

С. А. Коренбаум. **Физико-химические
условия
кристаллизации
минералов
ВОЛЬФРАМА
И МОЛИБДЕНА
в гидротермальных
средах**



Издательство
«Наука»
Москва
1970

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ФИЛИАЛ ИМЕНИ В. Л. КОМАРОВА

ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

С. А. Коренбаум. **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ**
УСЛОВИЯ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МИНЕРАЛОВ
ВОЛЬФРАМА
И МОЛИБДЕНА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ
СРЕДАХ

1681

553.21/24

1553.46



Издательство
«Наука»
Москва
1970



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
МИНЕРАЛОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СРЕДАХ

С.А. Коренбаум, Изд. "Наука", 1970, стр.

На основе экспериментальных работ и с помощью известных эмпирических закономерностей вычислены приближенные термодинамические константы ряда комплексных соединений вольфрама и молибдена в водном растворе. Рассчитаны и представлены на физико-химических диаграммах области кристаллизации молибденита, шеелита и вольфрамита для температур до 400°С.

Установлено, что наиболее обычной формой молибдена в растворе является молибденовая кислота, а вольфрама — вольфрамовая, в разной степени диссоциированные в зависимости от рН.

Для кристаллизации молибденита наиболее благоприятны восстановительная среда и повышенная кислотность. Повышение концентрации фтора препятствует кристаллизации молибденита. Существуют значения концентрации серы, при которых устойчивость молибденита максимальна.

Шеелит в равновесии с кальцитом легче кристаллизуется в нейтральных и кислых средах. Увеличение концентрации углекислоты, температуры и ионной силы раствора препятствуют кристаллизации шеелита. В ассоциации с флюоритом образование шеелита контролируется концентрацией фтора.

Для кристаллизации вольфрамитов благоприятны кислые среды. Повышение температуры, а также возрастание концентрации серы, углекислоты, отчасти фтора уменьшают поле вольфрамита. Рассматривается влияние внешних факторов на состав вольфрамита и содержание молибдена в шеелите.

Образованию растворимых форм вольфрама и молибдена способствует повышение температуры, щелочности и концентрации летучих.

Таблиц 9. Иллюстраций 61. Библ. 180 назв.

Ответственные редакторы

кандидат геолого-минералогических наук И.Н. ГОВОРОВ

кандидат геолого-минералогических наук С.А. ШЕКА

ВВЕДЕНИЕ

Литература, в которой с тех или иных позиций описываются месторождения вольфрама и молибдена, весьма многочисленна. В большинстве работ авторы пытаются объяснить генетические особенности месторождений. Однако использование только геологических материалов часто не дает желаемых результатов. Поэтому в последние годы намечается тенденция к более глубокому и тщательному изучению химизма процессов. К настоящему времени накопился достаточно богатый материал по физико-химическим свойствам конденсированных (твердых, жидких) и растворенных веществ, имеются сравнительно надежные методы их экстраполяции в область высоких температур и давлений. В предлагаемой работе сделана попытка конкретизировать физико-химические условия, в которых происходит кристаллизация минералов вольфрама и молибдена, а также условия, наиболее благоприятные для их растворения.

В первых главах дается краткая характеристика термодинамических методов, использовавшихся в работе, приводятся физико-химические константы веществ и способы вычисления констант в случаях, когда отсутствуют их экспериментальные значения. Рассмотрение этого материала в отдельных главах позволяет следующие разделы целиком посвятить изучению влияния внешних параметров среды на минералообразование.

В последней главе освещаются некоторые особенности геологии и минералогии месторождений вольфрама и молибдена, для объяснения которых используются результаты, полученные в предыдущих главах. Уточняются некоторые вопросы, связанные с формированием месторождений.

В основу работы положены многочисленные экспериментальные исследования по химии молибдена и вольфрама, рассеянные в обширной химической литературе. Часто неполные, порой противоречивые, они позволяют, тем не менее, составить достаточно ясное представление о наиболее важных сторонах процессов растворения и кристаллизации минералов. Термодинамические методы, использованные в работе, не новы. В отечественной литературе они нашли широкое применение после выхода трудов Р.М. Гаррелса, П.Б. Бартона, А.А. Маракушева и других. Принцип дифференциальной подвижности компонентов Д.С. Коржинского, дополняя классические методы термодинамики, позволяет полнее охарактеризовать процессы гидротермального минералообразования.

Быстрое развитие химии и геохимии, новые экспериментальные данные более совершенные методы экстраполяции физико-химических величин, постоянно появляющиеся в литературе, позволяют рассматривать настоящую работу лишь как определенный этап в изучении геохимии вольфрама и молибдена, многие аспекты которой будут, по-видимому, дополнены в самое ближайшее время.

