивалентного урана элементарной серой или сероводородом, а также реакций элементарной серы с водой:



необходимо учесть распределение H_2S и SO_2 между жидкой и газовой фазами, диссоциацию серной, сернистой и сероводородной кислот, гидролиз уранил-иона и, наконец, образование сульфатных комплексов шестивалентного урана*. Расчет равновесных концентраций, основанный на одновременном учете всех этих реакций, весьма сложен. Однако благодаря тому, что концентрации большинства частиц настолько малы, что в первом приближении ими можно пренебречь, вычисления, как это было сделано в гл. 3, выполнили в несколько этапов.

Окислительно-восстановительную реакцию между ураном и элементарной серой можно выразить разными уравнениями. Если принять, что при всех температурах, для которых получены экспериментальные данные, серная кислота полностью диссоциирована по первой ступени, можно написать, например, следующие уравнения:



При составлении первого из них принято, что элементарная сера окисляется до шестивалентного состояния, второго — до четырехвалентного. Константы равновесия реакций (5.26) и (5.27), конечно, различны. Однако, если в последующих расчетах учесть реакции (3.21) и (3.18),

* Мы сразу исключаем из рассмотрения реакции в растворе, протекающие с участием U^{IV} . Константы их равновесия при повышенных температурах неизвестны, а концентрации четырехвалентного урана в экспериментальных условиях были гораздо ниже концентраций U^{VI} .

характеризующие равновесия между $S_{ж}$, H_2S , SO_2 и HSO_4^- , уравнение баланса, связывающее количества этих компонентов в системе UO_2-S-H_2O , можно составить с учетом как реакции (5.26), так и реакции (5.27). В том и другом случаях оно получается одним и тем же.

Как было показано в гл. 3, если в системе, в начальном ее состоянии, присутствуют только элементарная сера и вода, после достижения равновесия при температурах, превышающих $150^\circ C$, активность водородных ионов фактически равна активности HSO_4^- . Это тем более должно быть справедливо в том случае, когда вместо чистой воды в системе вначале имеем раствор уранил-сульфата, взаимодействие которого с элементарной серой [см. реакции (5.26) и (5.27)] приводит к образованию дополнительных количеств ионов H^+ и HSO_4^- . В результате pH раствора еще более понижается, что приводит к уменьшению активности ионов, образующихся при диссоциации $H_2S_{(p-p)}$, $H_2SO_{3(p-p)}$ и $HSO_{4(p-p)}^-$. Таким образом, расчет равновесных активностей компонентов в системе UO_2-S-H_2O , как и в системе $S-H_2O$, можно выполнить в несколько этапов.

На первом этапе определили активности в растворе недиссоциированных H_2SO_3 и H_2S , активности ионов HSO_4^- и H^+ , а также концентрации H_2S и SO_2 в газовой фазе. Способ расчета был описан в гл. 3. При составлении уравнения баланса учли те изменения количеств компонентов, содержащих серу, которые обусловлены присутствием в исходном растворе уранил-сульфата и окислительно-восстановительной реакцией между ураном и серой.

Обозначим через n_U^0 начальное количество урана в растворе UO_2SO_4 , а через n_U — то его количество, которое остается после достижения в системе равновесия. В процессе реакции (5.26) расходуется $n_U^0 - n_U$ молей урана и одновременно выделяется $\frac{4}{3}(n_U^0 - n_U)$ молей HSO_4^- . Общее количество бисульфат-ионов, образующихся по реакциям (5.26) и (3.21), $n_{HSO_4^-} = \frac{4}{3}(n_U^0 - n_U) + x$. Количества остальных компонентов остаются теми же, что и в системе $S_{(ж)}-H_2O$ [см. вывод уравнения (3.38)]. Уравнение баланса для реакций (5.26),

(3.21), (3.18), (3.27) и (3.28) имеет при этом следующий вид:

$$4 \left(n_{\text{U}(\text{p-p})}^0 - n_{\text{U}(\text{p-p})} \right) - 3n_{\text{HSO}_4^-(\text{p-p})} - 2n_{\text{H}_2\text{SO}_3(\text{p-p})} - 2n_{\text{SO}_2(\text{r})} + \\ + n_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})} + n_{\text{H}_2\text{S}(\text{r})} = 0.$$

Поскольку во всех опытах равновесная концентрация урана в растворе была несравненно меньше его начальной концентрации, в дальнейшем принимали

$$n_{\text{U}}^0 - n_{\text{U}} \approx n_{\text{U}}^0.$$

После перевода мольных количеств в молярные концентрации [см. уравнения (2.22) и (2.23)] с учетом степени наполнения (последняя во всех опытах была равна 0,5 при комнатной температуре) и небольших преобразований, принимая в первом приближении, что активности компонентов равны их концентрациям, получаем следующее уравнение:

$$4a_{\text{U}(\text{p-p})}^0 + a_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})} - 2a_{\text{SO}_3(\text{p-p})} - 3a_{\text{HSO}_4^-(\text{p-p})} + \left(C_{\text{H}_2\text{S}(\text{r})} - \right. \\ \left. - 2C_{\text{SO}_2(\text{r})} \right) \cdot \frac{(1-q)}{q} = 0. \quad (5.28)$$

На втором этапе, используя найденные значения активностей водородных ионов, а также недиссоциированных частиц в растворе, с помощью выражений констант их диссоциации, вычислили активности остальных ионов. Результаты расчетов подтвердили, что во всех экспериментах активность водородных ионов определялась диссоциацией серной кислоты по первой ступени.

На основании полученных результатов (первое приближение) вычислили ионную силу растворов, которая практически полностью определяется присутствием в них ионов H^+ и HSO_4^- , а затем по уравнению (1.40) ($a = 4,5 \text{ \AA}$) коэффициенты активности этих ионов. Последние использовали для определения равновесных активностей компонентов в экспериментальных условиях (второе приближение). Поскольку в расчетах использовали значения термодинамических констант равновесия реакций, коэффициенты активности учли только в уравнении баланса. При этом для молекулярных видов час-

тиц приняли $y=1$, так как по результатам первого приближения ионная сила во всех опытах не превышала 0,1. Таким образом, учет коэффициентов активности свелся к замене в уравнении (5.28) члена $3a_{\text{HSO}_4^-}$, в котором концентрация в первом приближении была принята равной активности, членом $\frac{3a_{\text{HSO}_4^-}}{y_1}$.

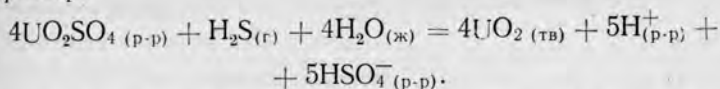
Вычисления, выполненные для 100—300°С, были ограничены вторым приближением, так как в третьем приближении результаты остаются практически неизменными. При 360°С активность ионов H^+ и HSO_4^- , а соответственно и ионная сила растворов, значительно уменьшаются по сравнению с 300°С. Поэтому результаты, полученные для этой температуры во втором приближении, оказались по существу теми же, что в первом.

Величины равновесных активностей основных компонентов в растворе и фугитивностей газов [вычисленных по уравнению (2.25)] в опытах $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 30.

Наконец, на третьем этапе, используя найденные значения активностей ионов H^+ и SO_4^{2-} , можно вычислить активности второстепенных урансодержащих ионов и молекул. Способ расчета был описан во втором разделе настоящей главы [см. уравнение (5.10)]. Вычисления, которые были выполнены нами для отдельных опытов, подтвердили, что в экспериментальных условиях практически весь уран находился в растворе в виде UO_2SO_4 . Такое заключение можно сделать, не прибегая к дополнительным расчетам, а воспользовавшись графиками, приведенными на рис. 27, и данными табл. 30.

Реакции, протекающие в системе в опытах по восстановлению урана сероводородом, можно выразить теми же уравнениями, что и реакции в опытах $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. При этом реакцию (3.21) можно рассматривать как протекающую в начале процесса справа налево, учитывая, что сульфат- и далее бисульфат-ион образуются в результате диссоциации уранил-сульфата. Выделяющаяся по реакции (3.21) элементарная сера вступает во взаимодействие с UO_2SO_4 [реакция (5.26)] и водой [реакция (3.18)]. С другой стороны, можно написать и уравнения реакций непосредственного восста-

новления шестивалентного урана сероводородом, например:



Как в том, так и в другом случае получается одно и то же уравнение баланса, которое при условии, что равновесная концентрация урана намного ниже начальной, имеет вид:

$$4n^0_{\text{U}_{(p-p)}} - n^0_{\text{H}_2\text{S}} + n_{\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}} + n_{\text{H}_2\text{S}_{(r)}} - 3n_{\text{HSO}_4^-_{(p-p)}} - 2n_{\text{H}_2\text{SO}_3_{(p-p)}} - 2n_{\text{SO}_2_{(r)}} = 0.$$

В практических расчетах использовали следующее уравнение, которое получается после замены количеств компонентов их молярными концентрациями, а последних — активностями (первое приближение) с учетом степени наполнения:

$$4a^0_{\text{U}}q - \frac{n^0_{\text{H}_2\text{S}}}{V_{\text{амп}}} + \left[a_{\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}} - 2a_{\text{H}_2\text{SO}_3_{(p-p)}} - 3a_{\text{HSO}_4^-_{(p-p)}} \right] q + [C_{\text{H}_2\text{S}_{(r)}} - 2C_{\text{SO}_2_{(r)}}](1 - q) = 0,$$

где $n^0_{\text{H}_2\text{S}}$ — число молей H_2S , которое вводили в ампулу перед опытом; $V_{\text{амп}}$ — объем ампулы.

Результаты вычислений показывают, что в тех опытах, в которых в ампулу вводили 5,6 см³ H_2S (табл. 31), равновесные активности соединений серы близки к активностям в экспериментах $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, проводившихся при начальной концентрации урана 5 г/л. Увеличение исходного количества H_2S , согласно полученным данным, приводит к резкому понижению активности соединений сульфатной и сульфитной серы. Ниже делается вывод о том, что в этих условиях протекают реакции, которые не были учтены в расчетах, вследствие чего их результаты нельзя считать достоверными.

На основании экспериментально найденных средних равновесных концентраций (активностей) UO_2SO_4 в растворе и соответствующих расчетных значений a_{H^+} и $a_{\text{HSO}_4^-}$ была вычислена термодинамическая константа равновесия реакции (5.26). Расхождения между значе-

Равновесные активности * основных компонентов в растворе газов в этих опытах и константа

t, °C	$a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}^{*2}$	$\lg a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}$	Первое приближение			
			$a_{\text{HSO}_4^-} = a_{\text{H}^+}$	μ_1^{*3}	$\lg K_{(5.26)}$	$a_{\text{HSO}_4^-} = a_{\text{H}^+}$
100	$7,3 \cdot 10^{-5}$	-4,14	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,83	0,0	$2,3 \cdot 10^{-2}$
150	$7,8 \cdot 10^{-6}$	-5,11	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,81	+2,7	$2,2 \cdot 10^{-2}$
200	$1,1 \cdot 10^{-6}$	-5,96	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,77	+5,3	$2,0 \cdot 10^{-2}$

* В молярной шкале.

*² Средняя экспериментальная концентрация урана в растворе (моль/л), при

*³ Значения ионной силы численно равны $a_{\text{HSO}_4^-}$.

ниями $K_{(5.26)}$, найденными по данным, полученным для отдельных серий экспериментов $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, (см. табл. 30), несколько возрастают с понижением температуры, оставаясь, однако, сравнительно небольшими даже при 150°С. При оценке этих расхождений необходимо учитывать, что активность уранил-сульфата, входящая в выражение константы равновесия, возводится в третью степень, а активности ионов H^+ и HSO_4^- — в четвертую. Поэтому уже небольшие погрешности в определении активности должны вызывать значительные изменения величины константы. Например, при погрешности в определении $a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}$ на 30% величина константы меняется на 0,55 логарифмической единицы. Учитывая относительно низкую точность результатов (по сравнению с данными, получаемыми для нормальных условий) экспериментальных исследований равновесий при повышенных температурах, сходимость величин $K_{(5.26)}$, вычисленных для отдельных серий опытов при любой температуре, следует признать вполне удовлетворительной.

Значения $K_{(5.26)}$, которые нашли с использованием данных, полученных для опытов $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, выполненных при наименьших исходных количествах сероводорода ($V_{\text{H}_2\text{S}} = 5,6 \text{ см}^3$), также довольно близки к приве-

в опытах $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ($V_{\text{H}_2\text{S}} = 5,6 \text{ см}^3$), фугитивности
равновесия реакции (5. 26) ($c^0_{\text{U}} = 9,8 \text{ г/л}$)

Второе приближение

$\lg a_{\text{HSO}_4^-}$	$a_{\text{H}_2\text{S}}(\text{p-p})$	$a_{\text{H}_2\text{SO}_3}(\text{p-p})$	$f_{\text{H}_2\text{S}}, \text{ атм.м}$	$f_{\text{SO}_2}, \text{ атм.м}$	$\frac{\mu^3}{\mu_1}$	$\lg K(5.26)$
-1,63	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	0,84	-0,6
-1,655	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,82	+2,1
-1,69	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,80	+4,4

нятая равной $a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}$.

денным выше величинам этой константы (см. табл. 30). Это, в частности, служит косвенным указанием на достижение равновесия или по крайней мере близость к нему в опытах $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$, которые провели при 100°C (см. ранее, стр. 195).

Совершенно иные результаты были получены при формальном вычислении $K_{(5.26)}$ по данным опытов $\text{UO}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, проводившихся при $V_{\text{H}_2\text{S}} = 16$ и 32 см^3 . В этом случае значения константы равновесия совершенно не согласуются ни между собой, ни с величинами, приведенными в табл. 30 и 31*. Результаты вычисления активности HSO_4^- описанным выше способом указывают на резкое ее падение с увеличением количества сероводорода в ампуле до 16 см^3 . Активность же H_2S в растворе оказывается минимум на 5 порядков выше активности любого другого компонента. Активность сульфат-иона при этом слишком мала для связывания всего урана в UO_2SO_4 , вследствие чего определение $K_{(5.26)}$ описанным путем становится, по-видимому, бессмысленным. Мало того, повышение концентрации урана с увеличением количества H_2S при 100 и 150°C свидетельст-

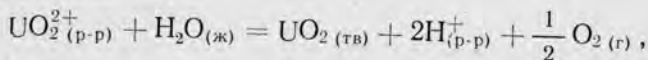
* Например для 150°C значения $\lg K_{(5.26)}$ оказались равными $-17,9$ ($V_{\text{H}_2\text{S}} = 16,4 \text{ см}^3$) и $-26,4$ ($V_{\text{H}_2\text{S}} = 32 \text{ см}^3$).

ует о том, что при значительных активностях H_2S в системе протекают совершенно иные реакции, чем при низких $a_{\text{H}_2\text{S}}$. В частности, не исключено образование гидросульфидных или сероводородных комплексов U^{VI} или U^{IV} . К сожалению, имеющихся данных явно недостаточно для решения этих вопросов.

КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ УРАНА;
СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ УРАНИЛ-ИОНА

Путем обработки способом наименьших квадратов экспериментальных значений $\lg K_{(5.26)}$ (см. табл. 30) были определены коэффициенты в уравнениях типа (1.4) и (3.25), которые, как предполагалось, могут характеризовать температурную зависимость этой константы. Однако расхождения между величинами, вычисленными по любому из уравнений, и средними экспериментальными значениями достигали $\pm 1,5$ логарифмической единицы, вследствие чего в дальнейшем использовали средние значения $\lg K_{(5.26)}$, приведенные в табл. 30. Для 250 и 350°С величины $\lg K_{(5.26)}$ были получены путем графической интерполяции.

Используя константу равновесия реакции (5.26), можно определить константы равновесия ряда других окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием урана в гидротермальных условиях. Из них принципиально важное значение имеет реакция окисления твердой двуокиси урана с образованием в растворе уранил-иона:



$$K_{(5.29)} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 f_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{UO}_2^{2+}}}. \quad (5.29)$$

Комбинируя $K_{(5.29)}$ с константами нестойкости комплексов шестивалентного урана, значения которых при повышенных температурах известны, а также с константами равновесия некоторых других реакций, которые были рассмотрены ранее, нетрудно было вычислить константы равновесия окислительно-восстановительных

Термодинамические константы равновесия окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием урана

Реакция	Выражения для вычисления константы равновесия	lg K			
		100° C	150° C	200° C	250° C 300° C
$3\text{UO}_2\text{SO}_4^0(\text{p-p}) + \text{S}_{(\text{ж})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} =$ $= 3\text{UO}_2(\text{тв}) + 4\text{H}^+(\text{p-p}) + 4\text{HSO}_4^-(\text{p-p}) \quad (5.26)$	$K_{(5.26)} = \frac{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{UO}_2\text{SO}_4}^3}$	+0,9	+2,5	+3,1	+2,3—0,6*
$\text{UO}_2^+(\text{p-p}) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{UO}_2(\text{тв}) +$ $+ 2\text{H}^+(\text{p-p}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) \quad (5.29)$	$K_{(5.29)} = \frac{K_{(5.26)}^{1/2} K_{(3.12)}^{1/2} K_{\text{H}_2\text{SO}_4}''}{K_{(5.7)} K_{(3.21)}^{1/2}}$	-21,4	-16,9	-13,4	-10,9—9,5
$\text{UO}_2\text{SO}_4^0(\text{p-p}) = \text{UO}_2(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{S}_2(\text{r}) +$ $+ 2\text{O}_2(\text{r}) \quad (5.30)$	$K_{(5.30)} = \frac{K_{(5.26)}^{1/2} K_{(3.12)}^{5/2} K_{(3.15)}^2}{K_{(3.21)}^{1/2}}$	-96,7	-81,4	-69,7	-59,8—51,9
$\text{UO}_2(\text{OH})^+(\text{p-p}) = \text{UO}_2(\text{тв}) + \text{H}^+(\text{p-p}) +$ $+ \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{r}) \quad (5.31)$	$K_{(5.31)} = \frac{K_{(5.29)}}{K_{(5.4)}}$	-18,0	-14,4	-11,5	-9,5—

Реакция	Выражения для вычисления константы равновесия	lg K			
		100° C	150° C	200° C	250° C 300° C
$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0(\text{p-p}) = \text{UO}_2(\text{тв}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{r}) \quad (5.32)$	$K_{(5.32)} = \frac{K_{(5.29)}}{K_{(5.4)} K_{(5.5)}}$	-11,6	-8,4	-5,9	-4,1
$\text{UO}_2\text{CO}_3^0(\text{p-p}) = \text{UO}_2(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{r}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{r}) \quad (5.33)$	$K_{(5.33)} = \frac{K_{(5.29)} K_{(5.25)} k_{\text{CO}_2}}{K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} K''_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$	-13,4	-9,2	-5,9	-
$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}_{(\text{p-p})} + 4\text{H}^+_{(\text{p-p})} = \text{UO}_2(\text{тв}) + 3\text{CO}_2(\text{r}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \quad (5.34)$	$K_{(5.34)} = \frac{K_{(5.29)} K_{(5.2)} k_{\text{CO}_2}^3}{(K'_{\text{H}_2\text{CO}_3})^3 (K''_{\text{H}_2\text{CO}_3})^3}$	+16,2	+21,5	+26,3	-

* При 350° C lg K_(5.26) = -8,5.

реакций, протекающих с участием различных комплексов U^{VI} (табл. 32).

Константы, приведенные в табл. 32, являются термодинамическими. Исключение составляет $K_{(5.34)}$, при вычислении которой использовали значения $K_{(5.2)}$, полученные для $\mu = 0,11 \div 0,30$ (все остальные константы — для $\mu = 0$). Однако, как уже отмечалось в разделе, посвященном карбонатным комплексам урана, различия между

Таблица 33

Значения $\Delta G_{UO_2^{2+}}^{\circ}$ при повышенных температурах

$t, ^{\circ}C$	100	150	200	250	300	350
$-\Delta G_{UO_2^{2+}}^{\circ}, \text{ ккал/моль}$	226,1	222,2	218,4	215,2	213,9	211,6*

* Вычислено по уравнению (5.35).

термодинамической и концентрационными константами нестойкости уранил-трикарбоната не должны быть значительными по крайней мере при небольших ионных силах.

Определив константу равновесия реакции (5.29), по соотношению (I.14) нашли величину ΔG° этой реакции при повышенных температурах, а затем рассчитали свободную энергию образования UO_2^{2+} :

$$\Delta G_{UO_2^{2+} (p-p)}^{\circ} = \Delta G_{UO_2 (тв)}^{\circ} - \Delta G_{H_2O (ж)}^{\circ} - \Delta G_{(5.29)}^{\circ}$$

Значения $\Delta G_{H_2O (ж)}^{\circ}$ взяты из справочника [17]. Для вычисления $\Delta G_{UO_2 (тв)}^{\circ}$ по уравнению (1.15) использовали термодинамические данные, имеющиеся в том же справочнике.

Полученные значения $\Delta G_{UO_2^{2+}}^{\circ}$ (табл. 33) хорошо согласуются с величинами, которые приводятся в работе [199] (рис. 33). Однако, по нашим данным, в интервале 100—300°С зависимость $\Delta G_{UO_2^{2+}}^{\circ}$ от $1/T^{\circ}K$

близка к прямолинейной и может быть описана уравнением

$$\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ = -189,72 - 13,618 \cdot 10^3 T^{-1}. \quad (5.35)$$

Расхождения между экспериментальными значениями $\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ$ и величинами, найденными по уравнению, не

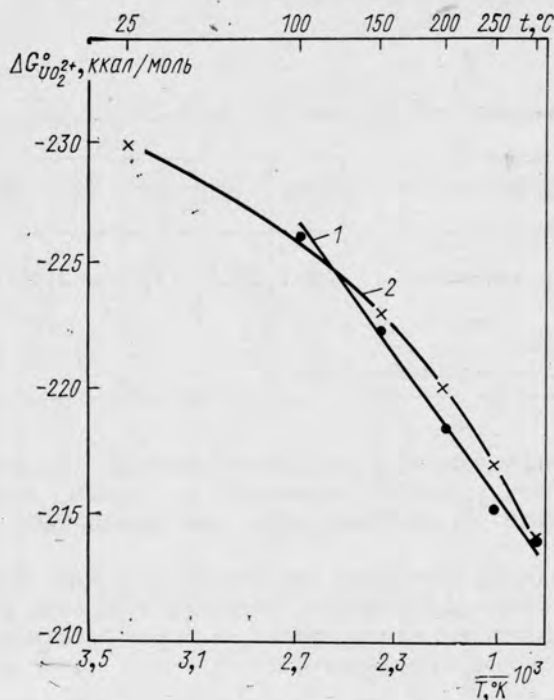


Рис. 33. Зависимость $\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ$ от температуры:

1 — по данным автора; 2 — по данным работы [199].

превышают 0,5 ккал/моль, что, по-видимому, находится в пределах погрешности эксперимента.

Зная величины $\Delta G_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ$ и используя значения ΔG° реакций диссоциации комплексов уранила, вычисленные по уравнению (1.14), нетрудно найти значения свободной энергии $\text{UO}_2\text{SO}_4^{0}_{4(\text{p-p})}$ и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)^{4-}_{3(\text{p-p})}$ при повышенных температурах.

СОСТАВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
РАСТВОРОВФУГИТИВНОСТИ КИСЛОРОДА И СЕРЫ В ПРИРОДНЫХ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Как отмечалось в гл. 3, для характеристики окислительно-восстановительного состояния системы можно использовать любой из трех параметров: фугитивность кислорода, фугитивность водорода или окислительно-восстановительный потенциал. Поскольку кислород в отличие от водорода входит в состав многих минералов, которые часто встречаются в гидротермальных месторождениях, в качестве переменной чаще используют фугитивность кислорода, а не водорода. С другой стороны, как было показано в гл. 3, фугитивность кислорода как параметр, характеризующий окислительно-восстановительное состояние, имеет преимущество перед окислительно-восстановительным потенциалом.

Одна из первых, а может быть и первая попытка оценить парциальное давление кислорода в глубинных условиях была предпринята Д. С. Коржинским [245], который, в частности, используя для этой цели данные, характеризующие равновесие между гематитом и магнетитом, сделал заключение, что величина p_{O_2} резко уменьшается по мере удаления от земной поверхности и на глубине в миллиарды раз меньше, чем в воздухе. Несколько позднее вопрос о режиме кислорода в гидротермальных условиях, однако без количественной интерпретации рассмотрел А. Г. Бетехтин [86, 87]. И лишь недавно Холланд [90], рассчитав положение границ полей стабильности большого числа рудных и жильных минералов, оценил на этом основании пределы значений фугитивности кислорода и двухатомной серы в гидротермальных условиях при разных температурах.