Автор выражает свою признательность сотрудникам Дальневосточного геологического института И.Н. Говорову, Н.С. Никольскому и С.А. Шеке за ценные указания и обсуждения, сотрудникам ГЕОХИ И.Л. Ходаковскому и Г.Ф. Ивановой за ряд критических замечаний, сделанных при просмотре рукописи.

Значительная часть весьма трудоемкой вычислительной работы проделана В.Г. Судзеловской. В период окончания работы представилась возможность использовать вычислительную машину "Мир" вычислительной лаборатории отдела технической кибернетики ДВ филиала СО АН СССР. Вычисления производились сотрудниками этой лаборатории Э.Б. Кулешовой и В.М. Гурьяновым.

Глава I

СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РУДООБРАЗУЮЩИХ СРЕД

Изучение включений в минералах, исследования выходящих на поверхность газов и гидротерм в районах развития современного вулканизма дают возможность судить о составе и свойствах гидротермальных растворов. Конечно, значительные методические трудности анализа малых количеств раствора, заключенного в полостях включений, трудности его извлечения позволяют определять с большей или меньшей точностью только основные компоненты минералообразующей среды и не дают еще систематических сведений об изменении состава раствора в процессе минералообразования. Они не всегда позволяют достоверно оценить кислотность-щелочность раствора, содержание тяжелых элементов и проч. Тем не менее, полученные данные представляют большую ценность и используются для оценки концентраций компонентов гидротермального раствора.

О составе растворов, формирующих грейзеновые месторождения с вольфрамитом, дает представление работа Т.М. Суцевской и Г.Ф. Ивановой (1967), в которой приводятся химические составы водных вытяжек из кварца и вольфрамита кварцево-вольфрамитовых жил Дедовогорского и Спокойного месторождений (Забайкалье), сопровождающихся грейзенизацией.

Результаты анализов показывают, что в растворах преобладают ионы натрия, калия, кальция, хлора, гидрокарбоната и фтора, концентрации которых достигают 0,2–0,4 и более *моль/л*. Во включениях одного из месторождений обнаружены большие количества жидкой углекислоты, до 8,84 *моль/л*. Рассчитанные значения рН для 300°С изменяются от 6,35 до 7,08. Включения в минералах из этих месторождений не содержат минералов-узников и гомогенизируются в жидкую фазу в температурном интервале 260–310°С. Ионная сила растворов колеблется от 0,3 до 1,3.

В целом близкие характеристики состава растворов получены И.Н. Говоровым, Т.Г. Филипповой и М.И. Ефимовой (1968) для вытяжек из включений в минералах редкометалльных месторождений апокарбонатно-грейзеновой и кварцево-касситеритово-вольфрамитовой формаций. По данным этих иссле-

дователей, концентрации отдельных ионов (натрия, калия, кальция, хлора, фтора) нередко превышают 1 моль на кг H_2O , а ионная сила растворов достигает 3,019. Но в вытяжках из кварца собственно редкометалльных жил, определения по которым представляются наиболее надежными, концентрации компонентов значительно ниже и не превышают нескольких сотых или десятых моля на 1 кг H_2O при ионной силе до 0,560.

В работе Т.М. Сушевской, Ф. Мрня и Янечка (1968) по месторождению Циновец (Чехословакия) показано, что кристаллизация минералов кварц-касситерит-вольфрамитовой ассоциации происходила из растворов, в которых наряду с ионами натрия, калия, кальция, хлора и гидрокарбоната наблюдаются высокие, порядка нескольких г/л, концентрации фтора и лития.

Температуры образования вольфрамита, как можно судить по результатам гомогенизации и декрепитации ассоциирующего с ним кварца, лежат чаще всего в интервале $280-350^{\circ}C$. В упомянутой выше работе И.Н. Говорова и др. (1968) для руд кварцево-касситерито-вольфрамитовой формации, содержащих молибденит и шеелит, указывается интервал $280-360^{\circ}C$. Исследования газовой-жидких включений на близком по типу редкометалльном месторождении Караоба кварцево-жильной формации с грейзенами (Баншикова, 1965) показали, что основная масса вольфрамита, а также молибденит и касситерит кристаллизовались из жидких гидротермальных растворов, гомогенизовавшихся при температурах ниже $320-340^{\circ}C$. Кристаллизация продолжалась до температуры $260^{\circ}C$. Ранние этапы минералообразования на этом месторождении имели место в пневматолитовую стадию из растворов, гомогенизовавшихся в газовую фазу. Близкий температурный интервал отложения ($285-335^{\circ}C$) установлен Е.И. Котовым и др. (1968) для руд редкометалльно-вольфрам-молибденовой стадии одного из Забайкальских месторождений. Е.М. Лазько и др. (1968), изучавшие вольфрамиты Восточнозабайкальских месторождений Букука и Белуха, считают, что главная масса вольфрамита выделялась при температурах $325-345^{\circ}C$. Относительно высокие температуры кристаллизации вольфрамита ($352-376^{\circ}C$) указываются А.М. Кокориным и Д.К. Кокориной для одного из оловянных месторождений Комсомольского района. Эти результаты выглядят исключением, т.к. в большинстве случаев максимальные температуры гомогенизации включений в минералах, сингенетичных с вольфрамитом, не превышают $350^{\circ}C$, а для Забайкальских месторождений составляют $310-335^{\circ}C$. Наиболее низкая из известных нам температур кристаллизации вольфрамитов ($195^{\circ}C$) определена Е.И. Котовым и др. (1968) для образований кварц-гюбнеритовой стадии, формирующихся в краевых частях одного из Забайкальских месторождений.