Результаты, полученные Холландом, свидетельствуют о чрезвычайно низкой фугитивности кислорода в природных гидротермальных системах, доходящей при не-

высоких температурах до 10^{-50} — 10^{-60} атм. Эти значения настолько малы, что, по-видимому, лишены физического смысла. Во всяком случае, уже самые примитивные оценки с использованием известных соотношений для идеальных газов показывают, что даже при значительно более высоких фугитивностях одна молекула газа должна находиться в объеме, измеряемом кубическими километрами. Очевидно, что фугитивность кислорода, определяемую расчетным путем, следует рассматривать не как реальную, а как условную величину, удобную для сравнительной характеристики окислительно-восстановительного состояния систем. Вместе с тем, с помощью уравнения (3.5) легко перейти от значений f_{O_2} к величинам Eh ; с другой стороны, зная f_{O_2} , нетрудно найти соответствующую фугитивность водорода.

Расчеты границ полей стабильности, выполненные Холландом, а также многими другими исследователями, относятся к так называемым сухим системам, в которых имеются только твердые и газовая фазы. Поскольку эти расчеты касаются только минералов, не содержащих в своем составе воды, их результаты без ощутимых ошибок можно переносить на гидротермальные условия. Недавно этот вопрос был подробно рассмотрен Бартоном и Скиннером [246].

Диаграммы полей стабильности минералов были приведены Холландом для температур 100, 250, 400 и 600°С, для нас же оказалось более удобным построить диаграммы для 100, 200 и 300°С. В то время, как расчетами Холланда были охвачены многочисленные минералы*, в том числе сравнительно редкие или специфические для определенных типов месторождений (например, минералы сурьмы, ртути, марганца, стронция и др.), мы ограничились немногими минералами свинца, цинка и кальция, которые можно найти едва ли не в любом гидротермальном месторождении. Кроме того, были определены границы полей стабильности соединений молибдена и урана. Эти данные используются в гл. 8.

На диаграммах, которые приводятся ниже, не показаны поля стабильности минералов железа, положение

* Границы полей стабильности большого числа минералов, главным образом окислов, сульфидов и самородных элементов, в координатах μ_{O_2} — μ_{S_2} (μ —химический потенциал) недавно были рассчитаны А. А. Маракушевым и Н. И. Безменом [247].

которых как при низких, так и при повышенных температурах определяли многие исследователи. К сожалению, ненадежность термодинамических данных для сидерита [90] вносит неопределенность в результаты вычислений, выполняемых с учетом присутствия в системе CO_2 . Что касается окислов и сульфидов железа, то данные, характеризующие поля их стабильности в отсутствие CO_2 , могут быть полезными при анализе условий образования и существования конкретных минеральных ассоциаций. Вместе с тем, они мало пригодны для обобщенной оценки f_{O_2} и f_{S_2} в природных системах, поскольку в гидротермальных месторождениях достаточно широко распространены как сульфиды, так и окислы железа.

Сам по себе метод расчетного определения положения границ полей стабильности минералов очень несложен, неоднократно описывался в литературе [248, 249] и принципиально не отличается от метода определения границ, разделяющих поля преобладания ионов в водном растворе. В табл. 34 приведены коэффициенты в уравнениях температурной зависимости свободной энергии основных рассмотренных реакций*. Путем комбинации констант их равновесия, найденных по соотношению (1.14), были вычислены константы равновесия

* Значения ΔG° этих реакций, вычисленные по данным, которые приводятся в разных источниках, хорошо согласуются между собой.

Таблица 34

Значения коэффициентов * в уравнении $\Delta G_{\text{реакции}}^\circ = A + BT \lg T + CT$

Реакция	A	B	C	Литература
$2\text{Pb}_{(\text{тв})} + \text{S}_{2(\text{г})} = 2\text{PbS}_{(\text{тв})}$ (6.1)	-74 980	—	34, 48	[246]
$\text{Pb}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{г})} = \text{PbO}_{(\text{тв})}$ (6.2)	$\Delta G^\circ = -52\,400 - 0,82 T \ln T - 0,78 \times 10^{-3} T^2 - 0,45 \times 10^5 \frac{1}{T} + 29,3 T - 50$			[250]
$\text{PbS}_{(\text{тв})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{PbSO}_{4(\text{тв})}$ (6.3)	-197 000	—	84, 3	[90]

Реакция	A	B	C	Литература
$\text{PbO}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{Г})} = \text{PbCO}_{3(\text{ТВ})}$ (6.4)	-20 900	—	36,0	[248]
$2\text{Zn}_{(\text{ТВ})} + \text{S}_{2(\text{Г})} = 2\text{ZnS}_{(\text{ТВ})}$ (6.5)	-122 600	—	46,56	[246]
$\text{Zn}_{(\text{ТВ})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{ZnO}_{(\text{ТВ})}$ (6.6)	$\Delta G^\circ = -83\,200 - 2,22 T \ln T + 0,65 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{0,6 \cdot 10^5}{T} + 39,23 T - 1072$			[250]
$\text{ZnS}_{(\text{ТВ})} + 2\text{O}_{2(\text{Г})} = \text{ZnSO}_{4(\text{ТВ})}$ (6.7)	-185 710	-7,37	105,0	[90]
$\text{ZnO}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{Г})} = \text{ZnCO}_{3(\text{ТВ})}$ (6.8)	-17 000	—	41,8	[248]
$2\text{MoS}_{2(\text{ТВ})} + \text{S}_{2(\text{Г})} = 2\text{MoS}_{3(\text{ТВ})}$ (6.9)	-43 100	-12,9	90,19	[246]
$\text{Mo}_{(\text{ТВ})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{MoO}_{2(\text{ТВ})}$ (6.10)	-137 500	—	40,0	[90]
$8\text{UO}_{2(\text{ТВ})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = 2\text{U}_4\text{O}_{9(\text{ТВ})}$ (6.11)	-86 700	-23,2	105,3	[90]
$3\text{U}_4\text{O}_9_{(\text{ТВ})} + \frac{5}{2} \text{O}_{2(\text{Г})} = 4\text{U}_3\text{O}_8_{(\text{ТВ})}$ (6.12)	-173 150	34,5	-22,0	[90]
$\text{CaSO}_{4(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{Г})} = \text{CaCO}_{3(\text{ТВ})} + \frac{1}{2} \text{S}_{2(\text{Г})} + \frac{3}{2} \text{O}_{2(\text{Г})}$ (6.13)	163 500	—	46,3	[248]
$\text{C}_{(\text{ТВ})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{CO}_{2(\text{Г})}$ (6.14)	-94 200	—	-0,2	[90]

* Интервалы температур, в которых справедливы коэффициенты, во всех случаях шире рассматриваемого в настоящей работе.

некоторых других реакций, имеющих геологическое значение и необходимых для построения диаграмм.

Диаграммы полей стабильности минералов для трех температур приведены на рис. 34 и 35*. Поскольку величина f_{CO_2} влияет на положение полей стабильности карбонатных соединений, для каждой температуры построено по две диаграммы, соответствующие двум значениям фугитивности CO_2 , которые, по-видимому, определяют область значений f_{CO_2} наиболее характерных для гидротермальных условий.

Как показано Холландом [90], положение некоторых границ, найденное на основании термодинамических данных, относящихся к сухим системам, можно проверить независимым образом исходя из произведений растворимости. Такая проверка для пар $\text{CaCO}_3\text{—CaSO}_4$ и PbS—PbSO_4 была выполнена нами для температур 200 и 300°С. Путем совместного решения выражений произведений растворимости карбоната и сульфата кальция, а также выражений констант диссоциации угольной кислоты и иона HSO_4^- , константы Генри для CO_2 , а также константы равновесия реакции (3.26), можно получить соотношение

$$f_{\text{O}_2} = \frac{L_{\text{CaSO}_4}^{2/3} (K'_{\text{H}_2\text{CO}_3})^{2/3} (K''_{\text{H}_2\text{CO}_3})^{2/3} f_{\text{CO}_2}^{2/3}}{L_{\text{CaCO}_3}^{2/3} K_{(3.26)}^{1/3} k_{\text{CO}_2}^{2/3} f_{\text{S}_2}^{1/3}}, \quad (6.15)$$

по которому легко вычислить фугитивность кислорода, соответствующую заданным значениям f_{CO_2} и f_{S_2} . Аналогичное соотношение для пары PbS—PbSO_4 :

$$f_{\text{O}_2} = \frac{L_{\text{PbSO}_4}^{1/2} K_{(3.15)}^{1/4} (K'_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} (K''_{\text{H}_2\text{S}})^{1/2} f_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{L_{\text{PbS}}^{1/2} K_{(3.26)}^{1/4} k_{\text{H}_2\text{S}}^{1/2}}. \quad (6.16)$$

При определении f_{O_2} использовали константы равновесия, рассмотренные в гл. 1—3. Произведение растворимости PbSO_4 при 200—300°С нашли по уравнению (1.32).

Для вычисления ΔC_p° \int_{298}^{373} реакции при этом использовали значения L_{PbSO_4} , которые рассчитали, исходя из

* Границы между полями стабильности окислов урана соответствуют фугитивностям кислорода, более высоким, чем показано на диаграммах (см. гл. 8).

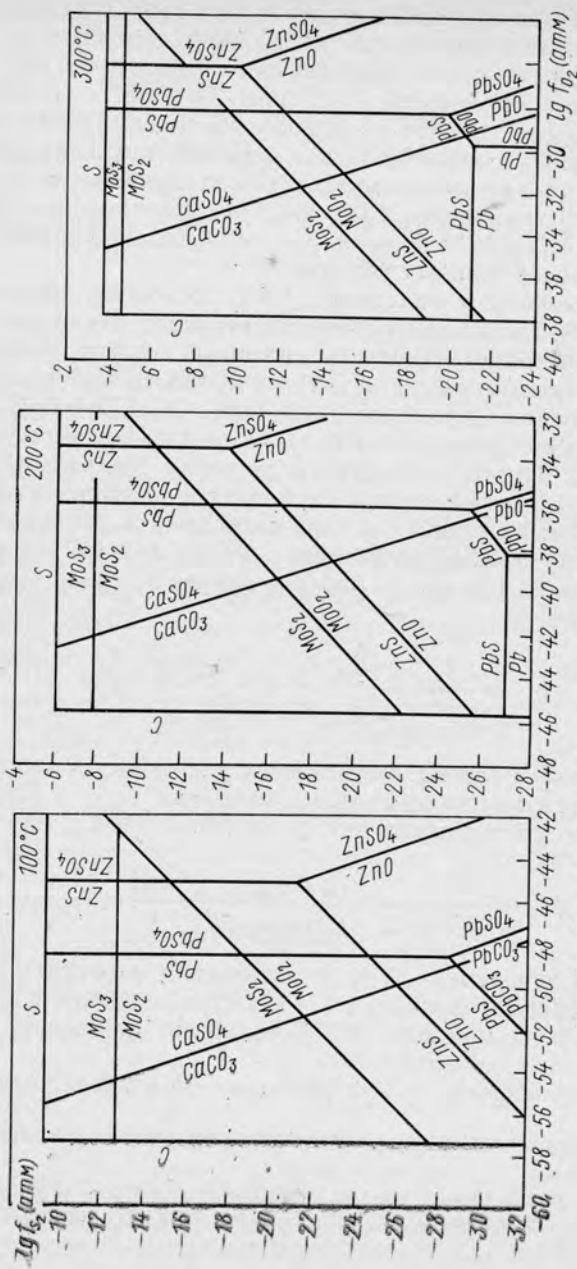


Рис. 34. Поля стабильности некоторых рудных и жильных минералов при $f_{CO_2} = 0,01$ атм и разной температуре.

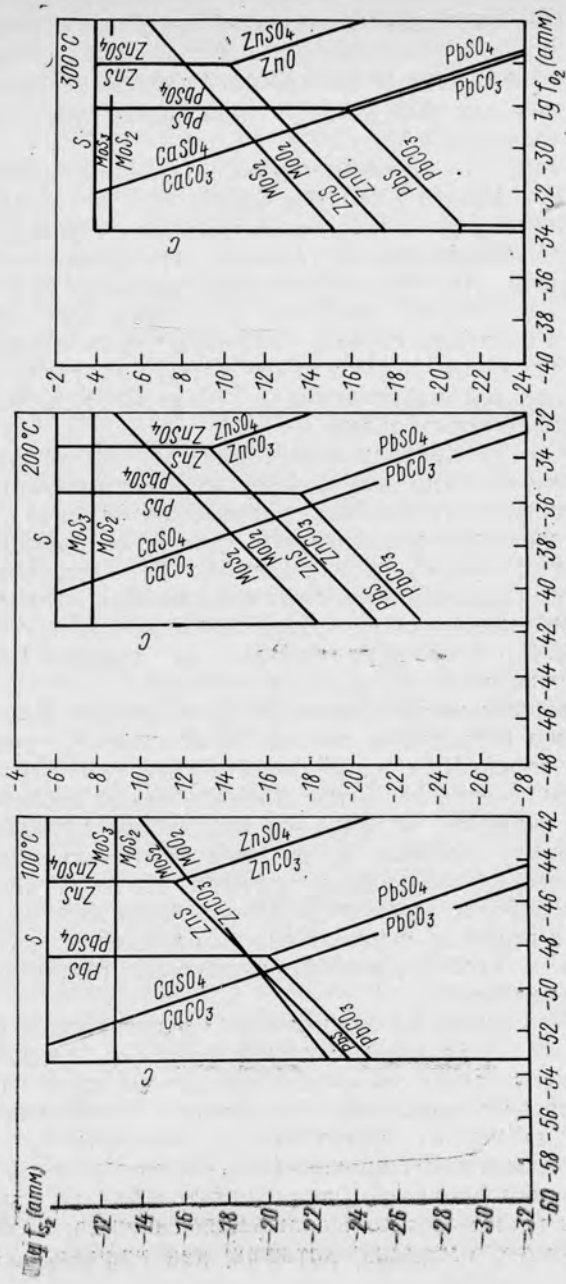


Рис. 35. Поля стабильности некоторых рудных и жильных минералов при $f_{CO_2} = 100$ атм и разной температуре.

результатов экспериментального определения растворимости PbSO_4 в воде при 25 и 100°C [251]. Величину ΔH_{298}° реакции определили по справочным данным [17]. Полученные для 200 и 300°C значения $\lg L_{\text{PbSO}_4}$ равны соответственно — 8,5 и — 9,8.

Величины f_{O_2} , соответствующие границе между полями стабильности CaCO_3 и CaSO_4 при 200 и 300°C и рассчитанные двумя способами, расходятся между собой на 0,3 логарифмической единицы. Несколько большие расхождения (0,8 логарифмической единицы при 200°C и 1,3 — при 300°C) получены для пары PbS — PbSO_4 . Однако и в данном случае, учитывая, что почти все константы, входящие в выражение (6.16), получены путем далеко идущей экстраполяции, согласие следует признать удовлетворительным.

Каждая из диаграмм (см. рис. 34, 35) ограничена со стороны высоких значений фугитивности двухатомной серы линией, отвечающей равновесию жидкой (ниже 119°C — твердой) элементарной серы с ее насыщенным паром [см. реакцию (3.12) в табл. 16]. Поскольку в абсолютном большинстве гидротермальных месторождений элементарная сера отсутствует, соответствующие значения f_{S_2} обычно принимают за верхний предел в природных гидротермальных системах.

Со стороны низких значений фугитивности кислорода диаграммы ограничены линией стабильности графита, которая определена по реакции (6.14) (см. табл. 34). Образование графита в постмагматических процессах — явление нередкое, однако в большинстве случаев оно, по-видимому, оторвано во времени от отложения обычных рудных и жильных минералов. Поэтому фугитивность кислорода, соответствующую образованию графита, как правило, считают нижним пределом f_{O_2} , выше которого и происходило формирование гидротермальной минерализации.

Одним из лучших индикаторов фугитивности кислорода является кальцит, с одной стороны, принадлежащий к числу самых распространенных минералов гидротермальных месторождений, с другой, — стабильный при высоких значениях фугитивности двухатомной серы, в относительно узких пределах f_{O_2} . При отсутствии кальцита верхний предел f_{O_2} определяется близко расположенными границами полей сульфидов свинца и цинка и сульфатов этих металлов, которых, как правило, нет в

первичных рудах. Равновесие между сульфидами и оксидами (карбонатами) цинка и свинца, а также между PbS и Pb соответствует нижнему пределу фугитивности двухатомной серы.

При определении пределов f_{O_2} и f_{S_2} рассмотренным путем следует учитывать некоторые обстоятельства, ограничивающие применение метода. Положение полей стабильности минералов, в состав которых входят отдельные металлы, может меняться в том случае, если возможно образование более сложных соединений, содержащих в своем составе два или более металла. Расчет полей стабильности подобных минералов часто невозможен из-за отсутствия необходимых термодинамических данных. С этой точки зрения, соединения кальция, свинца и цинка, которые достаточно часто находятся в гидротермальных месторождениях в виде минералов, содержащих только один металл, представляют собой очень выгодные объекты. Впрочем, и в этом случае границы полей стабильности могут несколько смещаться вследствие присутствия в сфалерите в виде изоморфной примеси железа, в кальците — магнезия, марганца и других элементов.

Следует также отметить, что в приложении к конкретным природным объектам оценка фугитивности кислорода и серы, основанная на данных, характеризующих поля стабильности минералов, далеко не так проста, как это может показаться на первый взгляд. Для решения этой задачи необходимо углубленное изучение пространственных и временных взаимоотношений минералов. Например, лишь после доказательства одновременного и совместного образования с кальцитом какого-либо минерала можно предполагать, что его отложение происходило в области значений f_{O_2} и f_{S_2} , соответствующих полю стабильности кальцита. Об этом же будет свидетельствовать наличие спокойных контактов (без признаков замещения и коррозии) данного минерала с кальцитом в том случае, если кальцит является более ранним. В целом, однако, изменчивость, сложность, а часто и противоречивость взаимоотношений между минералами гидротермальных месторождений должны значительно осложнять их дальнейшую интерпретацию с помощью рассмотренного метода.

Округленные значения фугитивности кислорода и серы, в пределах которых возможно отложение из гидро-

термальных растворов и последующее существование галенита и сфалерита при любой фугитивности CO_2 , находящейся в области от 0,01 до 100 атм, приведены в табл. 35. Нижний предел f_{S_2} везде соответствует мини-

Таблица 35

Округленные предельные значения f_{O_2} и f_{S_2} (атм), найденные по данным, характеризующим поля стабильности минералов ($f_{\text{CO}_2} = 0,01 \div 100$ атм)

$t, ^\circ\text{C}$	f_{O_2}		f_{S_2}	
	I	II	I	II
100	10^{-45}	10^{-57}	10^{-10}	10^{-36}
200	10^{-34}	10^{-46}	10^{-6}	10^{-27}
300	10^{-26}	10^{-38}	10^{-4}	10^{-21}

Примечание. I — максимальные, II — минимальные значения.

мальной фугитивности кислорода, при которой может образоваться графит в рассматриваемой области f_{CO_2} (при $f_{\text{CO}_2} = 0,01$ атм). Верхний предел f_{O_2} отвечает границе между полями ZnS и ZnSO_4 . Для оценки нижнего предела f_{S_2} использовали пары $\text{PbS}-\text{Pb}$ и $\text{PbS}-\text{PbCO}_3$.

Принятые пределы f_{O_2} и f_{S_2} , по-видимому, значительно шире действительных пределов, характерных для гидротермальных условий, в том числе и тех, в которых происходило образование рудных и жильных минералов, не учтенных нами в расчетах. В отношении большинства, а может быть, и подавляющего большинства гидротермальных рудных месторождений, сформировавшихся в условиях невысоких температур, кажется справедливым мнение Холланда [90] о соответствии верхнего предела f_{O_2} границе, разделяющей поля стабильности кальцита и ангидрита. К заключению о «чрезвычайном однообразии окислительно-восстановительной обстановки» при формировании большинства магматических пород и эндогенных рудных месторождений, основанному на анализе экспериментальных и расчетных данных, недавно пришел И. Д. Рябчиков [252].

Исходя из максимальных и минимальных значений f_{O_2} , приведенных в табл. 35, мы вычислили по уравне-

нию (3.5) соответствующие им величины окислительно-восстановительного потенциала при различных рН (рис. 36). При этом оказалось, что различия между полученными предельными значениями Eh при любой температуре очень невелики (0,21 в при 100° С, 0,33 в при 300° С) и намного меньше тех пределов, которые обычно принимают при рассмотрении равновесий в природных гидротермальных системах в координатах Eh —рН (см. рис. 14). Если же принять, что верхний предел f_{O_2} определяется границей поля стабильности кальцита, область значений окислительно-восстановительного потенциала, характеризующих условия гидротермального минералообразования, сужается еще больше; при этом она тем уже, чем выше фугитивность углекислого газа. Все это позволяет сделать заключение, что колебания Eh в природных гидротермальных системах в большинстве случаев не превышали 0,1—0,2 в.

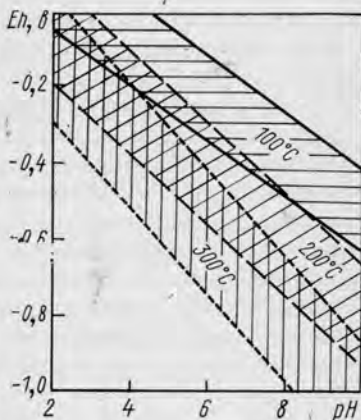


Рис. 36. Пределы Eh гидротермальных растворов, соответствующие полям стабильности PbS и ZnS .

КОНЦЕНТРАЦИИ ВАЖНЕЙШИХ КОМПОНЕНТОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Результаты исследования газовой-жидких включений в минералах указывают на неизменное присутствие в гидротермальных растворах компонентов, которые, не образуя труднорастворимых соединений, не осаждались в виде минералов, а в основном выносились за пределы формирующегося месторождения. К таким компонентам относятся прежде всего ионы хлора и натрия. Если не во всех, то по крайней мере во многих случаях их концентрация превышала концентрацию остальных анионов и катионов. Это обстоятельство позволило рассматривать хлористый натрий как фоновый электролит гидротермальных растворов [27], определявший их ионную

силу, а также возможность переноса металлов в виде хлоридных комплексов.

Опубликовано большое число статей и сообщений, посвященных изучению растворов включений в минералах. Основные результаты этих исследований приводятся в обзорах И. Л. Ходаковского [253] и Реддера [254]. Ряд интересных работ был опубликован в самые последние годы.

По заключению Реддера [254], основанному на результатах криоскопических исследований, валовая концентрация растворенных солей в растворах включений в минералах гидротермальных рудных месторождений в большинстве случаев близка к 1 М. Однако эта концентрация может меняться в очень широких пределах. Наибольшие, по-видимому, из известных на сегодняшний день концентраций, достигающие 40—60 вес.%, недавно установлены во включениях в минералах высокотемпературных месторождений меди [255, 256]. Преобладание в растворах этих включений хлоридов натрия и калия, а также исключительно высокая минерализация растворов подтверждаются присутствием во многих включениях кристаллов галита и сильвина. Пределы содержания NaCl во включениях в минералах полиметаллических месторождений, залегающих в известняках, оцениваются в 5—40 вес.%. Эти сведения относятся к среднетемпературным месторождениям, генетически связанным с гранитоидами [257, 258], а также к низкотемпературным месторождениям миссисипского типа [259—261]. Меньшие концентрации NaCl (3—10 вес.%) установлены в растворах включений в минералах высокотемпературного полиметаллического месторождения [262]. Средняя суммарная концентрация растворов во включениях в минералах оловорудных месторождений оценивается в 3—7 вес.% [263], а вольфрамитовых — в 3—4% [264]. Судя по результатам ряда работ, не являются исключительными еще более низкие концентрации растворов.

По данным зарубежных авторов, в растворах включений в минералах рудных гидротермальных месторождений содержание Cl^- значительно выше содержания HCO_3^- . Как отмечает Реддер [254], согласно большинству имеющихся результатов, среди анионов преобладает хлор-ион, концентрация которого в 2—10 раз превышает концентрацию прочих анионов. Вместе с тем

И. Л. Ходаковский [253] пришел к заключению, что в водных вытяжках из минералов среднетемпературных месторождений содержание HCO_3^- в большинстве случаев выше содержания ионов хлора. За последние годы отечественными исследователями установлена высокая концентрация углекислоты, в отдельных случаях достигающая 200—300 г/л, в минералах ряда гидротермальных месторождений олова [263], вольфрама [264], мышьяка [265], урана [266, 267]. Следует учитывать, что эти данные характеризуют главным образом концентрацию свободной CO_2 и недиссоциированной угольной кислоты; что касается содержаний HCO_3^- в растворах включений, то они должны быть значительно ниже (см. гл. 2). Имеются данные, свидетельствующие о повышении содержания углекислоты в газовой фазе включений в относительно поздних минералах из месторождений, сформировавшихся в условиях высоких и средних температур [268]; во включениях в более высокотемпературных минералах из этих месторождений преобладают газы, содержащие серу.

Как правило, в растворах включений натрия, который является главным катионом гидротермальных растворов, резко преобладает над калием, а кальций над магнием. В литературе неоднократно указывалось на возможное участие в гидротермальном процессе иона NH_4^+ , однако лишь совсем недавно были опубликованы результаты систематических определений этого компонента в водных вытяжках из минералов гидротермальных месторождений различных типов [269]. Установлено, что концентрация NH_4^+ в растворах включений в кварце колеблется в пределах 0,1—0,8 г/л. Менее надежными считаются данные, полученные для флюоритов (0,8—3,6 г/л).

Сведения, характеризующие изменение концентраций различных компонентов во времени и пространстве, иногда противоречивы. В некоторых случаях это изменение закономерно; например, при изучении включений в минералах из полиметаллического месторождения Блудл (Канада) установлено постепенное уменьшение концентрации NaCl по мере понижения температуры минералообразования [262]. На флюоритовых месторождениях Кэйв-ин-Рок общая концентрация растворенных солей во включениях в флюорите, принадлежащем к раз-

ным стадиям минерализации, остается почти постоянной [259]. Вместе с тем, в минералах свинцово-цинкового месторождения Провиденс (Мексика) наблюдалось резкое изменение концентрации растворов в близко расположенных включениях, образовавшихся почти одновременно [257].

Концентрация фтора во включениях, как правило, очень невелика и намного ниже концентрации хлора. Наиболее низкие, по-видимому, отношения Cl/F (0,5—1,8) отмечаются Т. М. Суцевской [263] для кварц-каситеритовых месторождений, для которых характерно широкое развитие фторсодержащих минералов. Концентрация фтора в растворах включений в минералах этих месторождений колеблется от десятых долей до нескольких граммов на 1 л, достигая 5—6 г/л. Для большинства рудных гидротермальных месторождений столь высокие содержания фтора во включениях, очевидно, не характерны.

Данных, характеризующих концентрацию сульфидной серы в растворах включений, почти нет. Вероятно, единственная работа, заслуживающая в этом отношении внимания, принадлежит Н. Е. Учайейшвили [см. 191], которая определяла концентрацию H_2S во включениях в барите, находившемся в ассоциации с галенитом в баритовом месторождении. В большинстве включений концентрация H_2S была порядка 0,01 М, в редких случаях она достигала 1 М. Реддер указывает, что присутствие исключительно малых количеств сероводорода (10^{-10} г) можно установить по запаху при дроблении минерала [254]. Однако сероводород во включениях в рудных и жильных минералах встречается в заметных концентрациях, по-видимому, очень редко. Трудности количественного определения сероводорода и продуктов его диссоциации в растворах включений усугубляются значительной скоростью окисления H_2S .

Из результатов определения суммарной концентрации серы наибольший интерес должны были бы представлять данные, относящиеся к включениям в сульфидных минералах. Вместе с тем эти данные ненадежны из-за повышения в процессе анализа концентрации серы в растворе в результате окисления сульфида и растворения продуктов окисления. Анализы растворов включений в жильных минералах указывают, как правило, на весьма низкие C_{2S} , обычно измеряемые первыми

граммами на 1 л и редко достигающие 10 г/л. Не вполне ясно, сохранялись ли эти концентрации на том же уровне в процессе отложения сульфидов. В целом не смотря на некоторую неопределенность, данные по включениям свидетельствуют о том, что концентрация сульфидной серы в гидротермальных растворах была невысокой, а если и превышала 0,1 М, то лишь в редких случаях. Это заключение в какой-то степени подтверждается результатами изучения погребенных высококонцентрированных рассолов (см. далее), которые характеризуются относительно большими содержаниями тяжелых металлов и весьма низкими концентрациями сульфидной серы.

В минералах эндогенного происхождения нередко отмечаются включения твердых битумов и горючих нефтеподобных веществ и углеводородов. Само по себе присутствие в минералах образовавшихся из водных растворов при повышенных температурах разнообразных по составу органических веществ [270] вызывает большой интерес. Как подчеркивает Н. П. Ермаков [271], изучению подобных включений не уделяется достаточно внимания. Последнее, очевидно, относится и к вопросу о роли различных органических соединений в процессах гидротермального минералообразования.

Некоторые дополнительные сведения о составе гидротермальных растворов, принимавших участие в формировании рудных месторождений, может, по-видимому, дать изучение современных термальных вод. К сожалению, большинство проб было отобрано для анализов этих вод в местах их выхода на дневную поверхность. Естественно, что в этих условиях воды далеки от равновесия с минералами вмещающих пород, сильно окислены и разбавлены близповерхностными грунтовыми водами. Последним обстоятельством, возможно, объясняется низкая минерализация термальных вод, в том числе в районах современной вулканической деятельности, общая концентрация солей в которых обычно не превышает нескольких граммов на 1 л [272—275]. Тем не менее анализы этих вод указывают на довольно частое присутствие в них, хотя и в весьма малых концентрациях, таких компонентов, как NH_4^+ , В и CH_4 , которые в большинстве случаев не удается обнаружить в жидких включениях.

Значительно больший интерес представляют анализы термальных вод глубокого залегания, вскрытых буровыми скважинами. Правда, в большинстве случаев эти воды по своему составу не отличаются существенно от вод поверхностных источников [276]. Однако в последнее десятилетие в районе Солтон Си (шт. Калифорния, США) [277—279] и на п-ове Челекен (СССР) [280—282] были обнаружены и изучены сильно минерализованные термальные воды, залегающие на значительной глубине и отличающиеся такими особенностями, которые сразу привлекли к ним внимание специалистов, так или иначе связанных с изучением гидротермальных рудных месторождений.

Термальные воды района Солтон Си приурочены к молодым дельтовым отложениям песков и илов большой мощности. В пределах геотермального поля известно пять куполов риолитов и обсидианов, возраст которых, по данным определения К—Аг-методом, оценивается в 16 000 лет [278]. В центральной части поля температура на глубине около 900 м составляет приблизительно 300°С, а на глубине 2100 м — 360°С.

Воды Челекенского иодо-бромного месторождения залегают в красноцветных песчано-глинистых отложениях неогенового возраста. В водоносной толще выделяется 12 водоносных горизонтов, связанных между собой секущими тектоническими нарушениями. Температура подземных вод достигает в некоторых скважинах 80°С на выходе и 92°С в водоносном горизонте [280].

По содержанию основных компонентов воды того и другого месторождений, несмотря на некоторые различия, близки между собой (табл. 36). Они принадлежат к хлоридно-натриево-кальциевому типу и характеризуются очень высокой общей минерализацией, что позволяет причислять их к рассолам. Данные, приведенные в табл. 36 для вод Солтон Си, — средние из нескольких сот анализов [279]. Они скорректированы на отделение пара близ устья скважины и, таким образом, характеризуют состав флюида на глубине. Что касается Челекенского месторождения, то в настоящее время опубликованы анализы вод из 11 водоносных горизонтов, результаты которых незначительно различаются между собой [282]. Поэтому в табл. 36 приведены данные двух произвольно выбранных анализов.

Состав термальных вод района Солтон Си [279]
и Челекенского йодо-бромного месторождения [282]
(см. также табл. 39)

Компонент	Концентрация, г/л			
	Солтон Си, скважина № 2JJJ	Солтон Си, скважина № 1	п-ов Челекен, 7-й горизонт	п-ов Челекен, 9-й горизонт
Na	53,000	47,800	84,670	76,140
K	16,500	14,000	0,590	0,490
Li	0,210	0,180	0,006	0,008
Rb	0,070	0,065	0,001	0,001
Cs	0,020	0,017	Не обн.	Не обн.
Ca	28,900	21,200	19,410	19,708
Mg	0,010	0,027	2,931	3,080
Sr	0,440	—	0,635	0,636
Ba	0,250	0,190	Не опр.	Не опр.
Cl	155,000	127,000	164,000	157,000
Br	—	—	0,577	0,526
I	—	—	0,030	0,032
ΣS	0,030	0,030	0,433* ²	0,309* ²
ΣCO_2	0,500	5,000	0,018* ³	0,032* ³
B	0,390	0,290	0,083* ⁴	0,084* ¹
Si	0,400	—	Не опр.	Не опр.
Общая кон- центрация*	259,000	219,500	273,427	258,172

* Включая тяжелые металлы (см. табл. 39).

*² SO_4^{2-} .

*³ HCO_3^- ; CO_3^{2-} не обнаружен.

*⁴ H_2BO_3 .

По своему составу термальные воды Солтон Си и Челекена очень похожи на растворы включений в минералах полиметаллических месторождений (прежде всего месторождений миссисипского типа, а также месторождения Провиденс). В связи с этим кажется очень заманчивым рассматривать описанные современные рассолы как аналоги гидротермальных растворов, при участии которых формировались рудные месторождения. К сожалению, пока неясно, насколько правомерна такая аналогия, так как многие вопросы генезиса как тех, так и других, остаются открытыми.

Заканчивая рассмотрение вопроса о составе гидротермальных растворов, отметим, что с целью прибли-

зиться к его решению, предпринимались попытки использовать расчетные методы. Бартон [283] предложил простой способ определения отношений активностей анионов в растворах исходя из произведений растворимости осадков. Холланд [90] вычислил активность в растворе ионов, содержащих серу, при фугитивности O_2 и S_2 , которая характерна для природных гидротермальных условий. Используя пересмотренные значения констант равновесия, мы повторили этот расчет. Результаты, полученные для $200^\circ C$ и $\mu=0$, показаны на рис. 37.

Помимо границ полей стабильности некоторых минералов, на диаграммы нанесены изолинии активностей сульфат-иона, а также $H_2S_{(p-p)}$ (преобладающая форма сульфидной серы при $pH=5$) и HS^- (преобладающая форма при $pH=7$). Пользуясь диаграммами, можно проследить изменение активностей этих компонентов в зависимости от фугитивности кислорода и двухатомной серы, а также определить предельные их активности в гидротермальных растворах, соответствующие максимальным и минимальным значениям f_{O_2} и f_{S_2} . Фактически, однако, найденные таким путем пределы $a_{SO_4^{2-}}$ и $a_{H_2S}(a_{HS^-})$ оказываются слишком широкими, чтобы как-то уточнить существующие на этот счет представления, основанные на данных, полученных другими методами*. Вместе с тем расчет активностей компонентов в интервалах f_{O_2} и f_{S_2} существования тех или иных рудных и жильных минералов может представить интерес при анализе условий образования конкретных минералов или минеральных парагенезисов [284], хотя строгая количественная оценка активностей и здесь едва ли возможна. Точно так же применение способа, предложенного Бартоном, позволяет, как правило, говорить только о направлении, в котором изменяется отношение активностей анионов. И лишь в тех частных случаях, когда два минерала с общим катионом находятся в равновесии с одним и тем же раствором, а следовательно, и в равновесии друг с другом, отношение произведений растворимости однозначно определяет отношение активностей анионов в растворе.

* Это относится и к результатам, получаемым с учетом коэффициентов активности и относящимся к растворам с $\mu \neq 0$.

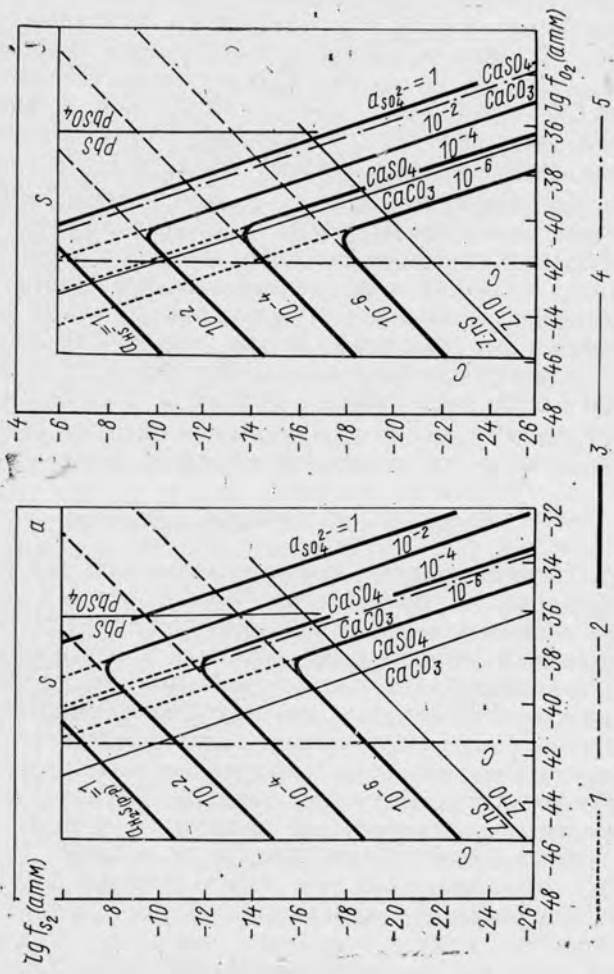


Рис. 37. Изолинии активности H_2S (р-р), $(\text{HS}^-(\text{p}-\text{p}))$ и $\text{SO}_4^{2-}(\text{p}-\text{p})$ при 200°C : а — рН=5; б — рН=7; 1 — изолинии $a_{\text{SO}_4^{2-}}$; 2 — изолинии H_2S или HS^- ; 3 — изолинии $a_{\Sigma\text{S}}$; 4 — границы полей стабильности (для С и CaCO_3 — CaSO_4 при $f_{\text{CO}_2} = 0,01$ атм); 5 — границы долей стабильности при $f_{\text{CO}_2} = 100$ атм.

В целом имеющиеся сведения дают общее представление об анионном составе гидротермальных растворов, при участии которых происходило формирование рудных месторождений. В большинстве случаев основным анионом был ион хлора, концентрация которого могла меняться в широких пределах, достигая сотен граммов на 1 л (5 М и более). Однако, вероятно, справедливо заключение Реддера, согласно которому общая минерализация гидротермальных растворов, обусловленная преимущественно присутствием в них хлористого натрия, была близка к 1 М, т. е. измерялась десятками граммов на 1 л. Другим важнейшим компонентом гидротермальных растворов во многих случаях была углекислота (в виде CO_2 и H_2CO_3), концентрация которой, по-видимому, могла достигать тех же значений, что и концентрация хлора. Концентрация анионов HCO_3^- и F^- , а также общая концентрация серы, т. е. компонентов, которые в дополнение к ионам хлора могли принимать участие в процессах переноса тяжелых металлов, едва ли превышала 10 г/л, а в большинстве случаев была меньше 1 г/л. Поскольку нет оснований предполагать, что гидротермальные растворы имели сильнощелочную реакцию, следует сделать вывод, что концентрации ионов S^{2-} и CO_3^{2-} , принимавших участие в образовании ряда важнейших рудных и жильных минералов, были, по крайней мере, на несколько порядков ниже.

КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время можно использовать три источника информации, позволяющей приблизиться к решению этого важного вопроса: 1) результаты аналитических определений концентраций металлов в растворах включений в минералах гидротермальных месторождений; 2) результаты анализов современных термальных вод; 3) данные, характеризующие растворимость минералов в водных растворах при повышенных температурах.

Вопрос о концентрациях тяжелых металлов в гидротермальных растворах был рассмотрен с точки зрения специалиста, изучающего жидкие включения, Реддером [285]. Основываясь на том, что включения очень редко содержат твердые непрозрачные частицы, которые можно было бы отнести к рудным минералам, Реддер сделал вывод, что рудообразующие растворы были очень

разбавленными относительно тяжелых металлов. Проведя элементарные подсчеты, он показал, что, вероятнее всего, концентрации металлов находились в пределах 0,001—0,01 г/л и достигали 0,1 г/л. Эти пределы действительно кажутся наиболее вероятными, однако следует заметить, что оценки Реддера основаны на ряде допущений.

В последние годы было выполнено несколько работ, посвященных определению концентраций тяжелых металлов в растворах включений в жильных минералах гидротермальных рудных месторождений средних и низких температур (табл. 37). Результаты анализов свидетельствуют о возможности колебания в очень широких пределах концентраций металлов, которые при этом достигают сотен миллиграммов на 1 л. Чаманский и др. [286], впервые опубликовавшие данные о высоких содержаниях тяжелых металлов в растворах включений, учли возможные источники погрешностей в своих анализах. Тем не менее при рассмотрении имеющихся сведений возникает ряд вопросов, ответов на которые пока, по-видимому, не получено. Не совсем ясны, в частности, причины больших (в некоторых случаях) расхождений между результатами анализов водных и кислотных вытяжек. Обращают на себя внимание очень резкие колебания значений, полученных при определении концентраций металлов в жильных минералах, относящихся к одной и той же стадии минерализации [288]. В ряде случаев остается, по-видимому, открытым вопрос об одновременности образования жильных минералов, которые служили объектом исследования, и рудных минералов.

Определение концентраций металлов в растворах включений пока не сопровождается в связи с методическими затруднениями определением содержания в них серы. По мнению Барнса и Чаманского [168], «жидкие включения, особенно в жильных минералах, не могут характеризовать состав рудообразующих растворов, так как эти включения обычно обеднены восстановленной серой и могут иметь $S_{\Sigma S}$ меньшую, чем соответствующая общему содержанию металлов». Последнее утверждение, несомненно, может быть справедливым, однако оно никак не свидетельствует о несоответствии состава включений составу рудообразующих растворов, поскольку перенос последними тяжелых металлов и отложение сульфидов

Концентрации тяжелых металлов в растворах включений в минералах гидротермальных рудных месторождений

Месторождение	Минерал	Концентрация металла, мг/л								Литература
		Cu	Pb	Zn	Ag	Mn				
Низкотемпературное Cu—Ag с Mn (США)	Рb—Zn— Кварц	60	Не опр.	410	Не опр.	620				[286]
Полиметаллическое миссисиппского типа (округ Кэив-ин-Рок, США)	Флюорит	150	»	570	»	330				[286]
Полиметаллическое среднетемпе- ратурное (Провиденс, Мексика)	Кварц (5 образцов)	<1—<11	»	<11—<290	»	47—160				[287]
То же	Кварц (3 образца)	<70—530	»	220—890	»	Не опр.				[258]
Полиметаллическое миссисиппского типа (округ Кэив-ин-Рок, США)	Флюорит ранней стадии	Не обн.—<510	»	90—870	»	»				[288]
	Флюорит средней стадии	Не обн.	»	1040	»	»				
	Кварц поздней стадии	Не обн.—235	»	60—340	»	»				
	Барит поздней стадии	Не обн.—110	»	10—280	»	»				
Кварц-касситерит-сульфидное (Комсомольский оловорудный район, СССР)	Кварц ранней рудной стадии (3 образца)	8—176	14—41	Не опр.	<0,05—3	»				[289]
	Кварц дорудный	50	6	»	2	»				
Полиметаллическое (Эльбрус, СССР)	Кварц рудной стадии	5	3	»	188	»				

могли происходить и при весьма высоких отношениях общего содержания металлов к общему содержанию сульфидной серы.

На основании анализа собственного материала, а также опубликованных данных о содержаниях тяжелых металлов во включениях, Т. М. Сущевская и др. [289] предполагают, что концентрация отдельных рудных элементов в растворе до их осаждения достигала десятых долей грамма на 1 л, тогда как минимальная концентрация, соответствующая времени осаждения основной массы рудного минерала, находилась на уровне 0,001 г/л. Таким образом, по мнению этих исследователей, меньшие концентрации тяжелого металла в растворе не могут обеспечить образования значительных количеств рудного минерала.

Многочисленные анализы термальных вод, развитых в районах современной вулканической деятельности, указывают, как правило, на очень низкие содержания в них основных тяжелых металлов. Концентрации свинца, цинка, меди, серебра обычно находятся в пределах 0,00 п—0, п мг/л и лишь в редких случаях достигают первых миллиграммов на 1 л [275, 290—292]. В связи с этим большой интерес представляют исключительно высокие содержания тяжелых металлов в рассолах Солтон Си и п-ова Челекен, которые были кратко описаны в предшествующем разделе.

Концентрации металлов в горячих рассолах Солтон Си значительно выше, чем в термальных водах Челекена (табл. 38). Следует, однако, заметить, что, хотя приведенные значения и являются, по-видимому, наиболее характерными, концентрации металлов в водах могут меняться в широких пределах. В одной из последних работ Л. М. Лебедев [293] указывает следующие пределы содержаний тяжелых металлов (мг/л): Pb — от 0,5 до 200; Cu — от 0,05 до 15; Zn — от 0,1 до 8; Cd — от 0,01 до 8.

Как уже отмечалось, наряду с высокими концентрациями металлов термальные воды обоих районов отличаются очень низким содержанием сульфидной серы. На чрезвычайно низкую фугитивность двухатомной серы в гидротермальной системе Челекена указывает также отложение значительных количеств самородного свинца в буровых скважинах [294]. Последним обстоятельством объясняется увеличение концентрации свинца в водах

Концентрация тяжелых металлов в термальных водах района Солтон Си [279] и Челекенского йодо-бромного месторождения [282]

Металл	Концентрация, мг/л			
	Солтон Си, скважина № 2JJJ	Солтон Си, скважина № 1	п-ов Челекен, 7-й горизонт	п-ов Челекен, 9-й горизонт
Fe	2000	1200	22,5*	14,0**
Mn	1370	950	10,8	46,5
Ni	—	—	~1,0	0,3
Cu	3	2	1,3	1,4
Pb	80	80	2,1	9,2
Zn	500	500	5,0	3,1
Cd	—	—	1,0	1,7
Ag	<1	<1	—	—

* $c_{\text{Fe}^{2+}} = 20,0 \text{ мг/л}$; $c_{\text{Fe}^{3+}} = 2,5 \text{ мг/л}$.** $c_{\text{Fe}^{2+}} = 11,2 \text{ мг/л}$; $c_{\text{Fe}^{3+}} = 2,8 \text{ мг/л}$.

с глубиной. Содержание цинка остается при этом практически постоянным.

Из данных, характеризующих растворимость рудных минералов, наибольший интерес для оценки возможных концентраций тяжелых металлов в гидротермальных растворах, представляют минимальная и максимальная растворимость. Очевидно, что осаждение минерала невозможно в том случае, если концентрация в растворе соответствующих компонентов ниже той, которая отвечает растворимости минерала при данных условиях. Следовательно, минимальная растворимость определяет нижний предел содержания компонентов данного минерала в гидротермальном растворе, за которым невозможно его выпадение в осадок. За минимальную растворимость рудных минералов в первом приближении можно, по-видимому, принять их растворимость в чистой воде. К сожалению, в большинстве случаев она настолько мала, что едва ли может помочь в оценке концентраций тяжелых металлов в природных гидротермах. Максимальная растворимость того же минерала характеризует верхний предел содержания компонентов в гидротермальном растворе; в более высоких концентрациях эти компоненты могут находиться в жидкой фазе только в метастабильном состоянии и должны вы-

падать в осадок с образованием минералов. Очевидно, что нас интересует наибольшая растворимость любого из минералов лишь в тех растворах, которые по своему составу могут соответствовать природным.

Результаты экспериментальных определений растворимости сульфидов (см. гл. 4) в значительной своей части относятся к условиям, мало реальным в природной обстановке. Например, в большинстве экспериментов, выполненных Барнсом с соавт., концентрация в растворе ионов HS^- превышала 1 М; при этом во многих случаях в системе присутствовал жидкий сероводород. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, какие-либо данные, подтверждающие возможность существования столь высоких концентраций сульфидной серы в природных гидротермальных растворах, отсутствуют. И даже те концентрации HS^- , которые в опытах Барнса были, по-видимому, минимальными (0,3—0,4 М), едва ли характерны для гидротермальных условий. Точно так же нельзя, очевидно, использовать результаты определения растворимости сульфидов в растворах с высокими концентрациями хлористого аммония, а также в сильноокислых и сильнощелочных растворах.