О химическом составе растворов, образующих собственно молибденовые месторождения, можно судить по данным А.П. Берзиной и В.И. Сотникова (1968) для Сорского медно-молибденового месторождения. Анализы большинства элементов выполнены с помощью квантометра, позволившего установить наличие в растворах марганца, алюминия, никеля и титана в концентрациях до нескольких сотых моль/л. Концентрации железа и магния не превышали $0,1-0,2$ моль/л, калия — $0,5$ моль/л. Колебания концентраций кальция

и натрия имели место в пределах от 0,2 до 1,7 и от 0,6 до 2,7 моль/л соответственно. Установлены высокие содержания углекислого газа – от 6 до 15,6 моль/л и от 0,04 до 0,2 моль/л фтора. Какие-либо данные о присутствии в растворах хлора этими авторами не приводятся.

Ионная сила растворов включений по приблизительным подсчетам колеблется от 1,1 до 6,0, но в период отложения молибденита она, видимо, не превышала 2,0. Результаты изучения состава растворов включений из кварц-молибденовых месторождений Забайкалья, приводимые Л.И. Колтун и др. (1968), в отличие от данных А.П. Берзиной и В.И. Сотникова, свидетельствуют о хлоридно-натриевом составе растворов основной рудной стадии.

Кристаллизация молибденита происходит в широком температурном интервале. На Сорском месторождении жилы первой кварц-молибденитовой стадии, судя по результатам гомогенизации включений в кварце, кристаллизовались в интервале 470–390°С, жилы второй стадии – 290–220°С. На Кунрадском месторождении (Юдин, 1968) кристаллизация минералов молибденитовой стадии происходила при температурах 400–360°С; на Каджаранском медно-молибденовом месторождении (Карамян, Маданян, 1968) молибденит образовывался совместно с кварцем при температурах 260–350°С. Температурный интервал 260–335°С установлен Е.И. Котовым (1968) для одного из Забайкальских месторождений.

Многие исследователи устанавливают довольно высокие (более 400°С) температуры образования молибденита ранних стадий. Кроме упомянутого выше Сорского месторождения, интервал 325–420°С установлен для молибденитов месторождений Забайкалья, в частности Жирекенского (Пизнюра, 1968; Лазько и др., 1968). Медно-молибденовая минерализация в скарнах Южно-Янгиканского месторождения, по свидетельству Б.В. Мамонтова (1968), также формировалась в интервале 425–375°С.

С другой стороны, приводимые данные свидетельствуют о том, что кристаллизация молибденита продолжается и при сравнительно низких температурах, порядка 220–250°С и менее.

Включения в минералах скарновых месторождений вольфрама и молибдена изучались В.Ф. Лесняком (1957, 1961). Для одного из месторождений Средней Азии им установлено, что растворы во время кристаллизации шеелита были сильно насыщены углекислотой, которая, по-видимому, была одним из главных факторов обильного осаждения этого минерала (Лесняк, 1961). Растворы, отлагавшие шеелит и несколько позже молибденит, были насыщены, кроме того, хлоридами и фторидами и имели температуру не выше 300°С. Включения рудной стадии гомогенизировались в жидкую фазу. Изучение включений в минералах месторождения Тырны-Ауз на Северном Кавказе показало, что отложение шеелита в скарновый этап происходило из растворов, гомогенизирующихся в газовую фазу при температурах 280–400°С. Шеелиты послескарнового этапа кристаллизовались из жидких растворов при температурах 180–320°С. В пневматолитовую стадию и в начале гидротермальной стадии растворы были насыщены хлоридами и фторидами; по мере охлаждения растворов концентрация летучих уменьшалась. К сожа-

лению, цифровые данные по концентрациям компонентов во включениях из скарных месторождений в этих работах не приводятся, но обилие галита, сильвина, пирита и др. твердых фаз во включениях ранних этапов позволяет утверждать, что минерализация растворов составляла сотни граммов на литр.

Изучение состава вод термальных источников, в которых несомненно присутствуют компоненты глубинного происхождения, подтверждает те выводы о составе гидротермальных растворов, которые могут быть получены при анализе включений (Набоко, 1966). Многочисленными работами советских (Набоко, 1959, 1963; Иванов, 1960, 1961; Сидоров, 1966 и др.) и зарубежных (Уайт и Уоринг, 1965; Уайт, 1965; Махон, 1965 и др.) исследователей показано, что в глубинных водах преобладающими компонентами являются натрий, кальций, калий и хлор, концентрация которых измеряется чаще всего десятими долями моля на литр. Концентрации серы и углекислого газа достигают иногда этой же величины, а содержание фтора, как правило, на 2–3 порядка ниже. В глубоких скважинах встречаются растворы со значительно более высокой концентрацией основных компонентов (Уайт, Андерсон, Грубб, 1965), достигающей нескольких молей на литр (около 2 моль/л Na; 1 моль/л Ca; до 5 моль/л Cl). Количество других, в частности рудообразующих компонентов, в термальных источниках сильно колеблется; многие из источников выносят значительные количества рудных элементов: меди, молибдена, ванадия, ртути и проч. Материалы изучения включений в минералах и термальных вод показывают, что рудообразующие растворы в большинстве случаев являются жидкими. Состав их колеблется в очень широких пределах. Концентрации таких контролирующих рудоотложение анионов, как сера, фтор и углекислота часто достигают величин порядка $n \cdot 10^{-1}$ моль/л. Такой же порядок имеют концентрации натрия, кальция, иногда калия. Некоторые упомянутые выше работы дают основание считать, что иногда концентрации указанных компонентов измеряются целыми молями. Общая концентрация растворов также сильно колеблется. Ионная сила их меняется от нескольких десятых до 2–3 и более единиц. Колебания кислотности-щелочности в большинстве случаев не выходят за пределы 3–9 единиц водородного показателя. Более кислые термальные воды, наблюдающиеся в областях современного вулканизма, для глубинных условий, по-видимому, не характерны.

Опираясь на эти данные, можно считать, что принятые в работе значения ионной силы 0,1 и 3,0 охватывают в основном тот диапазон концентраций, который характерен для гидротермальных растворов. Высокие концентрации ряда элементов, которые, судя по расчетам, необходимы для отложения некоторых минералов, можно считать реальными, если эти концентрации для основных петрогенных компонентов не превышают 1–2 моля на литр. К сожалению, имеющиеся материалы не достаточны для того, чтобы судить о том, насколько специфичен состав растворов, формирующих собственно вольфрамовые и молибденовые месторождения. Совершенно недостаточна информация о концентрациях ряда второстепенных элементов. Все это вносит существенный элемент гипотетичности и неопределенности в выбор соответству-

ющих расчетных величин, заставляя в некоторых случаях считать реальными слишком высокие или слишком низкие значения. Однако изучение геологических материалов по месторождениям, экспериментальные работы, непосредственный анализ вещества растворов во включениях и другие методы в целом дают достаточно надежный материал для характеристики параметров среды: температуры, давления, кислотности-щелочности и т.п. Эти данные с соответствующими ссылками используются в дальнейшем при рассмотрении конкретных объектов.

Глава II

МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ТИПЫ ДИАГРАММ

Прежде чем непосредственно перейти к рассмотрению физико-химических условий кристаллизации, остановимся коротко на характеристике применяемых методов, а также на тех допущениях и ограничениях, которые необходимо иметь в виду при интерпретации полученных результатов.

Методы изучения

В работе используются физико-химические методы, широко освещаемые в геологической литературе последних лет. После появления сводных работ Р. Гаррелса (1962), Г. Хелгесона (1967), целиком посвященных химизму процессов в гидротермальных растворах и детально освещающих методические приемы, видимо, не имеет смысла вновь останавливаться на этих вопросах. В работе все основные результаты представлены графически на диаграммах концентраций, где по осям координат отложены концентрации компонентов, и диаграммах химической активности, по осям которых откладываются химические активности компонентов, в том числе активность иона водорода (pH), или диаграммах Eh — pH.