Результаты определения растворимости сульфидов при повышенных температурах в растворах, которые по своему составу могут соответствовать природным гидротермам, в обобщенном виде приведены в табл. 39. Данные относятся к растворам, величина рН которых отличалась от рН нейтральной точки не более чем на 2 единицы; концентрация в них сульфидной серы не превышала 0,3—0,4 М, а концентрация хлоридов щелочных металлов менялась в широких пределах, достигая 4,0 М. Не являясь исчерпывающими, эти данные позволяют составить довольно определенное представление о возможных максимальных концентрациях некоторых металлов, прежде всего свинца и цинка, в гидротермальных растворах. В условиях относительно низких температур (менее 200°С) растворимость сульфидов в растворах, имеющих реакцию, близкую к нейтральной и характеризующихся высокими концентрациями NaCl и умеренными или низкими концентрациями сульфидной серы, не превышает, как правило, 0,1 г/л. При более высоких температурах растворимость в таких растворах может возрастать до сотен миллиграммов на 1 л, но остается, по-видимому, ниже 1 г/л. Экспериментальные

Порядок величин растворимости сульфидов при повышенных температурах, по экспериментальным данным

Сульфид	t , °C	pH при 25 °C	$C_{\Sigma S}$	C_{NaCl}	S , мг/л	Литература
Ag_2S	100—180	4,4—7,5	0,1—0,3 M	0,1 M	0,0 n—n	[157]
PbS	90	4,0—6,7	*1	1,0; 3,0 m	0, n	[170]
	98	5—7	$\ll 0,1 m$	3,8 m	n*2	[24]
	90—120	4—5*3	*4	3,0 m	n—10 n	[175]
	200	4—5*3	*4	3,0 m	10 n—100 n	[175]
300	4—4,5	*4	2,0 M*5	100 n	[179]	
ZnS	80	6,5	$< 0,1 M$	0,0—4,0 M	0, n—n	[169, 173]
	100—180	5,4—6,8	0,1; 0,2 M	0,1 M	0, n—n	[157]
	100—250	~5,5	*4	0,25—2,0 m	0, n—10	*6
	250—360	~5,5	*4	0,5—2,0 m	n—10 n	*6
300	4—4,5	*4	0,5—2,0 M*5	10 n—100 n	[179]	
CuS	200	6,5	~0,3 m	—	10 n	[166]

*1 Растворы NaCl, насыщенные H_2S при комнатной температуре.*2 Данные Чаманского; помимо NaCl и H_2S раствор содержал добавки других компонентов (см. гл. 4).*3 При t °C.

*4 Стехиометрическая концентрация, соответствующая растворимости сульфида.

*5 Раствор KCl; в присутствии породообразующих силикатов и кварца.

*6 Hennig W-N. Jb. Miner. Abh., 1971, 116, p. 61.

данные, характеризующие растворимость сульфидов в карбонатных и фторидных растворах, отсутствуют. Однако учитывая, что концентрации соответствующих анионов в гидротермальных растворах были очень невысокими, представляется маловероятным, чтобы их присутствие могло бы привести к заметному увеличению растворимости.

Более важное обстоятельство заключается в том, что экспериментальные величины растворимости относятся к растворам, концентрация в которых сульфидной серы больше концентрации тяжелого металла или, по крайней мере, соизмерима с ней. В природных гидротермальных растворах, напротив, мог иметь место недостаток серы по отношению к суммарной концентрации тяжелых металлов. Как уже отмечалось, высокое отношение металл/сера характерно для современных термальных рассолов, а также, возможно, для растворов включений в минералах, где концентрации рудных элементов достигают сотен миллиграммов на 1 л.

Несмотря на отсутствие однозначных критериев для решения вопроса о содержании тяжелых металлов в гидротермальных растворах, из которых происходило отложение промышленных количеств рудных минералов, имеющиеся данные в совокупности дают основание сделать заключение, что они были не ниже десятых долей миллиграмма на 1 л. В условиях средних и низких температур концентрации в большинстве случаев находились на уровне $0,0n - 0,00n$ г/л, а иногда достигали десятых долей грамма на 1 л. Судя по данным, характеризующим растворимость сульфидов, охлаждение гидротермальных растворов должно было приводить к понижению концентраций рудных элементов в результате отложения сульфидов.

ПЕРЕНОС ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ
И ОБРАЗОВАНИЕ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

ФОРМЫ ПЕРЕНОСА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Решению этого вопроса длительное время препятствовало отсутствие надежных экспериментальных определений растворимости сульфидов [151]. В связи с этим неоднократно предпринимались попытки определить растворимость этих соединений расчетным путем. Первая из них принадлежит Ферхугену [295], который исходя из произведений растворимости вычислил концентрации металлов и сульфидной серы в растворе, равновесном с осадками сульфидов при различных температурах. Величины растворимости оказались ничтожно малыми, и некоторое время спустя Гаррелс [296] произвел вычисления с учетом некоторых комплексов тяжелых металлов, известных в то время, но получил примерно тот же результат.

После работ Ферхугена и Гаррелса, несомненно, имевших большое методическое значение и получивших широкую известность среди геологов своими результатами, разработка проблемы переноса тяжелых металлов гидротермальными растворами зашла в сущности в тупик, поскольку расчетные данные свидетельствовали о невозможности переноса в истинных растворах. Результаты этих работ послужили толчком к дальнейшему развитию гипотезы переноса металлов и серы в виде коллоидов [297, 298]. Однако исходя из этой гипотезы, в разное время подвергавшейся серьезной критике [87, 299], также не удалось объяснить многие геологические явления.

Принципиальное решение проблемы было получено в 1949 г., когда экспериментальным путем впервые было установлено резкое увеличение растворимости сульфида серебра в водных растворах, содержащих избыток серо-

водорода [159]. Было показано, что при этом происходит образование гидросульфидного комплекса серебра. Эта работа послужила стимулом к проведению новых экспериментальных определений растворимости различных сульфидов в подобных условиях; их результаты были подробно рассмотрены в гл. 4. Одновременно и в основном независимо от решения геологических задач во многих лабораториях происходило усиленное изучение химии комплексных соединений, в том числе и тяжелых металлов. С каждым годом результаты этих исследований все шире использовались геохимиками для своих целей.

В настоящее время не подлежит сомнению, что основная форма переноса тяжелых металлов гидротермальными растворами — комплексные соединения, образование которых обуславливает достаточно высокую растворимость сульфидов. Что же касается простых ионов металлов, то новейшие данные, полученные как путем термодинамических расчетов, так и с помощью потенциометрических измерений, в целом подтверждают основной вывод Ферхугена и Гаррелса о ничтожной их роли в процессах гидротермального рудообразования.

Состав комплексов, в виде которых рудные элементы могли переноситься гидротермальными растворами, рассматривается в многочисленных геохимических работах, опубликованных за последние 15—20 лет. В значительной их части излагаются представления, не подкрепленные в достаточной мере ни результатами экспериментов, которые были бы получены для повышенных температур, ни надежной экстраполяцией данных, имеющих для нормальных условий. Вместе с тем в последние годы были предприняты и серьезные попытки рассмотреть вопрос о значении различных комплексов в гидротермальном процессе на количественной основе. Следует однако, отметить, что роль тех или иных комплексов пока можно проследить лишь в области сравнительно невысоких температур, для которых имеются более или менее надежные экспериментальные и расчетные величины констант нестойкости.

В настоящее время существуют две основные точки зрения, касающиеся форм переноса тяжелых металлов. Согласно одной из них, настойчиво пропагандируемой Барнсом [168] и поддерживаемой некоторыми другими исследователями, основную роль в этом процессе играли

гидросульфидные комплексы. При этом Барнс опирается на полученные им и его сотрудниками результаты экспериментов по определению растворимости сульфидов в растворах с высокими концентрациями иона HS^- . На основании экспериментальных данных, свидетельствующих о понижении растворимости сульфидов в присутствии хлористого натрия в гидросульфидных растворах, а также результатов некоторых оценочных расчетов, Барнс и Чаманский делают вывод о несущественной роли хлоридных комплексов тяжелых металлов.

По мнению Барнса и Чаманского [168], растворимость сульфидов ниже 10 мг/л не представляет интереса для геологии. Считая, что перенос тяжелых металлов может быть обеспечен только растворимостью в десятки, сотни и, по-видимому, даже тысячи миллиграммов на 1 л , и придерживаясь мнения о преобладающей роли гидросульфидных комплексов, Барнс, тем самым, допускает существование в гидротермальных растворах невероятно высоких концентраций иона HS^- ($0, n - n \text{ M}$) и парциальных давлений H_2S ($n - 10 \text{ n атм}$).

Другие исследователи и, прежде всего, Хелгесон [24, 27] отводят ведущее место в процессах переноса хлоридным комплексам тяжелых металлов. При этом они опираются в основном на результаты термодинамических расчетов, указывающих на значительную растворимость сульфидов в хлоридных растворах. Последнее подтверждается также экспериментальными данными, полученными в последние годы.

В настоящее время известны приближенные значения констант нестойкости ряда хлоридных и гидросульфидных комплексов тяжелых металлов при температурах до 200°C (см. гл. 4), что позволяет количественно оценить возможные их концентрации (активности) в гидротермальных растворах. Такая оценка возможна также в отношении карбонатных комплексов свинца. Результаты подобных расчетов обычно представляют в графическом виде. Поскольку, однако, концентрация комплексов в растворе зависит, как правило, одновременно от нескольких переменных, наглядное изображение этих зависимостей вызывает затруднения. Испробовав несколько вариантов графического представления результатов вычислений, мы остановились на изображении концентраций (активностей) в виде изолиний в координатах $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{S}_2}$ и главным образом $\text{pH} - \lg C_{\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}}$.

Положение изолиний определяли с помощью элементарных выражений, которые вывели путем комбинации констант равновесия реакций. Например, для определения положения изолинии активности комплекса $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ в координатах $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{S}_2}$ использовали (после логарифмирования) соотношение

$$f_{\text{O}_2} = \frac{L_{\text{Ag}_2\text{S}}^{2/3} (K'_{\text{H}_2\text{S}})^2 K_{(3.15)} f_{\text{H}_2\text{O}}^2 f_{\text{S}_2}}{(\bar{K}_{\text{H}_2\text{S}}^r)^{2/3} k_{\text{H}_2\text{S}}^2 K_{(4.15)}^{4/3} K_{(4.16)}^{4/3} a_{\text{Ag}(\text{HS})_2}^{4/3} a_{\text{H}^+}^{4/3}}$$

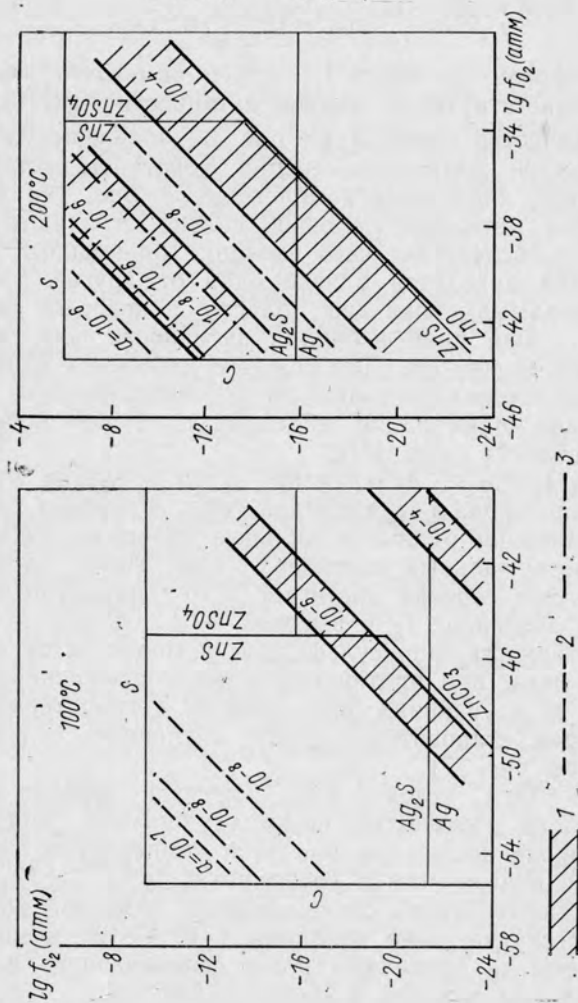
по которому, задаваясь f_{S_2} и рН, вычисляли величину f_{O_2} , соответствующую данной активности $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$.

В качестве примера на рис. 38 показаны изолинии активностей комплексов серебра. Константы нестойкости различных хлоридных комплексов серебра, так же как и других металлов, не очень сильно отличаются друг от друга, вследствие чего изолинии одинаковых их активностей находятся близко одна от другой. Поэтому на диаграммах показаны области, в которых расположена та или иная изолиния активности всех четырех комплексов серебра. Для каждого комплекса (или группы комплексов) показаны по две изолинии, что достаточно для иллюстрации тенденции изменения активности в зависимости от f_{O_2} и f_{S_2} .

Как видно на диаграммах, в тех пределах фугитивности кислорода и двухатомной серы, в которых стабильны важнейшие рудные и жильные минералы, активность в гидротермальных растворах при 200°C хлоридных комплексов серебра достигает $1 \cdot 10^{-4}$ при относительно низких значениях f_{S_2} и высоких f_{O_2} . С другой стороны, активность гидросульфидных комплексов превышает $1 \cdot 10^{-6}$ лишь при противоположных соотношениях f_{S_2} и f_{O_2} , т. е. в условиях, при которых в гидротермальных растворах становится высокой активность сульфидной серы (см. рис. 37).

При 100°C условия для переноса серебра в виде хлоридных комплексов резко ухудшаются. Гидросульфидные же комплексы при этой температуре, если судить по диаграммам в координатах $\lg f_{\text{O}_2} - \lg f_{\text{S}_2}$, вообще не могли играть сколько-нибудь заметной роли. Во всяком случае даже изолинии $1 \cdot 10^{-6}$ этих комплексов находятся за пределами поля, ограниченного линиями образования графита и элементарной серы.

Рис. 38. Изолинии активностей хлоридных и гидросульфидных комплексов серебра в координагах $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$:
 $1 - AgCl$; $2 - AgCl$; $3 - Ag(HS)_2^-$ (pH=6).
 pH=5; $a_{Cl^-} = 1.0$; $2 - AgHS$; $3 - Ag(HS)_2^-$ (pH=6).



Для положения изолиний активностей хлоридных и гидросульфидных комплексов других металлов характерны те же особенности, что и для изолиний активности комплексов серебра. Изолинии концентраций, положение которых было определено с учетом коэффициентов активности ионов, в той или иной степени оказываются смещенными по отношению к изолиниям активности, однако принципиальным образом картина не меняется.

Более полно результаты расчетов представлены на диаграммах в координатах $pH - \lg C_{H_2S(p-p)}$, на которые для большей наглядности нанесены изолинии концентраций, а не активностей комплексов. Положение изолиний определяли с помощью выражений, выведенных тем же путем, что и в предыдущем случае. Например, для определения положения изолиний концентраций комплекса $Pb(HS)_2^0$ использовали выражение* (принимая $y_{Pb(HS)_2} = 1$)

$$\lg C_{H_2S(p-p)} = \lg K''_{H_2S} - \lg K'_{H_2S} - \lg L_{PbS} + \lg K_{Pb(HS)_2} + \lg C_{Pb(HS)_2}, \quad (7.1)$$

полученное после логарифмирования и элементарных преобразований соотношения (4.29). Задавая концентрацией $Pb(HS)_2^0$, с помощью уравнения (7.1) вычисляли соответствующие значения $\lg C_{H_2S}$. Поскольку концентрация $Pb(HS)_2^0$ не зависит от концентрации водородных ионов, изолинии $C_{Pb(HS)_2}$ параллельны оси pH .

Для любого гидросульфидного комплекса двухвалентного металла можно написать выражение, аналогичное (7.1), но в общем виде

$$\lg C_{H_2S(p-p)} = \frac{1}{n-1} [\lg K''_{H_2S} - (n-1) \lg K'_{H_2S} - \lg L_{MeS} + \lg K_{Me(HS)_n}^{2-n} + \lg C_{Me(HS)_n}^{2-n} - (n-2) pH] + Y, \quad (7.2)$$

где n — число аддендов в комплексе; Y — член, учитывающий коэффициенты активности ионов (в логарифмической форме).

* В подобных случаях можно использовать непосредственно константу равновесия реакции образования комплекса из $MeS_{(тв)}$ и $H_2S_{(p-p)}$ [см. уравнение (4.11)]. При этом получается совсем простое выражение

$$\lg C_{H_2S(p-p)} = \lg C_{Me(HS)_2} - \lg K_{(4.11)}.$$

Для любого хлоридного комплекса двухвалентного металла [см. соотношение (4.30)] имеем:

$$\lg C_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})} = \lg L_{\text{MeS}} - \lg K'_{\text{H}_2\text{S}} - \lg K''_{\text{H}_2\text{S}} - \lg K_{\text{MeCl}_n^{2-n}} - \\ - \lg C_{\text{MeCl}_n^{2-n}} + n \lg C_{\text{Cl}^-} - 2\text{pH} + Y. \quad (7.3)$$

И, наконец, для любого карбонатного комплекса двухвалентного металла

$$\lg C_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})} = \lg L_{\text{MeS}} + n \lg K'_{\text{H}_2\text{CO}_3} + n \lg K''_{\text{H}_2\text{CO}_3} - \lg K'_{\text{H}_2\text{S}} - \\ - \lg K''_{\text{H}_2\text{S}} - n \lg k_{\text{CO}_2} - \lg K_{\text{Me}(\text{CO}_3)_n^{2-2n}} - \lg C_{\text{Me}(\text{CO}_3)_n^{2-2n}} + \\ + n \lg f_{\text{CO}_2} + (2n - 2)\text{pH} + Y. \quad (7.4)$$

В последних двух случаях для вычисления $C_{\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})}$ необходимо задаться не только концентрацией комплекса и величиной pH раствора, но и концентрацией ионов хлора или фугитивностью углекислого газа. Очевидно, что для карбонатных комплексов можно написать уравнения, в которых вместо f_{CO_2} будут участвовать $C_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{p-p})}$, или $C_{\text{HCO}_3^-}$, или, наконец, $C_{\text{CO}_3^{2-}}$.

Уравнения, аналогичные (7.2) и (7.3), были выведены также для хлоридных и гидросульфидных комплексов одновалентных металлов. Поскольку в расчетах изолиний концентраций использовали термодинамические константы равновесия реакций, правая часть всех уравнений содержит член Y , учитывающий коэффициенты активности ионов при данных температуре и ионной силе раствора. Величина этого члена зависит от типа комплекса, от числа аддендов в нем, а также от валентности металла. Принимая, что в одних и тех же условиях коэффициенты активности ионов, несущих одинаковые заряды, равны между собой, для хлоридных, например, комплексов двухвалентных металлов состава MeCl_2^0 и MeCl_3^- имеем $Y = 4 \lg y_1$, а для комплексов состава MeCl_4^{2-} $Y = 6 \lg y_1 - \lg y_2$. Эти и другие подобные выражения нетрудно получить, написав сначала уравнения (7.2) — (7.4) (без члена Y) для конкретных комплексов с участием активностей, а затем заменив последние концентрациями с учетом соотношения (1.38). В настоящих расчетах коэффициенты активности вычисляли по уравнению (1.40), принимая $a = 4,5 \text{ \AA}$ (см.

гл. 1). Коэффициенты активности незаряженных комплексов металлов, а также $H_2S_{(p-p)}$ принимали равными единице.

В центральной части каждой из диаграмм (рис. 39—42) выделена область значений рН и C_{H_2S} , наиболее

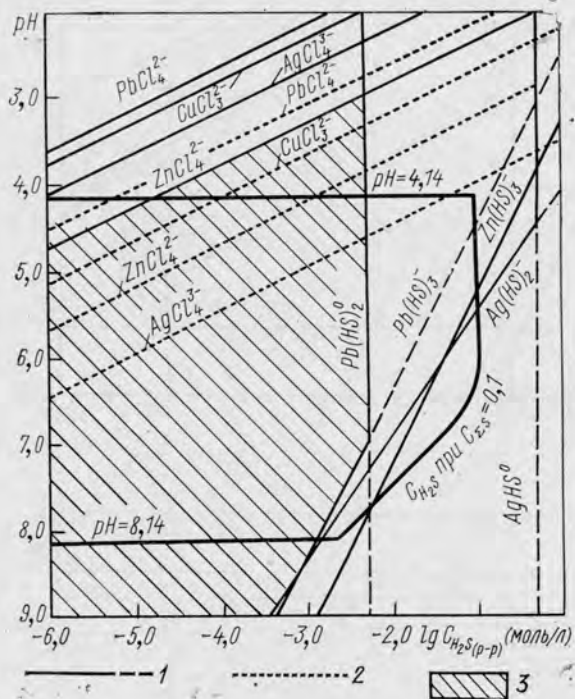


Рис. 39. Изолинии концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М комплексов тяжелых металлов в координатах рН — $\lg C_{H_2S}$ при $100^\circ C$:

1 — $C_{Cl^-} = 1,0$ М, $\mu = 1,0$; 2 — $C_{Cl^-} = 3,0$ М, $\mu = 3,0$; 3 — область значений рН и C_{H_2S} , в которой концентрация любого из комплексов при $C_{Cl^-} = 1,0$ меньше $1 \cdot 10^{-6}$ М.

характерных для гидротермальных растворов. Горизонтальные жирные линии соответствуют величинам рН, отличающимся на 2 единицы в ту или другую сторону от рН нейтральной точки (см. табл. 2) при данной температуре. Вертикальные линии, ограничивающие справа рассматриваемые области, соответствуют концен-

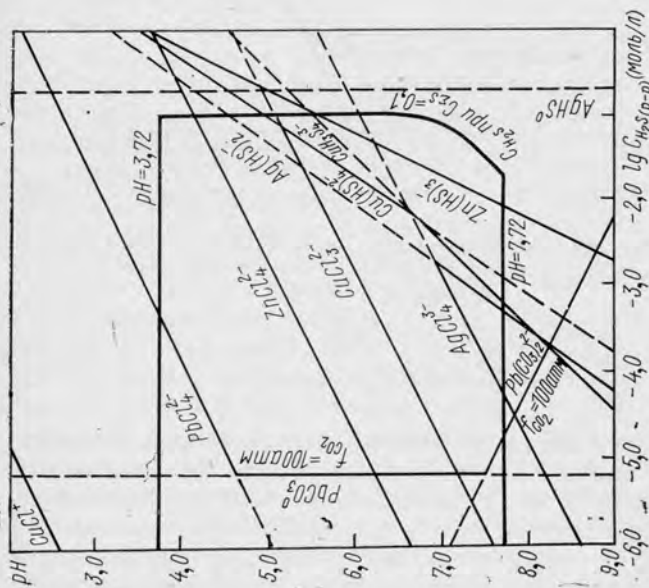


Рис. 40. Изолинии концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М комплексов металлов при 200°C ($C_{Cl^-} = 1,0$ М, $\mu = 1,0$).

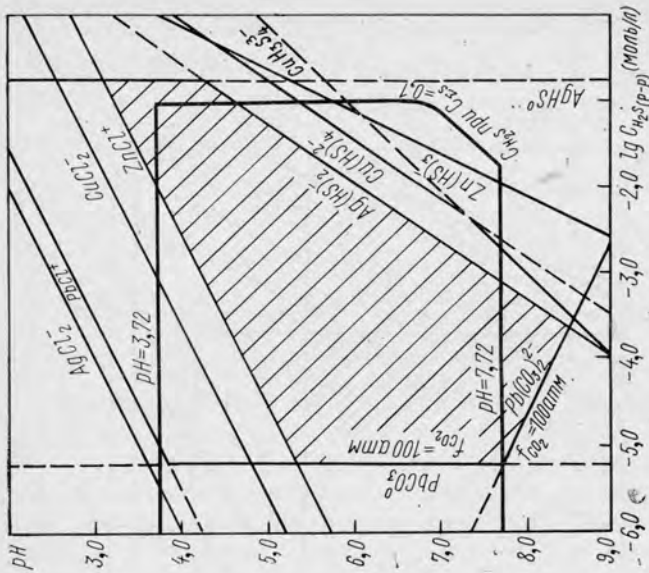


Рис. 41. Изолинии концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М комплексов металлов при 200°C ($C_{Cl^-} = 0,1$ М, $\mu = 0,1$). Загтрихована область, в которой концентрация любого комплекса меньше $1 \cdot 10^{-6}$ М.

трации $H_2S_{(p-p)}$, равной $0,1 M$, в той области pH , в которой недиссоциированная сероводородная кислота преобладает над другими формами сульфидной серы. При $pH < 6,5$ ($100^\circ C$) и $< 7,0$ ($200^\circ C$) указанные вертикальные линии переходят в наклонные линии ЮЗ направле-

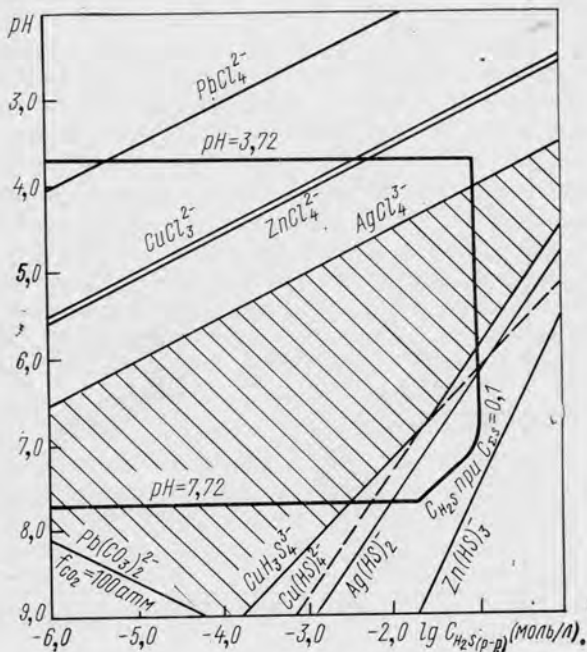


Рис. 42. Изолинии концентрации $1 \cdot 10^{-4} M$ комплексов металлов при $200^\circ C$ ($C_{Cl^-} = 1,0$, $\mu = 1,0$). Заштрихована область, в которой концентрация любого комплекса меньше $1 \cdot 10^{-4} M$.