Диаграммы последнего типа использовались для изучения реакций, равновесие которых определяется, главным образом, окислительно-восстановительными и кислотно-щелочными свойствами среды. Связь между окислительным потенциалом (Eh), кислотностью (pH) и концентрациями растворенных веществ определяется уравнением

$$Eh = E^{\circ} + \frac{RT}{n_e F} \ln Q, \quad \text{где}$$

$R = 8,314$ Дж/град · моль — универсальная газовая постоянная; $F = 96496$ кулона — константа Фарадея; n_e — коэффициент при числе электронов в реакции; Q — произведение активности продуктов реакции, деленное на произведение активностей исходных веществ при условии, что величина активности возведена в степень, показатель которой равен коэффициенту при этом веществе в химическом уравнении реакции; $E^{\circ} = \Delta G_{\text{реак}} / n_e 23,06$,

в котором $\Delta G_{\text{реак}}$ — свободная энергия реакции, а 23,06 ккал/вольт — константа для перевода калорий в вольты. Активности твердых и жидких фаз принимаются равными единице.

Приводимые диаграммы позволяют рассмотреть одновременно условия протекания целого ряда реакций, связанных с образованием того или иного минерала. Расчет диаграмм с участием минералов переменного состава, используемый при изучении равновесий с вольфрамитом и молибденсодержащим шеелитом, производится по методике, рассмотренной ранее (Коренбаум, 1967). Границы устойчивости воды на диаграммах Eh — pH вычислены при давлении 1 и 1000 атм.

Допущения и ограничения

Природные гидротермальные растворы являются сложными многокомпонентными системами, состав и концентрация которых в каждом отдельном случае различны. Ионная сила этих растворов изменяется от десятых долей до 2–3, а иногда до 7–9 единиц. Поведение ионов в растворах столь высокой концентрации сильно отличается от поведения их в идеальных растворах. Достаточно строгое использование соотношений, выведенных для идеальных растворов, возможно в случаях, когда ионная сила не превышает 0,001. В растворах более высоких концентраций нарушается прямо пропорциональная зависимость между активностью компонентов и их концентрацией. Поэтому для таких растворов вводится понятие термодинамической концентрации, или активности, компонента (a_i), которое представляет собой произведение концентрации компонента i (m_i) на некоторый коэффициент γ_i , называемый коэффициентом активности компонента i , т.е. $a_i = \gamma_i \cdot m_i$. Существующие методы позволяют с большей или меньшей степенью надежности оценить величину коэффициентов активности в растворах с большой ионной силой. Для растворов с ионной силой до 0,1 удовлетворительные результаты дает теория Дебая-Гюккеля, для растворов более высоких концентраций, там где нет эмпирических данных, используется теория специфического взаимодействия ионов (Харнед, Оуэн, 1952) или недавно предложенный Г. Хелгесоном (1967) метод дельта-приближения.

В предлагаемой работе часть термодинамических расчетов делается исходя из предположения о том, что активности растворенных компонентов равны их концентрации в растворе. Это означает, что коэффициенты активности растворенных веществ принимаются равными единице. Такое допущение правомерно, вообще говоря, для сильно разбавленных растворов. Тем не менее, такого рода расчеты имеют известный смысл, так как при относительной простоте могут рассматриваться по крайней мере как грубое полуколичественное приближение. Результаты этих расчетов представлены на диаграммах химической активности, которые можно рассматривать и как концентрационные диаграммы, но при условии большого разбавления.

Другая часть вычислений проводится с учетом коэффициентов активности в растворах с ионной силой 0,1 и 3,0. Эти вычисления иллюстрируются концентрационными диаграммами, которые отражают и влияние на равновесия валовой концентрации веществ в растворе (ионной силы).

Температурная экстраполяция основана частично на экспериментальных данных, частично на термодинамических расчетах с учетом изменения теплоемкости. Такие расчеты обеспечивают достаточно высокую точность. Для воды использовались значения свободной энергии при давлении, соответствующем давлению насыщенного пара, так как именно при этих условиях определена большая часть термодинамических констант при повышенных температурах. Все расчеты в дальнейшем производятся для температур 25, 200, 300 и 400°С (298, 473, 573, 673°К). Расчет равновесий для надкритической температуры (400°С) с использованием констант для жидкой фазы оправдывается тем, что растворы имеют значительно более высокую критическую температуру, чем чистые растворители. Так, согласно опытам Сорираяна и Кеннеди (Sourirajan, Kennedy, 1962), критическая линия, ограничивающая существование двух фаз (жидкость и газ) в системе $H_2O - NaCl$ при температуре 400°С достигается, когда давление составляет 285 бар, а содержание $NaCl - 2,6$ весовых процента (0,45 моль/л).

Даже для чистой воды при давлениях более 400 бар удельный объем H_2O становится меньше $2,0 \text{ см}^3/\text{г}$, и термодинамические свойства ее приближаются к таковым жидкости. Изменение свободной энергии с повышением давления, по данным Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960), при давлении более 400 бар и температуре 400°С незначительно. Это хорошо видно на диаграмме (рис. 1), показывающей зависимость ΔG_{H_2O} от давления при разных температурах. Как уже говорилось, давление, при котором проводимые расчеты будут ближе всего соответствовать действительности, отвечает давлению насыщенного пара. При давлениях более низких вода обращается в пар, и использование термодинамических соотношений, выведенных для водных растворов, в этом случае недопустимо. При более высоких давлениях изменение термодинамических свойств жидкой воды, как видно из диаграммы, весьма незначительно и сколько-нибудь существенно не изменит картину, полученную в условиях давления, равного давлению насыщенного пара. Однако изменения термодинамических констант соединений в зависимости от давления, по данным И.Н. Говорова (1968), становятся заметными при температурах более 300°С и давлениях, превышающих давления насыщенного пара воды на сотни атмосфер.

Ощутимые погрешности при вычислениях возможны в тех случаях, когда отсутствуют надежные, определенные экспериментально термодинамические константы и в расчеты вводятся величины, вычисленные на основании полуэмпирических закономерностей, установленных при изучении более или менее сходных веществ. Методы определения энтропии и теплоемкости ионов детально рассматриваются в дальнейшем. В ряде случаев использовались константы, вычисленные другими авторами. Таковы, например, значения энтропий некоторых ионов, заимствованные у Латимера (1954), уравнения констант диссоциации для сероводородной кислоты, предложенные И.Л. Ходаковским и др. (1965). Рассчитанные значения констант, в отличие от определенных экспериментально, выделены в соответствующих таблицах. Обсуждение достоверности применяющихся способов вычисления констант

для каждого отдельного случая приводится в следующей главе. Все расчеты сделаны при условии, что активность твердых веществ и воды равна единице. Концентрация всех веществ выражается в единицах моляльности, т.е. в количестве молей вещества на 1000 г воды. Обозначается концентрация символом элемента, заключенного в квадратные скобки во всех случаях, когда концентрация вещества принимается равной его химической активности, т.е. когда в силу допущения $\gamma_i = 1$. Символ m_i вместо $[i]$ используется для обозначения концентрации при $\gamma_i \neq 1$, когда учитывается различие между концентрацией и активностью компонента в растворе (последняя в этом случае обозначается символом a_i). Давление газовой фазы выражается в атмосферах и обозначается буквой P .

Концентрации ионов рудных компонентов (молибдена и вольфрама) в растворе принимаются равными 10^{-6} моль/кг H_2O . В отдельных случаях для того, чтобы показать, как влияет изменение концентрации на растворимость того или иного минерала, вычисления производились при других значениях концентраций. Концентрация 10^{-6} для ионов редких металлов не является ничтожно малой и соответствует $0,2-0,3$ мг · иона/литр. Более низкие концентрации, порядка $10^{-8}-10^{-10}$, по-видимому, исключают значительные перемещения молибдена и вольфрама, а также других металлов в гидротермальных растворах. Концентрации более высокие чем 10^{-6} соответствовали бы относительно концентрированным растворам, которые, надо полагать, встречаются не часто. Рассматривая предлагаемые диаграммы, следует помнить, что формы нахождения многих ионов, особенно ионов тяжелых металлов, в водном растворе изучены очень слабо. Это значит, что в каком-то интервале условий могут существовать более или менее устойчивые соединения, учет которых мог бы в большей или меньшей степени изменить очертания полей на диаграммах. Выявление новых ионных форм — задача, связанная с экспериментальным изучением растворов. При написании работы учитывались все достаточно изученные ионные формы молибдена и вольфрама. В тех случаях, когда количественная интерпретация была невозможна, строились качественные диаграммы.

Поля существования растворенных веществ на диаграммах разделены линиями, ограничивающими области, в пределах которых рассматриваемое растворимое вещество преобладает. При построении диаграмм, кроме специально оговоренных случаев, допускается, что в каждой точке диаграммы существуют только преобладающие растворимые формы, причем концентрации этих форм в пределах всего поля их существования постоянны и равны общей концентрации данного вещества. Такой способ изображения, предложенный Р.М. Гаррелсом (1962), упрощает диаграммы и облегчает их чтение.

Глава III

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕЩЕСТВ ПРИ СТАНДАРТНЫХ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ, ВОДА, ГАЗООБРАЗНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Термодинамические константы большинства газов и твердых фаз – минералов, с которыми придется иметь дело в дальнейшем, определены с достаточной степенью точности и приводятся в общеизвестных справочниках: в Справочнике химика, т. 1 (1962); Кратком справочнике физико-химических величин (1963); справочниках Россини и др. (Rossini, Wagman, and ath., 1952), Латимера (1954). Часть данных заимствована из статей, ссылки на которые имеются в таблице 1, в которой приводятся значения констант.

Величина свободной энергии молибденита заимствована из Справочника химика. Более поздние данные Роби (Robie, 1962) дают несколько иные результаты и используются для сравнения.