ния, которые показывают концентрацию $H_2S_{(p-p)}$ при данных pH и $C_{S_{сульфидн}} = 0,1 M$. Основной вклад в $C_{S_{сульфидн}}$ при этих pH вносят ионы HS^- .

На рис. 39—41 показаны изолинии концентрации $1 \cdot 10^{-6} M$, т. е. минимальной принятой концентрации, при которой еще можно допустить с некоторыми натяжками перенос рудных элементов природными растворами. Направление, в котором меняется концентрация комплексов в зависимости от pH и C_{H_2S} , показано на рис. 43. Рис. 40 и 42 иллюстрируют положение изолиний раз-

личных концентраций одних и тех же комплексов в одинаковых условиях, рис. 39 и 40 — влияние температуры, а рис. 39, 40 и 41 — влияние концентрации ионов хлора и ионной силы раствора.

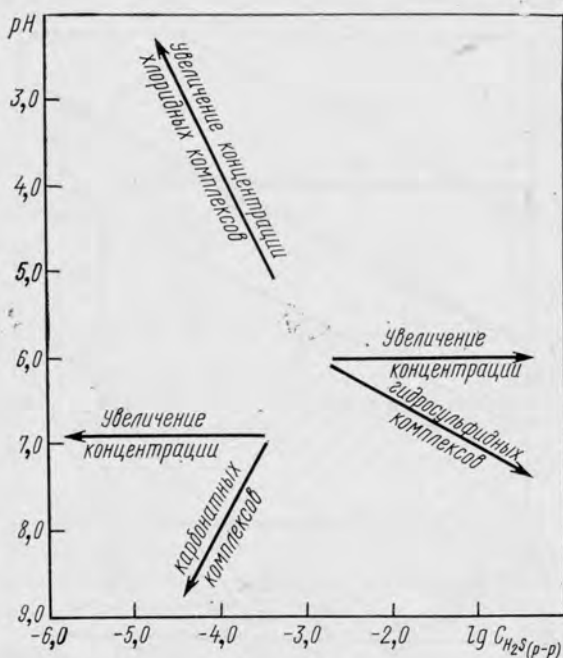


Рис. 43. Характер изменения концентрации различных комплексов тяжелых металлов в зависимости от pH и C_{H_2S} .

На все диаграммы нанесены изолинии концентрации только того хлоридного комплекса какого-либо металла, который при данной температуре и концентрации Cl^- вносит основной вклад (относительно других хлоридных комплексов того же металла) в общую концентрацию металла в растворе, т. е. фактически определяет растворимость сульфида. В некоторых случаях заметную роль играют и второстепенные комплексы, однако различия между растворимостью и концентрацией основного комплекса всегда настолько невелики, что ими можно пренебречь, по крайней мере, при рассмотрении общих

закономерностей. С другой стороны, сплошными прямыми показаны изолинии того комплекса данного металла, который при соответствующих рН и C_{H_2S} является преобладающим относительно любого другого учтенного на диаграмме комплекса того же металла.

Еще несколько замечаний перед рассмотрением диаграмм. Было принято, что ионный состав гипотетических гидротермальных растворов, для которых выполнены расчеты, определяется присутствием в них анионов хлора и катионов щелочных металлов. Ионная сила таких растворов численно равна концентрации Cl^- . При расчете концентраций комплексов $AgCl_4^{3-}$ и $CuH_3S_4^{3-}$ учитывались коэффициенты активности трехвалентных ионов, найденные по уравнению (1.40). Однако возможность применения этого уравнения в подобных случаях не проверялась. Это же относится и к определению коэффициентов активности одно- и двухвалентных ионов в растворах с ионной силой, равной 3,0. Следует также отметить, что изолинии $Pb(HS)_2^0$ и $Pb(HS)_3^-$ на рис. 39 относятся не к $100^\circ C$, а к $90^\circ C$ (см. табл. 21). Изолинии $AgHS^0$, $PbCO_3$, а также хлоридных комплексов двухвалентной меди, несмотря на то что константы их нестойкости известны, показаны не на всех диаграммах. Отсутствие изолинии того или иного из указанных комплексов означает, что эта изолиния находится за пределами диаграммы, т. е. концентрация комплекса в рассматриваемой области значений рН и C_{H_2S} слишком мала.

Переходя к обсуждению полученных результатов, прежде всего подчеркнем, что для каждого вида комплексов тяжелых металлов: хлоридных, гидросульфидных и карбонатных, существует определенная область значений рН и C_{H_2S} , в которой эти комплексы могут присутствовать в достаточных для переноса концентрациях. В некоторых случаях области, в которых преобладают комплексы того или иного вида, в значительной своей части перекрывают друг друга (см. рис. 39 и 40). Однако существуют разнообразные сочетания физико-химических параметров, при которых области рН и C_{H_2S} , благоприятные для переноса металлов в форме тех или иных комплексов, не перекрываются (см. рис. 41 и 42). При этом имеется более или менее обширная область значений рН и концентраций сульфидной серы

(заштрихована на диаграммах: см. рис. 39 и 41), при которых ни один из видов комплексов не может обеспечить достаточную для переноса гидротермальными растворами концентрацию тяжелых металлов, поскольку последняя остается ниже $1 \cdot 10^{-6}$ М. Размеры и положение этой области, зависящие от температуры и концентрации в растворах ионов хлора и углекислоты, а также в меньшей степени от ионной силы раствора, могут заметно различаться для разных металлов. Очень любопытно то обстоятельство, что во многих случаях в значительной части области значений рН и C_{H_2S} , которые можно считать наиболее характерными для природной гидротермальной обстановки, гидротермальные растворы были непродуктивными в отношении тяжелых металлов.

Для переноса металлов гидротермальными растворами в виде хлоридных комплексов в общем благоприятна кислая или слабокислая среда и малые концентрации сероводорода. При 200°C и $C_{Cl^-} = 1,0$ имеются значительные интервалы рН и C_{H_2S} , вполне реальные для природной обстановки, в которых концентрация преобладающих хлоридных комплексов достигает 1×10^{-4} М и даже более высоких значений (см. рис. 40 и 42). Возможность переноса большинства рудных элементов природными гидротермальными растворами в этих условиях сомнений не вызывает. Последнее, впрочем, не относится к хлоридным комплексам двухвалентной меди, концентрация которых становится заметной лишь в сильноокислых растворах. Следует также отметить, что для переноса тяжелых металлов в виде хлоридных комплексов при 200°C не должна быть очень низкой концентрация в растворах ионов хлора. С понижением C_{Cl^-} условия для переноса ухудшаются (см. рис. 41); при этом в растворе становятся преобладающими положительно заряженные или нейтральные комплексы с малым числом аддендов.

Существенно иная картина наблюдается при 100°C (см. рис. 39). При $C_{Cl^-} = 1,0$ М даже изолинии концентрации $1 \cdot 10^{-6}$ М находятся за пределами области значений рН и C_{H_2S} , наиболее характерных для природных гидротермальных растворов. Концентрация же 1×10^{-4} М хлоридных комплексов свинца и цинка возможна лишь при рН $< 3,5 - 4,0$, а комплексов одновалентных металлов — при рН < 2 . С повышением концен-

трации ионов хлора до 3,0 М условия для переноса несколько улучшаются.

На тех диаграммах, на которые нанесены изолинии концентрации комплексов $1 \cdot 10^{-6}$ М, общая концентрация сульфидной серы в растворе, равная C_{H_2S} при $pH < 6,5-7,0$ и C_{HS^-} при более высоких pH , по всей площади диаграмм выше концентрации того или иного металла, показанной изолинией. Вместе с тем диаграмма с изолиниями $1 \cdot 10^{-4}$ М (см. рис. 42) иллюстрирует более широкую область соотношений $C_{Me}/C_{\Sigma S_{\text{сульфиды}}}$, которые могут быть как больше, так и меньше единицы. Область pH , в которой гидротермальные растворы при концентрации в них отдельных хлоридных и карбонатных комплексов $1 \cdot 10^{-4}$ М, характеризуются недостатком серы по отношению к тому или иному металлу, находится в левой части диаграммы. Если говорить о каждом комплексе в отдельности, то граница этой области соответствует $C_{\Sigma S_{\text{сульфиды}}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М (для двухвалентных металлов). В тех случаях, когда концентрации главного и второстепенных комплексов данного металла соизмеримы, эта граница немного смещается влево. Поскольку, как это уже отмечалось, концентрация главного комплекса может лишь незначительно отличаться от общей концентрации металла, изолиния комплекса в пределах указанной области характеризует отношение $C_{Me}/C_{\Sigma S_{\text{сульфиды}}}$ при данном pH при недостатке сульфидной серы, а правее этой области — то же отношение при ее избытке.

Перенос тяжелых металлов в виде гидросульфидных комплексов наиболее вероятен в растворах, характеризующихся нейтральной — щелочной реакцией и относительно высокими концентрациями $\Sigma S_{\text{сульфиды}}$. При этом для удержания на постоянном уровне концентрации того или иного комплекса с понижением pH требуются все более высокие концентрации сероводорода. Влияние других компонентов на концентрацию гидросульфидных комплексов сказывается незначительно и проявляется лишь постольку, поскольку меняется ионная сила раствора. Зависимость от температуры также выражена заметно слабее, чем для хлоридных комплексов, хотя, как и в последнем случае, условия для переноса в виде гидросульфидных комплексов с понижением температуры ухудшаются. В целом в природных условиях эта

форма переноса тяжелых металлов могла иметь значение в относительно узких пределах рН и C_{H_2S} при низких отношениях $C_{Me}/C_{S_{сульфиды}}$.

Концентрация карбонатных комплексов при данной температуре зависит от концентраций CO_2 и H_2S , рН раствора и в небольшой степени от его ионной силы. Имеющиеся данные касаются только комплексов свинца и свидетельствуют о том, что присутствие их в растворе в достаточных концентрациях возможно лишь при низких концентрациях H_2S и высокой фугитивности CO_2 . Существование незаряженного комплекса $PbCO_3^0$ возможно в широком диапазоне рН, тогда как для образования $Pb(CO_3)_2^{2-}$ благоприятна лишь сильнощелочная среда. В целом широкое участие карбонатных комплексов свинца в процессах рудообразования представляется маловероятным. Отсутствие соответствующих констант нестойкости не позволяет сделать достаточно обоснованное заключение в отношении карбонатных комплексов других тяжелых металлов. Тем не менее можно предполагать, что положение изолиний концентраций карбонатных комплексов свинца более или менее приближенно характеризует область рН и C_{H_2S} , благоприятную для образования подобных комплексов других рудных элементов.

Выводы относительно роли различных комплексов тяжелых металлов в гидротермальном процессе, которые можно сделать на основании диаграмм в координатах рН — $lg C_{H_2S}$ и $lg f_{O_2}$ — $lg f_{S_2}$, хорошо согласуются.

В заключение отметим, что константы нестойкости фторидных комплексов при температурах выше $100^\circ C$, по-видимому, не определялись. При нормальных условиях эти комплексы по своей прочности близки к хлоридным, так как константы нестойкости тех и других различаются не очень существенно [300]. Поскольку концентрации ионов фтора в гидротермальных растворах были гораздо ниже, чем хлора, можно предполагать, что в большинстве случаев фторидные комплексы не играли существенной роли в процессах рудообразования. Что касается гидроксокомплексов, гидрокарбонатных, смешанных хлор-карбонатных и некоторых других видов комплексов тяжелых металлов, то сведения, на которые можно было бы опереться при оценке возможного их значения, отсутствуют.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время данные позволяют сделать заключение, что важнейшей формой переноса тяжелых металлов гидротермальными растворами были хлоридные комплексы. При этом растворы должны были иметь кислую до нейтральной реакцию и значительные концентрации ионов хлора. Отношение $C_{Me}/C_{\Sigma S_{\text{сульфиды}}}$ могло колебаться в широких пределах, однако повышение этого отношения создавало условия, все более благоприятные для переноса. Точно так же условия для переноса металлов в виде хлоридных комплексов были тем лучше, чем выше была температура. Правда, количественная оценка влияния температуры сейчас возможна только в интервале 100—200°С, однако опубликованные сведения по растворимости сульфидов свидетельствуют о том, что указанная тенденция должна сохраняться по крайней мере до 300—350°С.

Перенос рудных элементов в виде гидросульфидных комплексов был наиболее вероятен в щелочной (до нейтральной) среде, при сравнительно высоких концентрациях сульфидной серы и низких отношениях $C_{Me}/C_{\Sigma S_{\text{сульфиды}}}$. С понижением температуры от 200 до 100°С условия для существования этих комплексов также становятся менее благоприятными.

Для переноса в форме карбонатных комплексов наиболее благоприятны щелочная (до нейтральной) среда, высокая фугитивность CO_2 и низкая концентрация сульфидной серы. Имеющиеся данные пока не позволяют говорить о существенной роли этих комплексов в процессах рудообразования. Последнее относится и к фторидным комплексам тяжелых металлов.

Результаты термодинамических расчетов указывают на существование обширной области условий, вполне реальных для природной обстановки, при которых гидротермальными растворами не были продуктивными в отношении тяжелых металлов, концентрация которых при этом составляла менее $1 \cdot 10^{-6}$ М.

Для дальнейшей разработки вопроса о формах и условиях переноса тяжелых металлов гидротермальными растворами необходимы, с одной стороны, новые весьма многочисленные определения констант нестойкости комплексов в широких температурных интервалах, а с другой, углубленные исследования природных объектов,

прежде всего растворов включений, с целью уточнения пределов рН и концентраций сульфидной серы в природных гидротермальных системах.

ПРИЧИНЫ ОСАЖДЕНИЯ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

На рис. 43 были показаны направления, изменение в которых рН и S_{H_2S} должно приводить к увеличению концентрации различных видов комплексов тяжелых металлов. Очевидно, что при изменении указанных параметров в противоположных направлениях будет происходить осаждение металлов из раствора с образованием сульфидов. При этом количество металла, выпавшего в осадок при изменении рН и (или) S_{H_2S} на одну и ту же величину, будет существенно зависеть от исходной концентрации металла в растворе и соответствующих значений рН и S_{H_2S} , при которых началось осаждение. В этом нетрудно убедиться, вернувшись к уравнениям (7.2) — (7.4) и решив их относительно $\lg C_{Me}$. Например, концентрация любого хлоридного комплекса двухвалентного металла меняется на 2 порядка при изменении рН на единицу (при постоянных S_{H_2S} и C_{Cl^-}), вследствие чего количество металла, выпавшего при увеличении рН на 0,5 из раствора с начальной его концентрацией 1×10^{-4} М, будет примерно на порядок выше того количества, которое выпадет при $C_{Me}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ М. Если обратиться к диаграммам, показанным на рис. 39, 41 и 42, то можно сказать, что чем дальше мы находимся от заштрихованных областей, тем в большей степени изменение рН и S_{H_2S} будет влиять на количество металла, выпадающего в осадок. С приближением к этим областям количество осадка должно прогрессивно уменьшаться.

Рассмотрим влияние отдельных физико-химических параметров на осаждение сульфидов.

При условии, что в процессе движения рудоносных гидротермальных растворов происходило их охлаждение, понижение температуры должно было являться важнейшей причиной рудоотложения. При 200°С существуют обширные области рН и S_{H_2S} , благоприятные как для переноса металлов, так и для их осаждения. Растворимость сульфидов возрастает с повышением температуры, вследствие чего ее понижение до 200°С от более

высоких температур должно было приводить к осаждению рудных элементов. Однако особенно резко влияние температуры сказывается, по-видимому, в интервале 200—100°С. Как видно из рис. 39, при температуре 100°С присутствие в гидротермальных растворах, характеризующихся слабокислой — слабощелочной реакцией и не очень высокими концентрациями Cl^- и $\Sigma \text{S}_{\text{сульфиды}}$ основных тяжелых металлов в заметных концентрациях невозможно. Таким образом, понижение температуры до 100°С должно было приводить к практически полному осаждению металлов из гидротермальных растворов указанного состава.

Данных, которые позволили бы количественно оценить влияние давления, в настоящее время недостаточно. Однако имеющиеся сведения, касающиеся зависимости от давления констант равновесия ионных реакций, а также растворимости труднорастворимых веществ в воде и водных растворах, свидетельствуют о том, что эта зависимость в области сравнительно невысоких температур и давлений невелика. Однако при температурах, приближающихся к критической температуре воды, и тем более в надкритических условиях, когда плотность водных растворов становится существенно зависящей от давления, влияние этого параметра на процессы рудообразования может быть очень эффективным. С другой стороны, результаты новейших исследований указывают на то, что давление в природных гидротермальных системах может значительно превышать гидростатическое и литостатическое давление, достигая нескольких тысяч атмосфер [301]. В таких условиях изменение давления даже при относительно низких температурах могло оказывать существенное влияние на концентрацию металлов в гидротермальных растворах.

Судя по имеющимся данным, падение общего давления должно было приводить к осаждению рудных минералов. Помимо непосредственного влияния давления на рудоотложение, значительный эффект на процессы переноса и осаждения тяжелых металлов могло оказывать вскипание гидротермальных растворов в результате резкого падения давления, приводящее к отделению паровой фазы и повышению концентрации нелетучих соединений в растворе.

Величина рН растворов, как это следует из рис. 39—42, была важнейшим фактором, влияющим на процессы

осаждения металлов. При этом влияние изменения рН в случаях, когда тяжелые металлы находятся в растворах в виде тех или иных комплексов, оказывается различным или даже противоположным (см. рис. 43). Осаждение сульфидов из хлоридных растворов должно происходить при прочих равных условиях при повышении рН. Поэтому очень вероятно, что одной из важнейших причин рудоотложения было увеличение рН гидротермальных растворов, первоначально имевших кислую или слабокислую реакцию, в результате их нейтрализации минералами вмещающих пород. Вместе с тем в тех случаях, когда тяжелые металлы были связаны в гидросульфидные или карбонатные комплексы, для выпадения их в осадок в виде сульфидов рН должен был изменяться в сторону понижения.

Концентрация любого комплекса в растворе существенно зависит от общей концентрации сульфидной серы, которая, в свою очередь, непосредственно связана с величинами $f_{O_2}(Eh)$ и f_{S_2} . Направление изменений $C_{\Sigma S_{\text{сульфиды}}}$, которые должны вызывать осаждение сульфидов, иллюстрируется приведенными выше диаграммами.

На содержание металлов в карбонатных растворах, безусловно, сильно влияла общая концентрация углекислоты или парциальное давление (фугитивность) CO_2 , падение которого должно было приводить к осаждению рудных элементов. Однако фактическая зависимость от p_{CO_2} , вероятно, является более сложной. Изменение парциального давления углекислого газа может вызывать изменение рН раствора (см. гл. 2), причем не исключено, что влияние последнего на концентрацию карбонатного комплекса будет перекрывать непосредственное влияние самого парциального давления газа. При этом следует учитывать, что с падением давления, которое само по себе вызывает понижение концентрации комплекса, величина рН раствора должна возрасти, что оказывает противоположный эффект и приводит к увеличению концентрации комплекса.

При переносе тяжелых металлов в виде хлоридных комплексов единственным компонентом гидротермального раствора (помимо H_2S), изменение концентрации которого может вызывать осаждение сульфидов, являются водородные ионы. В противоположность анионам CO_3^{2-}

и S^{2-} ионы Cl^- не входят в состав минералов, образование которых, следовательно, не приводит к изменению в гидротермальных растворах концентрации Cl^- . Поскольку последняя не зависит также от присутствия и парциального давления каких-либо газов в газовой фазе, можно предполагать, что концентрация ионов хлора должна была сохраняться на более или менее постоянном уровне по мере движения гидротермального раствора. Поэтому трудно ожидать, чтобы осаждение сульфидов из хлоридных растворов, содержащих хлоридные комплексы тяжелых металлов, могло происходить в результате изменения C_{Cl^-} .

В целом рассмотренный материал позволяет сделать заключение, что осаждение сульфидов тяжелых металлов при формировании гидротермальных месторождений могло вызываться охлаждением растворов и изменением величины их рН. Падение давления и изменение концентраций сульфидной серы и углекислоты также могли быть причинами осаждения рудных компонентов.

ПЕРЕНОС И ОТЛОЖЕНИЕ УРАНА
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

ТЕМПЕРАТУРА И ДАВЛЕНИЕ

В последние годы опубликованы результаты термометрического изучения газовой-жидких включений в минералах из ряда эндогенных урановых месторождений. А. И. Тугаринов и В. Б. Наумов [305], которым принадлежит наиболее обстоятельное исследование подобного рода, пришли к заключению, что формирование гидротермальных урановых месторождений могло происходить в широком температурном интервале, по крайней мере от 350 до 50°С. При температурах выше 250°С урановая минерализация представлена уранинитом или браннеритом. Результаты изучения включений в минералах одного из месторождений титано-урановой формации, основной урановый минерал в котором представлен браннеритом, позволили авторам принять температуру рудного процесса равной 250—310°С. Близкими величинами (230—350°С) оцениваются температуры образования щелочно-карбонатных метасоматитов с вкрапленностью уранинита.

На основании комплекса геолого-минералогических данных типичные жильные месторождения, главный урановый минерал в которых представлен настураном, длительное время относили к мезотермальному типу [306, 307]. Определение температур гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений в рудных и жильных минералах некоторых месторождений, в частности молибдено-урановой и карбонатно-урановой формаций, привело А. И. Тугаринова и В. Б. Наумова к выводу, что температуры, соответствующие рудным стадиям минералообразования, не превышали 200—220°С, в некоторых случаях опускаясь до 100°С и даже ниже. По данным Е. И. Котова и др. [308, 309], которые использовали метод декрепитации, формирование место-

рождений уран-молибденовой формации происходило в интервале температур примерно от 300 до 100°С. Температура отложения настурана оценивается приблизительно в 200°С. Близкие температуры ($190 \pm 10^\circ\text{C}$) получили с помощью того же метода И. В. Мельников и др. для кварцевых жил с настураном [310].

Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют об отложении настурана в условиях средних и низких температур. Следует, впрочем, отметить, что результаты термометрических исследований пока очень немногочисленны, и, по-видимому, не отличаются большой точностью. К сожалению, в настоящее время отсутствуют надежные критерии оценки температур образования первичных минералов урана, основанные на применении каких-либо других методов.

В лабораторных условиях настуран был синтезирован путем осаждения из водных растворов при температурах от комнатной до 300°С, уранинит — в интервале 100—360°С, коффинит — при 200—300°С [212, 311]. Это, конечно, не исключает возможности образования перечисленных минералов за пределами указанных температур, но экспериментальными данными последнее пока не подтверждено. Результаты многочисленных экспериментов не позволяют достаточно обоснованных выводов о предпочтительном образовании настурана или уранинита в каких-либо определенных температурных интервалах. В целом данные по синтезу минералов урана не противоречат приведенным выше результатам исследования газовой-жидких включений.

О давлениях, при которых происходило образование гидротермальных урановых месторождений, в какой-то мере позволяют судить данные, характеризующие глубину их формирования. Последняя определяет внешнее давление, которое обычно принимают равным нижнему пределу давления в природных гидротермальных системах. В результате геологического изучения ряда гидротермальных урановых месторождений установлено, что их формирование происходило в интервале глубин 500—2000 м от дневной поверхности, существовавшей в период рудоотложения [312—314]. Если принять удельный вес гидротермальных растворов равным единице, гидростатическое давление, создаваемое весом столба растворов и соответствующее этим глубинам, колебалось от 50 до 200 атм. Литостатическое давление, определяемое

нагрузкой вышележащих пород, изменялось соответственно от 125 до 500 *атм* (при среднем объемном весе пород 2,5). Однако, судя по результатам термобарометрических исследований включений, давление при гидротермальном минералообразовании могло быть существенно выше и достигать 1500—2000 *атм* [301]. Согласно оценке, основанной на результатах изучения газожидких включений в минералах одного из гидротермальных жильных месторождений урана, в процессе его формирования давления составляли 480—500 *атм* [305].

СОСТАВ РАСТВОРОВ

Прежде всего остановимся на вопросе о фугитивностях кислорода и двухатомной серы, при которых происходило образование настурана и сопутствующих ему минералов. При формировании урановой минерализации фугитивность кислорода могла иметь большое значение, так как определяла валентность урана как в растворе, так и в твердых фазах.

Имеющиеся в литературе термодинамические данные (см. [90]) позволяют определить фугитивности кислорода, соответствующие границам полей стабильности различных окислов урана, состав которых находится в пределах UO_2-UO_3 . Результаты расчетов показывают, что граница между полем стехиометрической двуокиси урана и полем U_4O_9 соответствует $f_{O_2} = 10^{-40,8}$ *атм* при 100°С и $f_{O_2} = 10^{-30,6}$ *атм* при 200°С. Граница между полями U_4O_9 и U_3O_8 проходит при еще более высоких значениях f_{O_2} . Таким образом, образование стехиометрической двуокиси урана возможно в широкой области f_{O_2} , охватывающей поля стабильности не только важнейших рудных и жильных минералов, но и соединений, не встречающихся в первичных рудах, таких, как сульфаты и карбонаты свинца и цинка. Поэтому природные окислы урана не могут служить индикаторами фугитивности кислорода в процессах рудообразования. Что же касается коффинита, то термодинамические данные, необходимые для определения границ его поля стабильности, отсутствуют.

Для оценки пределов, в которых находилась фугитивность кислорода и двухатомной серы при формировании урановых месторождений, можно использовать некоторые обычные рудные и жильные минералы. К их

числу относятся прежде всего кальцит и сульфиды тяжелых металлов. Эти минералы широко распространены на гидротермальных месторождениях урана. Последние, по классификации В. И. Смирнова [315], относятся к карбонатному и сульфидному подклассам класса плутоногенных месторождений. Г. А. Тананаева [316] разделяет все ассоциации с настураном на две большие группы: карбонатные ассоциации, и флюоритовые ассоциации, которые встречаются реже. В первой группе выделяются, в частности, ассоциации настурана с сульфидами и кальцитом.

Очень тесная ассоциация настурана с кальцитом действительно характерна для многих месторождений, причем в ряде случаев доказано одновременное и совместное образование этих минералов [317, 318]. Вместе с тем ангидрит в урановых месторождениях или отсутствует вообще, или выделяется значительно позже первичных минералов урана [319, 320]. В связи с этим значительный интерес представляют данные, свидетельствующие об образовании на месторождении уран-молибденовой формации раннего ангидрита, впоследствии замещенного кальцитом, который в настоящее время и находится в рудных телах вместе с настураном [321].

Что касается сульфидов, то наиболее широко распространенные из них — пирит, галенит, сфалерит — на ряде месторождений находятся в тесном парагенезисе с настураном, хотя, как правило, в небольших количествах. Известны многочисленные случаи совместного и одновременного отложения настурана и сульфидов [320, 322—324], а также переотложения сульфидов совместно с настураном в результате воздействия урансодержащих растворов на ранее образовавшиеся сульфидные жилы [325]. На месторождениях уран-молибденовой формации настуран тесно ассоциируется с молибденитом и, по-видимому, нередко одновременно с ним образуется.

Одновременное осаждение кальцита и сульфидов, с одной стороны, и настурана и коффинита, с другой, определяет пределы f_{O_2} и f_{S_2} , при которых происходил этот процесс. Очевидно, что эти пределы не отличаются существенным образом от принятых для гидротермальных условий в предшествующей главе.

Известно всего несколько работ, в которых приводятся данные, так или иначе характеризующие состав растворов во включениях в настуране или одновремен-

ных и тесно ассоциирующихся с ним минералах. С. И. Щукин [326] опубликовал результаты анализа водных вытяжек из трех образцов кальцита и одного настурана, которые были отобраны на месторождениях настуран-карбонатной формации. Единственный бесспорный вывод, который можно сделать на основании этой работы, заключается в том, что в растворах, отлагавших настуран, ионы HCO_3^- преобладали над ионами Cl^- .

Г. Б. Наумов и О. Ф. Миронова [266] определили содержания углекислоты во включениях в минералах из кварц-настуран-кальцитовых жил. По данным этих исследователей, максимальное содержание CO_2 , достигающее 3 М, характерно для раннего дорудного кварца. Во включениях в настуране оно понижается до 0,3—0,6, а в позднем кальците — до 0,1 М. В другой работе [267] указывается, что содержание CO_2 в настуранах колебалось в пределах 0,1—1,3 М. На основании результатов изучения включений был сделан вывод о высокой концентрации углекислоты во время образования халцедоновых жил с настураном в месторождениях района Лимузен (Франция) [327].

Наиболее полное исследование растворов включений принадлежит В. Л. Барсукову, Т. М. Сушевой и Б. И. Малышеву [321], которые приводят результаты анализов водных вытяжек из настурана и кальцита, отобранных на месторождении уран-молибденовой формации. Содержание CO_2 в рудном кальците, по данным пяти анализов, находится в пределах 0,2—0,4 М, а в настуране (два анализа) — 0,3—1,2 М. Во включениях в кальците* сульфат-ион резко преобладает над ионом хлора, во включениях в настуране эти ионы находятся, по-видимому, в соизмеримых концентрациях. Величина рН растворов, вычисленная по карбонатному равновесию, находится в пределах 3,9—6,7. Для растворов включений характерна невысокая общая минерализация (0,8—4,1 вес.%) и следующее соотношение катионов: $\text{Ca}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$.

Следует, наконец, отметить, что в некоторых газово-жидких включениях в кальците из урановых месторождений района оз. Биверлодж (Канада) были обнаружены кристаллы NaCl [328]. Согласно приближенной

* Авторы приводят данные, свидетельствующие об образовании кальцита путем замещения раннего ангидрита.

оценке концентрация хлористого натрия в гидротермальных растворах составляла около 30 вес.%. Предполагается, что кальцит, содержащий указанные включения, образовался после позднего настурана.

Этим фактически исчерпываются сведения о составе растворов, при участии которых происходило формирование гидротермальных месторождений урана. Как следует из приведенного краткого обзора, эти сведения пока остаются очень неполными и отрывочными. Повидимому, урансодержащие растворы, как правило, были обогащены углекислотой, определение которой во включениях в большинстве случаев не сопровождалось, однако, определениями концентраций других компонентов, в частности, ионов хлора и щелочных металлов. Вместе с тем отсутствие каких-либо указаний на специфику урансодержащих растворов (в отношении нерудных компонентов) дает основания судить об их составе по данным, полученным для месторождений основных тяжелых металлов и рассмотренным в гл. 7.

ФОРМЫ ПЕРЕНОСА УРАНА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ

Некоторое время назад предметом обсуждения был вопрос о валентности урана в гидротермальных растворах. Несмотря на то, что в состав первичных минералов уран входит преимущественно в четырехвалентном состоянии, еще в 1946 г. В. Г. Мелковым была высказана точка зрения о переносе урана гидротермальными растворами от источника до места отложения в шестивалентной форме. Уже в то время было известно, что на ряде месторождений существует литологический контроль оруденения породами, обогащенными двухвалентным железом, сульфидной серой, органическим веществом. Были установлены многочисленные факты приуроченности выделений настурана в рудных жилах к ранним сульфидам. Наконец, вблизи рудных тел и выделений настурана часто фиксировались тонкодисперсные окислы трехвалентного железа, придающие вмещающим породам и жильным минералам красную окраску. Все эти факты были интерпретированы как результат восстановления в растворах шестивалентного урана до четырехвалентного состояния двухвалентным железом, сульфидной серой, или органическим веществом и последующего

выпадения в осадок настурана из-за низкой его растворимости. Вместе с тем некоторые исследователи, прежде всего В. В. Щербина [329] и А. Г. Бетехтин [330], придерживались мнения о переносе урана в четырехвалентной форме.

Экспериментальное изучение растворимости двуокиси урана показало, что при повышенных температурах концентрация четырехвалентного урана в сульфатных растворах, равновесных с осадком UO_2 , ниже $2 \cdot 10^{-5}$ г/л, а в карбонатных — ниже $2 \cdot 10^{-4}$ г/л [153]. Столь низкая растворимость свидетельствует о том, что сульфатные и карбонатные комплексы четырехвалентного урана не могли играть заметной роли при переносе урана гидротермальными растворами. Вместе с тем вопрос о возможности переноса U^{IV} в форме хлоридных и фторидных комплексов остается нерешенным окончательно. Растворимость UO_2 в хлоридных и фторидных растворах не определялась; константы нестойкости UCl_3^+ и UCl_2^{2+} известны только для интервала $10-40^\circ C$ [331]. Относительно высокие значения этих констант (близкие к единице при $25^\circ C$), проявляющие к тому же тенденцию к увеличению с ростом температуры, почти исключают существенное участие хлоридных комплексов U^{IV} в процессах переноса. Роль же фторидных комплексов ограничивается прежде всего относительно невысокими концентрациями иона фтора в гидротермальных растворах.

С другой стороны, даже самые труднорастворимые соединения шестивалентного урана, как это уже отмечалось в гл. 5, имеют достаточно высокую растворимость, чтобы обеспечить перенос урана от источника до места отложения. Однако перенос U^{VI} в виде уранил-иона в восстановительной обстановке, в общем характерной для глубинных условий, казался маловероятным, хотя строгие физико-химические данные на этот счет отсутствовали. В связи с этим для объяснения переноса были привлечены комплексные соединения шестивалентного урана, так как образование комплексов металла в высшей степени окисления препятствует его восстановлению (см. гл. 3). Основываясь на тесной ассоциации настурана с кальцитом во многих гидротермальных месторождениях, опираясь на некоторые другие минералого-геохимические данные, а также на результаты полуколичественных и качественных экспериментов, Г. Б. Наумов выдвинул предположение о переносе U^{VI}

в виде уранил-карбонатных комплексов [209, 198]*. Эту точку зрения поддержало большинство геологов, изучающих гидротермальные урановые месторождения. В настоящее время ее, по-видимому, можно назвать общепринятой, хотя в литературе встречаются высказывания о возможности переноса шестивалентного урана в виде других комплексов, в частности фторидных и сульфатных.

Несмотря на то что представления о решающей роли уранил-карбонатных комплексов приобрели широкую популярность, до самого последнего времени они оставались сугубо гипотетическими. Правда, экспериментальным путем было показано, что концентрация шестивалентного урана в карбонатных растворах может быть значительной вплоть до 300°С [213]. Однако соответствующие опыты проводились при весьма высокой концентрации бикарбоната натрия в растворе. Результаты экспериментов, выполненных при меньших концентрациях, свидетельствовали о быстром падении содержания урана с повышением температуры от 100 до 200°С [211, 212]. Не определив константы нестойкости уранил-карбонатных комплексов при повышенных температурах, однозначно решить вопрос о вероятной их роли в гидротермальном процессе было невозможно. Такая возможность появилась сейчас, когда обработка экспериментальных данных позволила оценить константу нестойкости уранил-трикарбоната, а также вычислить константу равновесия окислительно-восстановительной реакции между твердой двуокисью урана и уранил-ионом в растворе. В настоящее время можно количественно оценить и вероятность переноса урана в виде уранил-иона, продуктов его гидролиза в растворе, а также некоторых других комплексов.

С помощью констант равновесия реакций, приведенных в табл. 32 (см. гл. 5), нами было определено положение изолиний активности уранил-иона и комплексов шестивалентного урана в координатах $\lg f_{O_2} - \lg f_{S_2}$. Способ подобных вычислений уже был описан в предшествующих главах; здесь мы ограничимся только одним примером. После логарифмирования выражения

* По-видимому, первым исследователем, который отнес карбонатные комплексы урана к числу важнейших форм переноса этого металла, был В. В. Щербина.

константы равновесия реакции (5.30) и элементарных преобразований получаем уравнение

$$\lg f_{O_2} = \frac{1}{3} \lg K_{(5.30)} - \frac{1}{4} \lg f_{S_2} + \frac{1}{2} \lg a_{UO_2SO_4}. \quad (8.1)$$

Подставляя в это уравнение численные значения $\lg K$ и задаваясь f_{S_2} и a_U , можно вычислить соответствующие величины $\lg f_{O_2}$. Нетрудно видеть, что изолинии $a_{UO_2SO_4}$, положение которых зависит как от f_{O_2} , так и от f_{S_2} ,

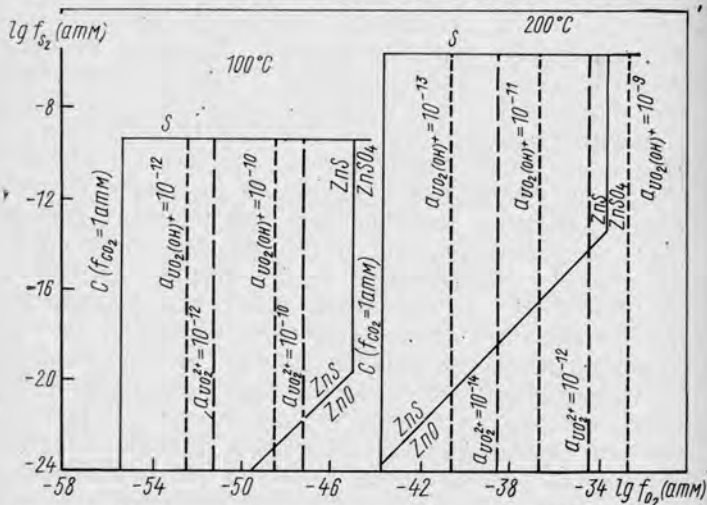


Рис. 44. Изолинии активностей UO_2^{2+} и $UO_2(OH)^+$ ($pH=4$).

будут занимать наклонное положение на графиках, тогда как изолинии, например $UO_2(OH)_2^0$, окажутся параллельными оси $\lg f_{S_2}$. Положение изолиний активности комплексов, несущих заряды, зависит от pH раствора, а активности карбонатных комплексов — от фугитивности CO_2 .

Результаты расчетов показаны на диаграммах (рис. 44 и 45), на которые нанесены также границы полей стабильности некоторых наиболее распространенных минералов гидротермальных месторождений. Полученные данные свидетельствуют о том, что в тех пределах f_{O_2} , в которых стабильны сульфиды свинца и цинка, а тем более кальцит, активности ионов UO_2^{2+} и $UO_2(OH)^+$ настолько малы, что эти ионы не заслуживают внимания

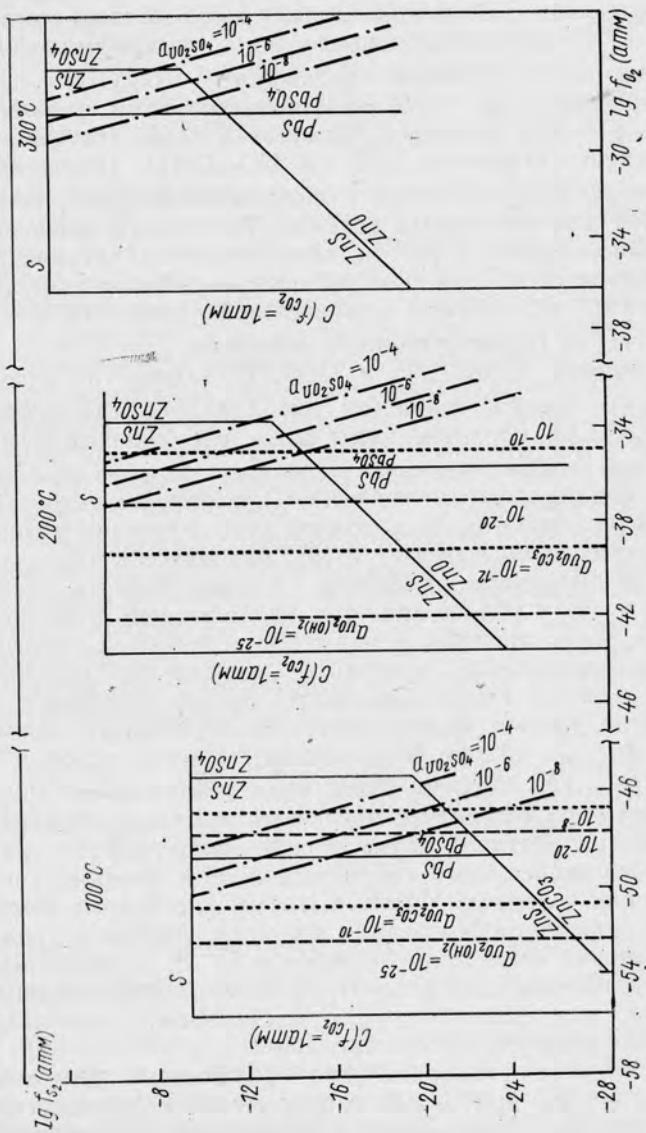


Рис. 45. Изолинии активностей незаряженных комплексов уранила (положение изолиний $a_{UO_2CO_3}$ определено для $f_{CO_2} = 100$ атм).

как возможные формы переноса урана гидротермальными растворами. Изолинии активности указанных видов частиц, нанесенные на рис. 44 соответствуют $pH=4$. С повышением pH на единицу каждая изолиния активности UO_2^{2+} смещается вправо на 4 логарифмические единицы f_{O_2} , а изолинии активности $UO_2(OH)^+$ — на 2 логарифмические единицы. Иными словами, увеличение щелочности раствора приводит к еще большему понижению активности UO_2^{2+} и $UO_2(OH)^+$. Последняя становится заметной лишь в сильноокислой среде, мало реальной для природных условий. Результаты вычислений, выполненных с учетом коэффициентов активности для растворов, ионная сила которых отличается от нуля, не меняет заключения о ничтожной роли UO_2^{2+} и $UO_2(OH)^+$ в гидротермальном процессе.

Комплексы $UO_2(OH)_2^0$ и $UO_2CO_3^0$ также не могут обеспечить перенос урана (см. рис. 45). При этом активности $UO_2CO_3^0$ слишком малы даже при больших фугитивностях углекислого газа. Несколько сложнее обстоит дело с моносульфатом уранила. При относительно высоких фугитивностях двухатомной серы изолинии активности этого комплекса 10^{-4} и 10^{-6} находятся в пределах полей стабильности сфалерита и молибденита (см. рис. 34 и 35) и вблизи границы, разделяющей поля PbS и $PbSO_4$. Если принять во внимание возможные погрешности в определении константы равновесия реакции (5.30), а также положения границ полей стабильности минералов, вполне можно допустить перекрытие изолиниями $a_{UO_2SO_4}$ 10^{-6} и 10^{-4} , правда, в очень узкой области f_{O_2} и f_{S_2} , правой части поля стабильности PbS .

Таким образом, нельзя исключать возможности переноса шестивалентного урана в виде моносульфата уранила, хотя скорее всего это происходило в каких-то специфических условиях. Может быть, именно такими были условия минералообразования на месторождении уран-молибденовой формации (изученном В. Л. Барсуковым и др., см. предыдущий раздел), на котором образованию кальцита, ассоциирующегося с настураном, вероятно, предшествовало отложение ангидрита.

Рассматривая незаряженные комплексы уранила, можно в первом приближении приравнять их активности к концентрациям, поскольку коэффициенты активности нейтральных видов частиц незначительно отличаются от

единицы. Совсем по-другому обстоит дело с четырехвалентным ионом трикарбоната уранила, коэффициент активности которого, очевидно, намного меньше единицы уже при относительно низких значениях ионной силы раствора. При $\mu = 0,2 \div 0,3$ концентрации $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ могут быть больше соответствующих активностей этого иона на 3—4 порядка. В связи с этим далее оцениваются как активности, так и концентрации трикарбоната уранила.

При определении положения изолиний концентрации $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ была использована константа равновесия реакции (5.34) (см. табл. 32), вычисленная, в свою очередь, с использованием термодинамических констант диссоциации угольной кислоты и реакции (5.29). С другой стороны, при определении $K_{(5.34)}$ использовали значения константы нестойкости трикарбоната уранила ($K_{(5.2)}$), полученные для $\mu = 0,11 \div 0,30$. Однако, как было показано в гл. 5, влиянием на $K_{(5.2)}$ ионной силы, по крайней мере при невысоких ее значениях, в первом приближении можно пренебречь. Поэтому было принято, что при $\mu < 0,3$ $K_{(5.2)}^C \approx K_{(5.2)}^\circ$ (K^C — концентрационная, K° — термодинамическая константы). В этом случае при условии, что коэффициенты активности всех ионов с одинаковой валентностью равны между собой, а коэффициент активности нейтральных видов частиц равен единице, можно получить следующее соотношение связывающее концентрационную и термодинамическую константы равновесия реакции (5.34):

$$K_{(5.34)}^C = \frac{K_{(5.29)}^\circ \frac{y_2}{y_1^2} K_{(5.2)}^\circ k_{\text{CO}_2}^3}{\frac{(K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ)^3}{y_1^6} \cdot \frac{(K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ)^3}{y_2^3}} = K_{(5.34)}^\circ y_1^4 y_2^4. \quad (8.2)$$

Значения y_1 и y_2 , необходимые для определения $K_{(5.34)}^\circ$, были вычислены по уравнению (1.40) при условии $a = 4,5 \text{ \AA}$.

Концентрация (активность) трикарбоната уранила не зависит от f_{S_2} , но зависит от f_{O_2} , f_{CO_2} и pH раствора. Поэтому изолинии концентрации этого комплекса нанесены на график в координатах pH — $\lg f_{\text{O}_2}$. На рис. 46, а показано положение двух изолиний концентраций

$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ при $\mu=0,2$, температурах 100 и 200°C и фугитивностях углекислого газа 1 и 100 атм*. На рис. 46, б для сравнения показано положение изолиний активности при 200°C. Для каждой температуры и f_{CO_2} , на графики нанесены также пределы f_{O_2} , определяемые, с одной стороны, образованием графита, с другой — равновесием $\text{CaCO}_3\text{—CaSO}_4$. В последнем случае фугитивность кислорода отвечает значениям f_{S_2} , соответствующим пересечению границ полей стабильности $\text{CaCO}_3\text{—CaSO}_4$ и $\text{ZnS—ZnCO}_3(\text{ZnO})$ (см. рис. 34 и 35). Таким образом, штрих-пунктирные вертикальные линии на рис. 46 ограничивают область f_{O_2} , в которой могут существовать кальцит и сфалерит, а также галенит и молибденит. При отсутствии сульфидов, которое может быть вызвано разными причинами, верхний предел f_{O_2} стабильности кальцита становится неопределенным, однако может измениться только в большую сторону.

Как видно на рис. 46, при температуре, например, 100°C и $f_{\text{CO}_2}=1$ атм в указанных пределах f_{O_2} уран может находиться в виде уранил-трикарбоната в концентрациях $10^{-4}\text{—}10^{-6}$ М в щелочных растворах, рН которых находится в интервале 8,0—9,2. Очевидно, что эти условия реальны для природной обстановки. С повышением f_{CO_2} обстановка для переноса урана становится все более благоприятной и он оказывается возможным в растворах, рН которых близок к 7.

С повышением температуры до 200°C условия для существования в растворе трикарбоната уранила в заметных концентрациях существенно ухудшаются. Однако и при такой температуре вполне возможно участие этого комплекса в процессах гидротермального минералообразования при достаточно высоких фугитивностях углекислого газа. Необходимо также иметь в виду, что ионная сила природных гидротермальных растворов могла намного превышать 0,2. С увеличением же ионной силы изолинии концентраций смещаются на графике в координатах рН— $\lg f_{\text{O}_2}$ в область более низких значений рН. Это позволяет предполагать, что в определенных условиях уранил-трикарбонат мог быть важной формой

* Данные о концентрациях урана в природных гидротермальных растворах отсутствуют, однако по аналогии с основными тяжелыми металлами (см. гл. 6) можно принять, что минимальная концентрация урана, при которой еще было возможно образование рудных тел, близка к $1 \cdot 10^{-6}$ М.