Из достаточно многочисленных определений термодинамических констант шеелита (CaWO_4) и повеллита (CaMoO_4) в дальнейшем используются данные Т.Н. Резухиной и др. (Резухина, Левицкий, Френкель, 1966; Резухина, Левицкий, 1967), полученные методом электрохимических измерений. Эти данные удовлетворительно соответствуют результатам, полученным другими методами (Tammann, Westerhold, 1926; Резухина, Герасимов, Симаков, 1949; Muldrow, Nepler, 1958). Термодинамические константы шеелита и повеллита, определенные Барани (Barany, 1962) методом калориметрии осаждения и пересчитанные с использованием новых данных для компонентов, как это сделано И.Л. Ходаковским и И.В. Мишиным (1968), используются в совокупности с величинами энтропий, полученными Кингом и Веллером (King, Weller, 1961; Weller, King, 1962), для сравнения и оценки возможных ошибок. Величины основных термодинамических констант шеелита, приводимые Васильевой, Мудрецово́й и Никитиной (1968) и рассчитанные из констант равновесия при высоких температурах, имеют несколько меньшую точность и в работе не используются. Величина изобарно-изотермического потенциала ферберита (определенная Т.Н. Резухиной и др.) заимствована из работы В.С. Урусо-

Термодинамические константы твердых, жидких и газообразных веществ,
использованные в работе

Минерал	298° K		Коэфф. уравнения $C_p = a + bT - cT^{-2}$			473° K	573° K	673° K	Литературный источник**
	$\Delta G^{298},$ ккал	$\Delta S^{298},$ ккал моль·град	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-3}$	$\Delta G^{473},$	$\Delta G^{573},$	$\Delta G^{673},$	
						ккал	ккал	ккал	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17 CaCO ₃ (кальцит)	-269,78	22,2	24,98	5,24	6,20	-274,64	-278,24	-282,34	
CaF ₂ (флюорит)	-277,7	16,46	14,3	7,28	-0,47	-281,34	-284,01	-287,02	
CaO	-144,4	9,5	11,67	1,08	1,56	-146,53	-148,10	-149,88	
Ca(OH) ₂	-214,33	18,2	19,07	10,8	-	-218,49	-221,61	-225,17	
CaWO ₄ (шеелит)	-366,2	27,0	26,48	10,945	-	-372,24	-381,68	-381,68	Резухина, 1966
CaWO ₄ - " -	-366,7	30,2	26,48	10,95	-	-373,30	-378,05	-383,38	Barany, 1962; King, Weller, 1961.
CaMoO ₄ (повеллит)	-346,6	28,6	26,1	12,6	-	-352,93	-357,54	-362,73	Резухина, 1967.
CaMoO ₄ - " -	-344,0	29,3	27,33	-	-	-350,32	-354,78	-359,73	Barany, 1962; Weller, King, 1963.
Fe ₂ O ₃ (гематит)	-177,1	21,5	23,36	17,24	3,08	-182,07	-185,90	-190,40	
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	-242,4	35	39,92	18,86	10,01	-250,27	-256,24	-263,17	
FeO	-58,4	12,9	12,62	1,492	0,762	-61,20	-63,21	-65,44	



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
FeS ₂ (пирит)		- 39,84	12,7	17,88	1,32	3,05	-42,76	- 44,99	- 47,54	
FeS _α (пирротин)		- 23,32	16,1	5,19	26,40	-	-	-	-	
FeS _β - " -				17,40	-	-	- 26,84	- 29,39	-	
FeS _γ - " -				12,20	2,38	-			- 32,14	
FeCO ₃ (сидерит)		-161,06	22,2	11,63	26,8	-	-165,91	-169,49	-173,66	
FeWO ₄ (ферберит)		-259,8	31,5	26,1	12,6		-266,64	-271,54	-277,02	Урусов и др., 1967; Weller, 1966.
MnWO ₄ (гюбнерит)		-287,8	32,3	26,0	12,26		-294,77	-299,73	-305,27	Прошина и др., 1960; Резухина, 1967.
MoS ₂ (молибденит)		- 53,8	16,9	11,20	13,50	-	- 57,46	- 60,13	- 63,10	
MoS ₂ - " -		- 58,38	14,96	11,20	13,50	-	- 61,70	- 64,12	- 66,88	Robie, 1962.
MnCO ₃		-195,4	20,5	21,99	9,30	-4,69	-199,92	-203,23	-207,00	
MnO		- 86,69	14,27	11,11	1,94	-	- 89,69	- 91,79	- 94,09	
Mn ₂ O ₃		-213,54	26,4	24,73	8,38	-3,23	-219,25	-223,34	-227,93	
Mn ₃ O ₄		-306,0	35,5	34,64	10,82	-2,20	-313,81	-319,45	-325,81	
MnS		- 50,04	18,7	11,4	1,8	-	53,84	- 56,34	- 59,15	
CO ₂ (газ)		- 94,26	51,06	10,55	2,16	2,04	103,63	109,33	115,24	
H ₂ S (газ)		- 7,89	49,15	7,02	3,68	-	-16,86	-22,24	-27,85	
H ₂ O (вода*)		- 56,69	16,72	18	-	-	- 60,36	-63,00	- 65,96	
H ₂ O (при P = 1000 атм)							- 59,90	-62,50	- 65,45	

*Вода при давлении, близком к давлению насыщенного пара.