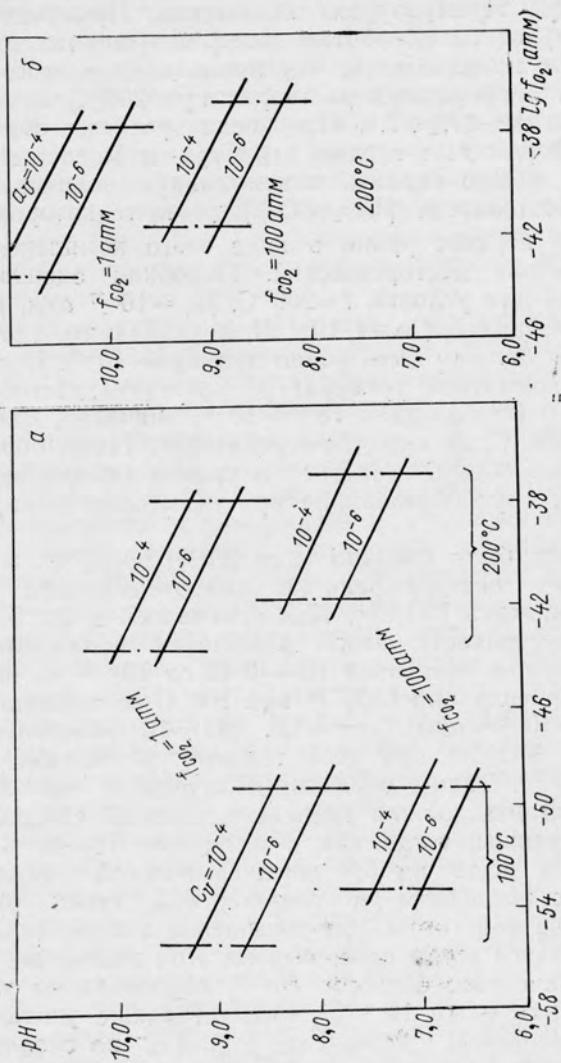


Рис. 46. Изолинии концентраций (а) и активности (б) $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ в координатах pH — $\lg f_{O_2}$.

переноса урана и при температурах, превышающих 200°С.

Константа нестойкости уранил-дикарбоната при повышенных температурах неизвестна. Приведенные в гл. 5 результаты обработки экспериментальных данных позволяют предполагать, что преобладание этого комплекса в карбонатных растворах при 200°С возможно лишь при $\text{pH} < 7,0 \div 7,5$. Произведя расчет, обратный тому, который был сделан для три- и монокарбоната уранила, можно оценить максимальную величину константы нестойкости $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, при которой еще возможен перенос урана в виде этого комплекса при формировании месторождений. Подобная оценка, выполненная для условий $t = 200^\circ\text{C}$, $f_{\text{O}_2} = 10^{-37}$ атм, $f_{\text{CO}_2} = 100$ атм, $\text{pH} = 7$, $C_{\text{U}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, показала, что значение константы должно быть равно примерно 10^{-21} . Поскольку, при комнатной температуре константа нестойкости $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ близка к $10^{-16} - 10^{-17}$, значение, полученное для 200°С, не кажется нереальным. Таким образом, нельзя исключать участие и уранил-дикарбоната в процессах рудообразования при невысоких температурах.

Как это было сделано для $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, можно попытаться оценить роль в гидротермальном процессе комплекса UO_2Cl^+ . Как отмечалось в гл. 5, константа нестойкости этого комплекса понижается в температурном интервале 10—40°С от $10^{+0,24}$ до $10^{-0,05}$. Чтобы концентрация UO_2Cl^+ при 100°С составляла 10^{-6} (при $f_{\text{O}_2} = 10^{-45,2}$ атм, $C_{\text{Cl}^-} = 1,0$, $\text{pH} = 4$), константа нестойкости UO_2Cl^+ при этой температуре должна равняться $10^{-3,0}$. Таким образом, в интервале 40—100°С (60°) константа должна уменьшаться на 2,9 логарифмической единицы, тогда как в интервале 10—40°С она понижается всего на 0,3 логарифмической единицы. В связи с последним обстоятельством столь резкое уменьшение константы при повышении температуры до 100°С кажется почти невероятным. При любых же других ее значениях, больших $10^{-3,0}$, концентрация урана должна быть ниже 10^{-6} М. Следует также учитывать, что повышение pH и понижение f_{O_2} и C_{Cl^-} по сравнению с принятыми значениями делает еще менее реальным перенос урана в виде UO_2Cl^+ .

Оценка роли UO_2Cl^+ при более высоких температурах затруднительна, однако ее результаты для 200°С совпа-

дают с данными, полученными для 100°C . Надежность этих результатов, конечно, еще меньше. Заканчивая рассмотрение уранил-хлоридных комплексов, необходимо подчеркнуть, что сделанные нами расчеты, во-первых, являются самыми приблизительными, во-вторых, относятся только к сравнительно низким температурам, в-третьих, касаются только одного из хлоридных комплексов шестивалентного урана. Учитывая, что при формировании многих рудных месторождений гидротермальные растворы характеризовались высокими концентрациями хлора, указанные комплексы заслуживают пристального внимания, которое должно выразиться прежде всего в определении констант их нестойкости при повышенных температурах.

Следует также иметь в виду, что значение хлоридных комплексов тяжелых металлов, в том числе, очевидно, и урана, ограничивается кислой или в лучшем случае нейтральной средой. Вместе с тем, как показывают экспериментальные данные, кислая среда более благоприятна для образования уранинита, тогда как отложение настурана — наиболее характерного первичного минерала гидротермальных урановых месторождений — предпочтительнее происходит из нейтральных и щелочных растворов [212]. Образование же коффинита — второго широко распространенного минерала урана — возможно, по-видимому, лишь в относительно сильнощелочной среде. Таким образом, допуская перенос урана в виде хлоридных комплексов, неизбежно приходится допускать, по крайней мере для случаев образования коффинита, существенное повышение pH растворов в период, непосредственно предшествующий рудоотложению.

Константы нестойкости комплексов уранил-иона с фтором, известные только при комнатной температуре, заметно ниже, чем комплексов с хлором. Однако оценка их возможной роли в гидротермальных растворах затруднительна, так как неясно, каких значений могли достигать концентрации в них фтора. Впрочем, довольно очевидно, что в большинстве случаев они были очень небольшими. Это, конечно, не исключает возможности участия уранил-фторидных комплексов в процессах формирования месторождений, но, вероятнее всего, это участие ограничивалось месторождениями, в которых настуран ассоциируется с флюоритом. Возможность переноса

урана в виде фторидов при образовании месторождений других типов сомнительна.

Относительно силикатных комплексов шестивалентного урана следует отметить, что вплоть до настоящего времени сам факт их образования, по крайней мере, при температурах, превышающих комнатную, не установлен. Если подобные комплексы действительно существуют, то, по-видимому, лишь в относительно сильнощелочной среде ($\text{pH} > 8-9$), где резко повышается растворимость SiO_2 (см. гл. 5) и концентрация ионизированных частиц кремнезема, которые могут служить аддендами. Столь высокие значения pH чаще всего считают нехарактерными для природных гидротермальных растворов. Однако тот факт, что коффинит образуется только в щелочной среде, не позволяет исключать возможность переноса урана в относительно сильнощелочных растворах и, следовательно, в форме уранилсиликатных комплексов.

Рассмотренные выше данные в совокупности позволяют сделать следующие выводы. В гидротермальных растворах уран находился преимущественно в шестивалентном состоянии; концентрации четырехвалентного урана, по крайней мере в растворах существенно карбонатного и сульфатного составов, были слишком малы, чтобы оказывать заметное влияние на перенос и отложение этого металла. Единственным видом комплексных соединений (из числа тех, константы нестойкости которых при повышенных температурах известны в настоящее время), в форме которых мог происходить перенос достаточных количеств шестивалентного урана, являются уранил-карбонатные комплексы, хотя не исключено, что в некоторых специфических случаях в гидротермальных растворах преобладающим был моносульфат уранила. Имеющиеся данные заставляют считать перенос урана в виде хлоридных комплексов маловероятным, однако это заключение требует проверки. Последнее относится и к возможности переноса в виде уранил-фторидных комплексов, которые, впрочем, могли иметь значение при формировании лишь некоторых месторождений, а также уранил-силикатных комплексов.

Следует отметить, что заключение о формах переноса урана существенно изменилось бы в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал (фугитивность кислорода) гидротермальных растворов в про-

цессе их движения от источника до места отложения был бы более высоким, чем в период образования важнейших рудных и жильных минералов. Дело в том, что условия для переноса шестивалентного урана становятся тем более благоприятными, чем выше фугитивность кислорода (см. рис. 44—46). За пределами области f_{O_2} , в которой стабильны важнейшие рудные и жильные минералы (при более высоких значениях f_{O_2}) уран, несомненно, мог бы присутствовать в гидротермальных растворах в виде самых различных комплексов. Если, однако, источником урана был магматический очаг и гидротермальные растворы перемещались вверх из более глубоких горизонтов земной коры, трудно представить, что по мере их движения происходило понижение окислительно-восстановительного потенциала.

УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА И ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРВИЧНЫХ УРАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Условия осаждения урана из гидротермальных растворов обсуждали многие исследователи. В приложении к карбонатным растворам этот вопрос был наиболее подробно рассмотрен Г. Б. Наумовым [198, 332], который выделил два ведущих фактора рудообразования: 1) реакции гидротермальных растворов с вмещающей средой и 2) дегазацию рудоносного раствора. По мнению автора, первый фактор характерен для месторождений, залегающих в древних метаморфических породах основного состава и формировавшихся при отсутствии связи растворов с дневной поверхностью. Второй фактор был главным при формировании месторождений вблизи поверхности в условиях, когда такая связь имела место.

Не вдаваясь в подробное критическое рассмотрение этих представлений, отметим, что указанное подразделение месторождений на две группы является искусственным, поскольку в настоящее время невозможно установить, были ли связаны гидротермальные растворы с поверхностью при формировании того или иного месторождения или такая связь отсутствовала. Имеющиеся данные не позволяют выделить две группы гидротермальных урановых месторождений, которые значительно различались бы по глубине формирования. С другой стороны, вскипание раствора, удаление из него растворенных летучих компонентов и испарение растворителя могло происходить при увеличении объема трещин на

любых глубинах, на которых возможно существование свободных полостей в горных породах.

Что касается физико-химической стороны дела, можно показать, что удаление из гидротермальной системы углекислого газа (дегазация) не будет приводить к осаждению урана из растворов в тех случаях, когда он связан в три- и дикарбонатный комплексы. Путем решения выражения константы равновесия реакции (5.34) можно получить следующее уравнение:

$$\lg C_{[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}} = \frac{1}{2} \lg f_{\text{O}_2} + 3 \lg f_{\text{CO}_2} + 4\text{pH} - \lg K_{(5.34)}, \quad (8.3)$$

характеризующее зависимость концентрации (активности) уранил-трикарбоната от фугитивности кислорода и углекислого газа, а также от pH раствора. Легко видеть, что концентрация урана, связанного в уранил-трикарбонат, должна понижаться на три порядка с понижением f_{CO_2} на порядок и на четыре порядка — с понижением pH раствора на единицу. Таким образом, изменение этих параметров, казалось бы, должно быть важнейшим фактором осаждения урана из гидротермальных растворов. Однако фактическая зависимость концентрации урана в карбонатных растворах от f_{CO_2} является более сложной, чем это описывается уравнением (8.3), поскольку изменение концентрации любого из компонентов карбонатного раствора влечет за собой нарушение равновесия как в самом растворе, так и между раствором и газовой фазой и как следствие этого изменение концентраций всех остальных компонентов. Последнее можно количественно оценить путем расчета равновесий между раствором и газовой фазой.

Если воспользоваться графиками, приведенными на рис. 11 и 12, нетрудно определить изменение pH слабощелочного раствора, обусловленное удалением из системы углекислого газа. Способ определения был описан в конце гл. 2, где уже отмечалось, что падение давления CO_2 приводит к значительному увеличению pH раствора. Например, если фугитивность CO_2 при 200°C при начальном pH=7,0 понижается с 30 до 5 атм, pH раствора возрастает до 8,2, т. е. при понижении f_{CO_2} в шесть раз концентрация водородных ионов уменьшается больше чем на порядок. Таким образом, изменение pH, вызванное падением фугитивности CO_2 , оказывает го-

раздо большее, причем противоположное, влияние на концентрацию урана в растворе, чем само изменение f_{CO_2} . Следовательно, падение давления CO_2 в природных гидротермальных системах не может приводить к осаждению урана из растворов, а, наоборот, должно вызывать растворение ранее выпавшего настурана.

Последний вывод справедлив и при том условии, что уран находится в растворе в виде дикарбоната уранила. Единственным карбонатным комплексом шестивалентного урана, концентрация которого в растворе не зависит от рН, является монокарбонат уранила, однако роль его в процессах гидротермального рудообразования была ничтожна.

Важнейшим фактором, непосредственно контролирующим осаждение урана из карбонатных растворов при формировании месторождений, залегающих как на больших, так и на малых глубинах, было, очевидно, понижение рН растворов. Следует отметить, что опубликованные недавно результаты расчетов [333], выполненных для водных карбонатных растворов (при условии отсутствия газовой фазы) также свидетельствуют о значительном повышении рН в результате уменьшения суммарной концентрации углекислоты в растворе. На основании полученных данных делается вывод о том, что само по себе понижение ΣCO_2 не может приводить к осаждению настурана. Поэтому предполагается, что при отложении настурана помимо процессов, приводящих к декарбонатизации растворов, должны происходить дополнительные реакции, тормозящие возрастание щелочности раствора. К их числу относят прежде всего реакции растворов с алюмосиликатами, например реакцию замещения серицита и кварца адуляром и альбитом и т. п. К сожалению, оценка роли этих реакций не выходит за рамки общих рассуждений, поэтому вопрос об их значении в процессах рудообразования при формировании гидротермальных урановых месторождений остается открытым. Можно лишь отметить, что взаимодействие гидротермальных растворов с минералами вмещающих пород протекает весьма медленно. Происходящее при этом изменение рН растворов едва ли может компенсировать уменьшение концентрации водородных ионов, вызываемое, например, таким кратковременным процессом, каким, очевидно, в большинстве случаев является удаление из гидротермальной системы углекис-

лого газа. Что же касается уменьшения концентрации углекислоты в растворе в результате, например, карбонатизации вмещающих пород, то здесь действительно нельзя исключить возможность компенсации изменения рН за счет других реакций с алюмосиликатами, однако, как уже отмечалось, этот вопрос требует дальнейшей разработки.

Определенное значение при отложении урана могло иметь изменение окислительно-восстановительного потенциала. Как следует из выражений констант равновесия окислительно-восстановительных реакций, протекающих, с одной стороны, с участием двуокиси урана, с другой, — уранил-карбонатных комплексов, при изменении фугитивности кислорода на порядок концентрация урана в растворе должна меняться при постоянных рН и f_{CO_2} на полпорядка. Таким образом, непосредственное влияние окислительно-восстановительного потенциала на осаждение урана из гидротермальных растворов проявляется не очень эффективно. В большей степени, вероятно, это влияние должно сказываться косвенным образом, при изменении рН растворов, поскольку величина окислительно-восстановительного потенциала в значительной мере зависит от рН.

Как показывают результаты многочисленных экспериментов по синтезу первичных урановых минералов [212], для отложения настурана из гидротермальных растворов благоприятны слабкокислая, нейтральная и щелочная среды. С заключением об образовании настурана в слабкокислой—щелочной среде полностью согласуется вывод о решающей роли в процессах переноса урана карбонатных комплексов, которые не могут существовать в заметных концентрациях при $\text{pH} < 4-5$, а также результаты опытов по синтезу уранинита, который образуется при меньших значениях рН и, как правило, отсутствует в гидротермальных месторождениях. Широкое развитие на многих месторождениях наряду с настураном коффинита позволяет предполагать, что во многих случаях реакция гидротермальных растворов, из которых отлагался уран, была относительно сильнощелочной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
2. Вукалович М. П. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.
3. Bell J. T. et al. J. Chem. Engng Data, 1970, 15, No. 1, p. 44.
4. Ellis A. J. J. Chem. Soc., 1966, A, p. 1579.
5. Ellis A. J. J. Chem. Soc., 1967, A, p. 660.
6. Harned H. S., Embree N. D. J. Amer. Chem. Soc., 1934, 56, p. 1050.
7. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1952.
8. Козинцева Т. Н. В сб.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965, с. 121.
9. Ходаковский И. Л. и др. «Геохимия», 1966, № 7, с. 861.
10. Harned H. S., Robinson R. A. Trans. Faraday Soc., 1940, 36, p. 973.
11. Дьячкова И. Б., Ходаковский И. Л. «Геохимия», 1968, № 11, с. 1358.
12. Ходаковский И. Л. и др. «Геохимия», 1968, № 12, с. 1486.
13. Bignold G. J. et al. Trans. Faraday Soc., 1971, 67, p. 2419.
14. Малинин С. Д. «Геохимия», 1970, № 5, с. 540.
15. Yeatts L. B., Marshall W. L. J. Phys. Chem., 1969, 73, p. 81.
16. Жидикова А. П., Малинин С. Д. «Геохимия», 1972, № 1, с. 28.
17. Наумов Г. Б. и др. Справочник термодинамических величин. (для геологов). М., Атомиздат, 1971.
18. Helgeson H. C. J. Phys. Chem., 1967, 71, p. 3121.
19. Рыженко Б. Н. В сб.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965, с. 96.
20. Quist A. S. et al. J. Phys. Chem., 1965, 69, p. 2726.
21. Quist A. S., Marshall W. L. J. Phys. Chem., 1968, 72, p. 684.
22. Quist A. S., Marshall W. L. Ibid., p. 3122.
23. Рафальский Р. П. «Геол. рудн. месторожд.», 1966, 8, № 2, с. 5.
24. Хелгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Пер. с англ. М., «Мир», 1967.
25. Criss C. M., Cobble J. W. J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, p. 5385.
26. Ходаковский И. Л. «Геохимия», 1969, № 1, с. 57.
27. Helgeson H. C. Amer. J. Sci., 1969, 267, p. 729.
28. Marshall W. L. J. Phys. Chem., 1967, 71, p. 3584.
29. Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1963.

30. Уорсинг А., Геффнер Дж. Методы обработки экспериментальных данных. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1949.
31. Ellis A. J., Giggenbach W. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, 35, p. 247.
32. Wright R. H., Maase O. *Can. J. Res.*, 1932, 6, p. 588.
33. Туманова Т. А. и др. «Ж. неорг. химии», 1957, 2, с. 1990.
34. Головин Ф. И. В сб.: *Гидрохимические материалы*. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 179.
35. Ellis A. J., Milestone N. B. *Geochim. et cosmochim. acta*, 1967, 31, p. 615.
36. Lou H. L., Himmelblau D. M. *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, p. 264.
37. Заводнов С. С., Крюков П. А. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», 1960, № 9, с. 1704.
38. Ходаковский И. Л. и др. «Геохимия», 1965, № 7, с. 827.
39. Ellis A. J., Golding R. M. *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 127.
40. Stephens H. P., Cobble J. W. *Inorgan. Chem.*, 1971, 10, p. 619.
41. Giggenbach W. *Ibid.*, p. 1333.
42. Wagman D. D. et al. U. S. NBS, Technical Note, 1965, No. 270-1; 1966, No. 270-2; 1968, No. 270-3; 1969, No. 270-4.
43. Sillen L. G. *Stability constants of metal-ion complexes*. Lond., 1964.
44. Архипова Г. П. и др. «Ж. прикл. химии», 1964, 37, с. 2306.
45. Tartar H. V., Garretson H. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, p. 808.
46. Kubaschewski O., Evans E. *Metallurgical thermochemistry*. Lond. — N. Y., Pergamon Press, 1958.
47. Hamman S. D. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, p. 2233.
48. Hamman S. D. In: *High Pressure Physics and Chemistry*. Academic Press, 1963, 2, p. 131.
49. Ellis A. J., Anderson D. W. *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1765.
50. Ellis A. J., Anderson D. W. *Ibid.*, p. 4678.
51. Ellis A. J. *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3689.
52. Franck E. U. et al. *Disc. Faraday Soc.*, 1965, No. 39, p. 200.
53. Franck E. U. *Z. phys. Chem.*, 1956, 8, S. 192.
54. Quist A. S., Marshall W. L. *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, p. 3714.
55. Рыженко Б. Н. «Геохимия», 1963, № 5, с. 443.
56. Helgeson H. C. In: *Researches in Geochemistry*, 1967, 2, p. 362.
57. Kielland J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, p. 1675.
58. Глестон С. Введение в электрохимию. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1951.
59. Lietzke M. H., Stoughton R. W. *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, p. 508.
60. Вознесенская И. Е. В сб.: *Вопросы физической химии растворов электролитов*. Л., «Химия», 1968, с. 172.
61. Yeatts L. V., Marshall W. L. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, p. 2641.
62. Marshall W. L., Jones E. J. *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, p. 4028.
63. Gesell H., Neuschütz D. *Z. anorgan. und allgem. Chem.*, 1967, 354, S. 172.
64. Малинин С. Д. и др. «Геохимия», 1969, № 8, с. 927.
65. Greeley R. S. et al. *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, p. 1445.
66. Towns M. V. et al. *Ibid.*, p. 1861.
67. Gardner E. R. *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 65, p. 91.
68. Рафальский Р. П. «Геол. рудн. месторожд.», 1970, 12, № 2, с. 111.
69. Урусова М. А. «Изв. АН СССР, сер. химическая», 1971, № 6, с. 1145.

70. **Малинин С. Д.** В сб.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М., «Наука», 1965, с. 40.
71. **Selleck F. T. et al.** Ind. Engng. Chem., 1952, **44**, p. 2219.
72. **Малинин С. Д.** «Геохимия», 1959, № 3, с. 235.
73. **Рафальский Р. П., Зарубин А. И.** «Докл. АН СССР», 1969, **187**, с. 658.
74. **Намиот А. Ю., Бондарева М. М.** Растворимость газов в воде под давлением. М., Госгеолтехиздат, 1963.
75. **Battino R., Clever H. L.** Chem. Rev., 1966, **66**, p. 395.
76. **Рафальский Р. П., Зарубин А. И.** «Ж. прикл. химии», 1969, **42**, с. 1754.
77. **Long F. A., McDevitt W. F.** Chem. Rev., 1952, **51**, p. 119.
78. **McLaughlan W. H.** Z. Phys. Chem., 1903, **44**, S. 600.
79. **Gamsjager H. et al.** Monatsh. Chem., 1967, **98**, S. 1793.
80. **Ellis A. J., Golding R. M.** Amer. J. Sci., 1963, **261**, p. 47.
81. **Bruhn G. et al.** Z. anorgan. und allgem. Chem., 1965, **337**, S. 68.
82. **Комарь Н. П.** Основы качественного химического анализа. Изд-во Харьковск. у-та, 1955.
83. **Коржинский Д. С.** «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1963, № 3, с. 54.
84. **Термодинамические свойства индивидуальных веществ.** Под ред. В. П. Глушко. Т. 1, 2. М., Изд-во АН СССР, 1962.
85. **Vichowsky F. R.** J. Amer. Chem. Soc., 1922, **44**, p. 116.
86. **Бетехтин А. Г.** «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1949, № 3, с. 3.
87. **Бетехтин А. Г.** В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 122.
88. **Garrels R. M., Naeser C. R.** Geochim. et cosmohim. acta, 1958, **15**, p. 113.
89. **Barnes H. L., Kullerud G.** Econ. Geol., 1961, **56**, p. 648.
90. **Holland H. D.** Econ. Geol., 1965, **60**, p. 1101.
91. **Мельников И. В.** В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., «Наука», 1966, с. 368.
92. **Скрипченко Н. С.** «Геол. рудн. месторожд.», 1966, **8**, № 6, с. 16.
93. **Рыженко Б. Н.** «Геохимия», 1966, № 6, с. 726.
94. **Biernat R. J., Robins R. G.** Electrochimica acta, 1969, **14**, p. 809.
95. **Lewis G. et al.** J. Amer. Chem. Soc., 1918, **40**, p. 356.
96. **Рафальский Р. П.** и др. «Докл. АН СССР», 1963, **151**, с. 432.
97. **Осипов Б. С., Рафальский Р. П.** «Атомная энергия», 1965, **18**, с. 189.
98. **Власов А. Д., Рафальский Р. П.** «Ж. неорг. химии», 1964, **9**, с. 2222.
99. **Малинин С. Д., Хитаров Н. И.** «Геохимия», 1969, № 11, с. 1312.
100. **Тюрин Н. Г.** «Геол. рудн. месторожд.», 1963, **5**, № 4, с. 24.
101. **Щербина В. В.** «Геол. рудн. месторожд.», 1964, **6**, № 3, с. 110.
102. **Колонин Г. Р.** «Геология и геофизика», 1968, № 4, с. 129.
103. **Gmitro J. J., Vermeulen T.** Amer. Inst. Chem. Engng J., 1964, **10**, p. 740.
104. **Braune H. et al.** Z. Naturforsch., 1951, **6a**, Nr. 1, S. 32.
105. **Gouthrie G. V. et al.** J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, p. 1488.
106. **McBride B. J., Gordon S. J.** Chem. Phys., 1961, **35**, p. 2198.
107. **Kelley K. K.** U. S. Bur. Mines Bull., 1949, No. 476.
108. **Sourirajan S., Kennedy G. C.** Amer. J. Sci., 1962, **260**, p. 115.
109. **Равич М. И.** и др. «Ж. неорг. химии», 1968, **13**, с. 1922.
110. **Урусова М. А., Равич М. И.** «Ж. неорг. химии», 1966, **11**, с. 652.

111. Равич М. И., Урусова М. А. «Изв. СО АН СССР», 1968, № 4.— Сер. хим. наук, вып. 2, с. 41.
112. Равич М. И., Боровая Ф. Е. «Докл. АН СССР», 1964, 156, с. 894.
113. Равич М. И., Валяшко В. М. «Ж. неорг. химии», 1965, 10, с. 204.
114. Равич М. И., Боровая Ф. Е. «Ж. неорг. химии», 1968, 13, с. 1418.
115. Равич М. И. «Геохимия», 1966, № 11, с. 1275.
116. Холланд Г. Д. В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. Пер. с англ. М., «Мир», 1970, с. 325.
117. Siever R. J. Geol., 1962, 70, No. 2, p. 127.
118. Fournier R. O., Rowe J. J. Amer. J. Sci., 1966, 264, p. 685.
119. Fournier R. O., Rowe J. J. Amer. Miner., 1962, 47, p. 897.
120. Morey G. W. et al. Geochim. et cosmochim. acta, 1962, 26, p. 1029.
121. Kennedy G. C. Econ. Geol., 1950, 45, p. 629.
122. Strübel G. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1967, No. 7—8, S. 223.
123. Templeton C. C. J. Chem. Engng Data, 1960, 5, p. 514.
124. Strübel G. Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1965, No. 3, S. 83.
125. Учамейшвили Н. Е. и др. «Геохимия», 1966, № 10, с. 1193.
126. Ellis A. J. Amer. J. Sci., 1959, 257, p. 354.
127. Ellis A. J. Amer. J. Sci., 1963, 261, p. 259.
128. Малинин С. Д., Кануков А. Б. «Геохимия», 1971, № 9, с. 1067.
129. Gibson R. E. Amer. J. Sci., 1938, 35—A, p. 49.
130. Равич М. И., Боровая Ф. Е. «Ж. неорг. химии», 1969, 14, с. 1644.
131. Mullin J. W. Crystallisation. Lond., Butterworth, 1961.
132. Ольшанский Я. И., Иващенко В. В. Механизм переноса веществ при образовании гидротермальных месторождений сульфидов.— Тр. ИГЕМ АН СССР, М., Изд-во АН СССР, 1958, вып. 16.
133. Epüstün V. V., Turkevich J. J. Amer. Chem. Soc., 1960, 82, p. 4502.
134. White J. F., Corwin J. F. Amer. Miner., 1961, 46, p. 112.
135. Carr R. M., Fyfe W. S. Amer. Miner., 1958, 43, p. 908.
136. Гаррелс Р. М. В сб.: Проблемы геохимии. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961, с. 40.
137. Krauskopf K. V. Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, No. 1/2, p. 1.
138. Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев, «Наукова думка», 1972.
139. Попов А. А. В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 140.
140. Сендеров Э. Э. Там же, с. 76.
141. Lagache M. Bull. Soc. franc. Miner. Crist., 1965, 88, p. 223.
142. Morey G. W. Amer. Miner., 1962, 47, p. 1456.
143. Галинкер И. С., Гавриш М. Л. В кн.: Тр. Харьковск. с.-х. ин-та, 1961, 35, с. 43.
144. Alexander G. V. et al. J. Phys. Chem., 1954, 58, p. 453.
145. Jørgensen S. Acta chem. Scand., 1968, 22, p. 335.
146. Kitahara S. Rev. Phys. Chem. Japan, 1960, 30, No. 2, p. 115.
147. Laudise R. A., Ballman A. A. J. Phys. Chem., 1961, 65, p. 1396.
148. Хитаров Н. И. и др. В кн.: Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., «Наука», 1971, с. 288.

149. Копейкин В. А., Михайлов А. С. «Докл. АН СССР», 1970, 191, с. 917.
150. Рафальский Р. П. «Геол. рудн. месторожд.», 1966, 8, № 4, с. 31.
151. Ольшанский Я. И. В кн.: Исследования по экспериментальной и технической петрографии — Тр. ИГЕМ АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1956, вып. 6, с. 26.
152. Holser W. T., Schneer C. J. Bull. Geol. Soc. Amer., 1961, 72, p. 369.
153. Рафальский Р. П., Власов А. Д. В кн.: Вопросы прикладной радиогеологии. М., Госатомиздат, 1963, с. 189.
154. Иваненко В. В. и др. В кн.: Тр. VI совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 96.
155. Vukotić S. Bull. Bureau Rech. Geol. Minieres, 1961, No. 3, p. 11.
156. Rely V. H. Econ. Geol., 1959, 54, p. 1496.
157. Мелентьев Б. Н. и др. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М., «Наука», 1968.
158. Ellis A. J. Econ. Geol., 1959, 54, p. 1035.
159. Тредвелл В. Д., Гененстрик Г. В сб.: Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования. М., Изд-во иностр. лит., 1954, с. 519.
160. Хемли Дж. Там же, с. 490.
161. Schwarzenbach G., Widmer M. Helv. Chim. acta, 1966, 49, S. 111.
162. Gubeli A. O., Ste-Marie J. Canad. J. Chem., 1967, 45, p. 2101.
163. Ste-Marie J. et al. Canad. J. Chem., 1964, 42, p. 662.
164. Schwarzenbach G., Widmer M. Helv. Chim. acta, 1963, 46, S. 2613.
165. Barnes H. L. et al. Econ. Geol., 1967, 62, p. 957.
166. Romberger S. B., Barnes H. L. Econ. Geol., 1970, 65, p. 901.
167. Anderson G. M. Econ. Geol., 1962, 57, p. 809.
168. Барнс Х. Л., Чаманский Г. К. В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. Пер. с англ. М., «Мир», 1970, с. 286.
169. Hinners N. W., Holland H. D. Trans. Amer. Geophys. Un., 1963, 44, p. 116.
170. Nriagu J. Chem. Geol., 1971, 8, p. 299.
171. Barnes H. L. В кн.: Конференция: проблемы постмагматического рудообразования. Т. 2. Прага, Изд-во Чехослов. АН, 1965, с. 316.
172. Ольшанский Я. И. и др. «Докл. АН СССР», 1959, 124, с. 410.
173. Holland H. D. Ber. deutsch. Ges. Geol. Wiss. B. Miner. Lagerstättenf., 1969, 14, Nr. 2, S. 107.
174. Иваненко В. В., Памфилова Л. А. В кн.: Тр. VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., «Наука», 1971, с. 225.
175. Nriagu J. Amer. J. Sci., 1971, 271, p. 157.
176. Nriagu J., Anderson G. M. Trans. Amer. Geophys. Union, 1969, 50, p. 338.
177. Хитаров Н. И., Козинцева Т. Н. В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 117.
178. Кляхин В. А. «Докл. АН СССР», 1967, 176, с. 696.
179. Hemley J. J. et al. Science, 1967, 158, p. 1580.
180. Hemley J. J. Amer. J. Sci., 1959, 257, p. 241.

181. Hemley J. J., Jones W. R. Econ. Geol., 1964, 59, p. 538.
182. Мейер Ч., Хемли Д. В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. Пер. с англ. М., «Мир», 1970, с. 148.
183. Barnes H. L. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1959, 58, p. 163.
184. Barnes H. L. Carnegie Inst. Washington Year Book, 1960, 59, p. 137.
185. Barnes H. L., Romberger S. B. Econ. Geol., 1962, 57, p. 1017.
186. Romberger S. B., Barnes H. L. Trans. Amer. Geophys. Union, 1963, 44, p. 116.
187. Haas J. L., Barnes H. L. Trans. Amer. Geophys. Union, 1965, 46, p. 183.
188. Икорникова Н. Ю. «Геол. рудн. месторожд.», 1962, № 5, с. 30.
189. Чернышев Л. В. и др. «Геол. рудн. месторожд.», 1968, 10, № 3, с. 50.
190. Ходаковский И. Л. «Геохимия», 1966, № 8, с. 960.
191. Баранова Н. Н. В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971, с. 173.
192. Баранова Н. Н. «Геохимия», 1968, № 1, с. 17.
193. Баранова Н. Н. «Ж. неорг. хим.», 1969, 14, с. 3257.
194. Nriagu J. O., Anderson G. M. Chem. Geol., 1971, 7, p. 171.
195. Nriagu J. O. Canad. J. Earth Sci., 1971, 8, p. 813.
196. Gayer K. H., Leider H. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, p. 1448.
197. Miller L. Econ. Geol., 1958, 53, p. 521.
198. Наумов Г. Б. «Геохимия», 1961, № 2, с. 115.
199. Никитин А. А. и др. «Геохимия», 1972, № 3, с. 297.
200. Николаева Н. М., Пирожков А. В. «Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук», 1971, № 9, вып. 4, с. 73.
201. Ricci J., Loprest F. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, p. 2119.
202. Nguen Quy Dao M. Bull. Soc. Chim. France, 1968, No. 6, p. 2403.
203. Tymbal C. Thes. Doct. ing. Fac. Sci. Univ. Grenoble, 1967, Rapp. SEA, 3476, 1969.
204. Комплексные соединения урана. Под ред. И. И. Черняева, М., «Наука», 1964.
205. Мак-Клейн Л. и др. В кн.: Химия ядерного горючего. М., Госхимиздат, 1956, с. 59. (Докл. иностр. ученых на Международ. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1955).
206. Клыгин А. Е., Смирнова И. Д. «Журн. неорг. химии», 1959, 4, с. 42.
207. Бабко А. К. Коденская В. С. «Журн. неорг. химии», 1960, 5, с. 2568.
208. Сергеева Э. И. и др. «Геохимия», 1972, № 11, с. 1340.
209. Наумов Г. Б. «Геохимия», 1959, № 1, с. 6.
210. Hostetler P. V., Garrels R. M. Econ. Geol., 1962, 57, p. 137.
211. Рафальский Р. П. В кн.: Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Доклады советских учёных. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, с. 33.
212. Рафальский Р. П. Физико-химическое исследование условий образования урановых руд. М., Госатомиздат, 1963.
213. Наумов Г. Б. В кн.: Труды VI Совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 88.
214. Наумов Г. Б., Миронова О. Ф. В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965, с. 158.

215. Day R. A., Powers R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, p. 3895.
216. Ермолаев Н. П. и др. «Геохимия», 1965, № 7, с. 813.
217. Porter R. A., Weber W. J. J. Inorg. nucl. Chem., 1971, 33, p. 2443.
218. Рехарский В. И., Плятт Н. Д. «Геол. рудн. месторожд.», 1967, 9, 3, с. 16.
219. Власов А. Д., Галкин Н. П. «Ж. неорг. химии», 1969, 14, с. 36.
220. Рафальский Р. П. и др. «Атомная энергия», 1962, 13, с. 181.
221. Рафальский Р. П., Осипов Б. С. «Атомная энергия», 1971, 30, с. 52.
222. Рафальский Р. П. «Докл. АН СССР», 1971, 199, с. 448.
223. Рафальский Р. П., Кудинова К. Ф. «Атомная энергия», 1959, 7, с. 333.
224. Рафальский Р. П., Кудинова К. Ф. «Геол. рудн. месторожд.», 1962, № 6, с. 46.
225. Ипатьев В. Н., Муромцев Б. Н. Ber. deutsch. chem. Ges., 1930, 63, S. 160.
226. Forward F. A. et al. Canad. Min. Met. Bull., 1953, 46, p. 634.
227. Warren I. H., Forward F. A. Canad. Min. Met. Bull., 1961, 54, p. 743.
228. Сидоров Г. П., Рафальский Р. П. В кн.: Вопросы геологии урана. М., «Атомиздат», 1957, с. 83.
229. Gruner J. Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, 69, p. 1575.
230. Лесной Д. А. В кн.: Проблемы теории и эксперимента в рудообразовании. Киев, «Наукова думка», 1966, с. 193.
231. Gayer K. H., Leider H. Canad. J. Chem., 1957, 55, p. 5.
232. Мори Г. У. В сб.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1960, с. 97.
233. Рыженко Б. Н. и др. «Геохимия», 1967, № 4, с. 413.
234. Lietzke M. H., Stoughton R. W. J. Phys. Chem., 1960, 64, p. 816.
235. Николаева Н. М. и др. Изучение гидролиза нитрата уранила при повышенных температурах. ВИНТИ. Деп. № 395—68. Новосибирск, 1968.
236. Николаева Н. М. «Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук», 1971, № 7, вып. 3, с. 61.
237. Николаева Н. М. «Ж. неорг. химии», 1969, 14, с. 936.
238. Николаева Н. М., Толпыгина Л. Н. «Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук», 1969, № 7, вып. 3, с. 49.
239. Бурков К. А. и др. Исследование гидролиза иона никеля (II) при повышенных температурах. ИНХ СО АН СССР. Новосибирск, 1970 (№ 2488—71. Деп.).— Цит. по «Реф. журн. химия», 1971, 9B96.
240. Wamser C. A. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, p. 1020.
241. Maly J., Vesely V. J. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 7, p. 119.
242. Cordfunke E. H. P., Loopstra V. O. J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, p. 2427.
243. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ., М., Изд-во иностр. лит., 1954.
244. Рафальский Р. П., Кандыкин Ю. М. «Геол. рудн. месторожд.», 1960, № 1, с. 98.
245. Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— Тр. Ин-та геологических наук. Вып. 12. М., Изд-во АН СССР, 1940.

246. **Бартон П. Б., Скиннер Б. Д.** В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 211.
247. **Маракушев А. А., Безмен Н. И.** Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М., «Наука», 1972.
248. **Holland H. D.** Econ. Geol., 1959, **54**, p. 184.
249. **Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л.** Растворы, минералы, равновесия. Пер. с англ. М., «Мир», 1968.
250. **Glassner A.** The thermochemical properties of the oxides, fluorides and chlorides to 2500° K. Washington, 1957.
251. **Strübel G.** Quantitative Untersuchungen über die hydrothermale Löslichkeit des Flußspat, Barit, Celestins und Anglesit und deren Löslichkeit im Wasser und wäßrigen NaCl—lösungen zwischen 20° und 100° C. Dokt. Dissertation, Justus Liebig Univ. Giessen, 1962.
252. **Рябчиков И. Д.** «Геол. рудн. месторожд.», 1971, **13**, № 4, с. 18.
253. **Ходаковский И. Л.** В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., «Наука», 1965, с. 174.
254. **Реддер Э.** В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 428.
255. **Roedder E.** Econ. Geol., 1971, **66**, p. 98.
256. **Nash J. T., Theodore T. G.** Econ. Geol., 1971, **66**, p. 385.
257. **Sawkins F. J.** Econ. Geol., 1964, **59**, p. 883.
258. **Rye R. O., Haffty J.** Econ. Geol., 1969, **64**, p. 629.
259. **Hall W. E., Friedman I.** Econ. Geol., 1963, **58**, p. 886.
260. **Sawkins F. J.** Econ. Geol., 1966, **61**, p. 385.
261. **Roedder E.** Econ. Geol., 1971, **66**, p. 777.
262. **Ohmoto H., Rye R.** Econ. Geol., 1970, **65**, p. 417.
263. **Сушевская Т. М.** В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971, с. 35.
264. **Сушевская Т. М., Иванова Г. Ф.** «Геохимия», 1967, № 9, с. 1099.
265. **Сергеева Э. И. и др.** В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971, с. 210.
266. **Наумов Г. В., Мігнова Л. Ф.** Z. angew. Geol., 1969, **15**, S. 240.
267. **Наумов Г. Б. и др.** «Геол. рудн. месторожд.», 1971, **13**, № 1, с. 117.
268. **Хетчиков Л. Н. и др.** «Геол. рудн. месторожд.», 1970, **12**, № 4, с. 71.
269. **Волынец В. Ф., Сушевская Т. М.** «Геохимия», 1972, № 1, с. 58.
270. **Kvenvolden K. A., Roedder E.** Geochim. et cosmochim. acta, 1971, **35**, p. 1209.
271. **Ермаков Н. П.** Геохимические системы включений в минералах. М., «Недра», 1972.
272. **Набоко С. И.** Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. М., Изд-во АН СССР, 1959.
273. **Уайт Д. Е.** В сб.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965, с. 78.
274. **Богородицкий К. Ф.** Высокотермальные воды СССР. М., «Наука», 1968.
275. **Uzumasa Y.** Chemical investigations of hot springs in Japan. То-куо, Tsukiju Shokan Co., 1965.
276. **Эллис А. Дж.** В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 388.

277. Уайт Д. Е. В сб.: Геохимия современных поствулканических процессов. М., «Мир», 1965, с. 167.
278. White D. E. Econ. Geol., 1968, 63, p. 301.
279. Helgeson H. C. Amer. J. Sci., 1968, 266, p. 129.
280. Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. «Геол. рудн. месторожд.», 1967, 9, № 3, с. 82.
281. Лебедев Л. М. «Докл. АН СССР», 1967, 175, с. 920.
282. Лебедев Л. М., Никитина И. Б. «Докл. АН СССР», 1968, 183, с. 439.
283. Бартон П. Б. В сб.: Термодинамика геохимических процессов. М., Изд-во иностр. лит., 1960, с. 9.
284. Raumahashay B. C., Holland H. D. Econ. Geol., 1969, 64, p. 291.
285. Roedder E. In: Internat. Geol. Congr., 21st. P. XVI. Genetic Problems of Ores. Copenhagen, 1960, p. 218.
286. Czamanske G. K. et al. Science, 1963, 140, p. 401.
287. Puchner H. F., Holland H. D. Econ. Geol., 1966, 61, p. 1390.
288. Pinckney D. M., Haffty J. Econ. Geol., 1970, 65, p. 451.
289. Сушевская Т. М. и др. «Геохимия», 1970, № 6, с. 693.
290. White D. E. В кн.: Конференция: Проблемы постмагматического рудообразования. Т. 2. Прага, Изд-во Чешск. АН, 1965, с. 432.
291. Уайт Д. Е. В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 479.
292. Набоко С. И., Главатских С. Ф. «Докл. АН СССР», 1970, 191, с. 684.
293. Лебедев Л. М. «Геол. рудн. месторожд.», 1970, 12, № 4, с. 84.
294. Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. «Докл. АН СССР», 1969, 184, с. 943.
295. Verhoogen J. Econ. Geol., 1938, 33, No. 1.
296. Garrels R. M. Econ. Geol., 1944, 39, No. 7.
297. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
298. Чухров Ф. В. «Сов. геология», 1965, № 2, с. 3.
299. Смирнов С. С. «Зап. Всеросс. мин. об-ва», 1947, 76, № 1, с. 23.
300. Sillen L. G. Stability Constants of Metal — Ion Complexes. P. I. Inorganic Ligands. Lond., 1971.
301. Тугаринов А. И., Наумов В. Б. «Геохимия», 1972, № 3, с. 259.
302. Коржинский Д. С. Физико-химические основы парагенезиса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.
303. Barton P. B. et al. Mineral. Soc. Amer. Special Paper, 1963, 1, p. 171.
304. Тулмин П., Кларк С. П. В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 367.
305. Тугаринов А. И., Наумов В. Б. «Геохимия», 1969, № 2, с. 131.
306. Суражский Д. Я. Методы поисков и разведки месторождений урана. М., Атомиздат, 1960.
307. Хейнрих Э. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. Пер. с англ. М., «Мир», 1962.
308. Котов Е. И. В кн.: Геология и вопросы генезиса эндогенных урановых месторождений. М., «Наука», 1968, с. 302.
309. Котов Е. И. и др. В кн.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений. М., «Наука», 1970, с. 146.
310. Мельников И. В. и др. В кн.: Геология и вопросы генезиса эндогенных урановых месторождений. М., «Наука», 1968, с. 388.

311. Fuchs I. H., Hoekstra H. R. Amer. Miner., 1959, 44, p. 1057.
312. Левин В. Н. В кн.: Геология и вопросы генезиса эндогенных урановых месторождений. М., «Наука», 1968, с. 161.
313. Толкунов А. Е. Там же, с. 172.
314. Власов Б. П., Левин В. Н. Там же, с. 235.
315. Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М., «Недра», 1969.
316. Тананаева Г. А. В кн.: Геология и вопросы генезиса эндогенных урановых месторождений. М., «Наука», 1968, с. 421.
317. Дымков Ю. М. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1962, 91, с. 299.
318. Дымков Ю. М. «Атомная энергия», 1966, 20, с. 256.
319. Барсуков В. Л. В сб.: Вопросы прикладной радиогенезологии. Вып. 2. М., Атомиздат, 1967, с. 150.
320. Тишкин А. И. В кн.: Геология гидротермальных урановых месторождений. М., «Наука», 1966, с. 332.
321. Барсуков В. Л. и др. «Атомная энергия», 1971, 31, с. 28.
322. Sims P. K. Econ. Geol., 1956, 51, p. 739.
323. Wright H. D. Econ. Geol., 1954, 49, p. 129.
324. Мельников И. В. «Геол. рудн. месторожд.», 1961, № 3, с. 28.
325. Власов Б. П. и др. Геология месторождений уран-молибденовой формации. М., Атомиздат, 1966.
326. Шукин С. И. «Зап. Всес. мин. об-ва», 1962, 91, с. 253.
327. Leroy J., Poty V. Mineralium Deposita, 1969, 4, p. 395.
328. Sassano G. P. et al. Can. Jour. Earth Sci., 1972, 9, 2, p. 141.
329. Щербина В. В., Щербаков Д. И. В кн.: Геология, поиски и разведка месторождений урана. Ч. I. М., Госгеолтехиздат, 1955.
330. Бетехтин А. Г. «Геол. рудн. месторожд.», 1959, № 1, с. 3.
331. Day R. A. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, p. 3180.
332. Барсуков В. Л., Наумов Г. Б., Соколова Н. Т. В кн.: Основные черты геохимии урана. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 139.
333. Наумов Г. Б., Миронова О. Ф. В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М., «Наука», 1971, с. 61.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Условные обозначения	7
Глава 1. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ	9
Зависимость констант равновесия ионных реакций от температуры	9
Способы расчетного определения констант равновесия ионных реакций при повышенных температурах	16
Предлагаемый способ расчетного определения констант диссоциации и произведений растворимости	27
Константы диссоциации сероводородной и сернистой кислот	32
Равновесия в сульфидных и карбонатных растворах	37
Произведения растворимости сульфидов тяжелых металлов	41
Зависимость констант диссоциации слабых электролитов от давления	43
Коэффициенты активности ионов в водных растворах	45
Глава 2. РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАМИ	59
Зависимость константы Генри от температуры	59
Растворимость газов в водно-солевых растворах	62
Равновесия в системах $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{S—H}_2\text{O}$	66
Глава 3. РАВНОВЕСИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ S—H₂O	79
Соотношение между Eh , f_{O_2} (f_{H_2}) и pH	79
Краткий обзор исследований равновесий в системе S—H ₂ O	82
Константы равновесия реакций	90
Равновесия в закрытой системе $\text{S}_{(\text{ж})}\text{—H}_2\text{O}$	99
Глава 4. РАВНОВЕСИЯ МЕЖДУ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАМИ	108
Зависимость растворимости твердых веществ в воде от температуры и давления	108
Метастабильное равновесие между раствором и осадком	112
Зависимость растворимости от состава раствора	114

Растворимость сульфидов тяжелых металлов в воде и водных растворах при отсутствии комплексообразования	119
Экспериментальные определения растворимости сульфидов при комнатной температуре	122
Экспериментальные определения растворимости сульфидов при повышенных температурах	132
Константы нестойкости комплексов тяжелых металлов при повышенных температурах	146
Расчетное определение растворимости сульфидов в растворах сложного состава	154
Глава 5. РАВНОВЕСИЯ В НЕКОТОРЫХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ	
Некоторые общие сведения по химии урана в водных растворах	159
Гидролиз уранил-иона в растворе. Сульфатные комплексы шестивалентного урана	167
Равновесия в карбонатных растворах, содержащих шестивалентный уран	175
Равновесия окислительно-восстановительных реакций в системе UO_2-S-H_2O	192
Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием урана; свободная энергия уранил-иона	204
Глава 6. СОСТАВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ	
Фугитивности кислорода и серы в природных гидротермальных системах	209
Концентрации важнейших компонентов в гидротермальных растворах	219
Концентрации тяжелых металлов	228
Глава 7. ПЕРЕНОС ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ И ОБРАЗОВАНИЕ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ	
Формы переноса тяжелых металлов	236
Причины осаждения рудных минералов	252
Глава 8. ПЕРЕНОС И ОТЛОЖЕНИЕ УРАНА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМИ РАСТВОРАМИ	
Температура и давление	256
Состав растворов	258
Формы переноса урана гидротермальными растворами	261
Условия осаждения урана и образования первичных урановых минералов	273
Литература	277