**В графе не указаны источники, когда константы заимствованы из Справочника химика, т.1 (1962) и Краткого справочника физико-химических величин (1965).

ва, Г.Ф. Ивановой, И.Л. Ходаковского (1967). Энтропия ферберита определена Веллером (Weller, 1966). Для сравнения приводятся расчеты с использованием константы ΔG , вычисленной из $\Delta H_{298} = -274,1$ ккал (Справочник химика, т. 1). Ряд других известных из литературы значений констант ΔG и S для ферберита, приводимых Л.А. Жарковой, Л.И. Герасимовым (1961), Латимером (1954), М.Х. Карапетянцем и М.Л. Карапетянцем (1961), ложатся между этими величинами. Изобарно-изометрический потенциал гюбнерита ($MnWO_4$) определен З.В. Прошиной и Т.Н. Резухиной (1960); энтропия его, определенная позже Т.Н. Резухиной и др., взята нами из упомянутой выше работы В.С. Урусова и др. (1967). Для определения условий равновесия при повышенных температурах используются величины изобарно-изотермического потенциала компонентов, вычисляемые по формуле:

$$\Delta G^T = \Delta G^{298} - S^{298} (T - 298) - a (T \ln T - T \ln 298 + 298) + b \frac{(T - 298)^2}{2} \cdot 10^3 -$$

$$- c \cdot \left(\frac{1}{2(298)^2} + \frac{1}{2T} - \frac{1}{298} \right) \cdot 10^{-5},$$

где ΔG^T — свободная энергия компонента при температуре T ;
 ΔG^{298} и S^{298} — свободная энергия и энтропия вещества при стандартных условиях; a , b и c — коэффициенты уравнения $C_p = a + bT - cT^2$; C_p — теплоемкость вещества при постоянном давлении.

Приведенная формула, при наличии соответствующих констант, обеспечивает высокую точность вычислений.

Вычисленные по этой формуле величины ΔG^T являются изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией веществ при температуре T . Эти величины при $T \neq 298^\circ$ отличаются от значений свободной энергии образования веществ из элементов при температуре T ($\Delta G_{обр.}$), которые приводятся в некоторых геологических работах (Летников, 1965; Наумов, Ходаковский, 1966 и др.). При одинаковых исходных данных вычисление условий равновесия реакций приводит к одинаковым результатам независимо от того, какие значения свободной энергии используются ΔG^T или $\Delta G_{обр.}$, но определение параметра ΔG^T для отдельных веществ требует значительно меньшего объема вычислений.

Вычисленные значения средней теплоемкости и изобарно-изотермических потенциалов веществ для температур 200, 300 и 400°С приводятся в таблице 1.

Коэффициенты для вычисления теплоемкости заимствовались из упомянутых выше справочников или из оригинальной литературы.

Теплоемкость пирротина (FeS) вычислялась с учетом различной температурной зависимости ее у каждой полиморфной разновидности.

Для вычисления теплоемкости гюбнерита и шеелита использовались уравнения, предложенные Р.А. Яковлевой и Т.Н. Резухиной (1960). Этими же авторами было предложено уравнение для расчета теплоемкости всех вольфрамов, точность которого оценивается в 3–5%. Их уравнение было использовано при расчете констант ферберита и повеллита.

Величины изобарно-изотермического потенциала воды при высоких температурах заимствованы из работы Писториуса и Шарпа (Pistorius and Sharp, 1960) и пересчитаны из абсолютных значений в относительные, когда за стандартные условия принята температура 298°C и давление в 1 атмосферу. Учитывая, что большая часть экспериментальных работ по определению термодинамических констант при повышенных температурах производилась при давлениях, близких к давлению насыщенных паров над раствором, в расчетах используем значения свободной энергии, соответствующие давлениям, незначительно превышающим давления насыщенного пара при данных температурах. Так, при 200°C взят изобарный потенциал, соответствующий давлению 20 бар , 300°C – 100 бар , 400°C – 300 бар . При этом следует иметь в виду, что дальнейшее увеличение давления изменяет изобарный потенциал очень незначительно. Так, увеличение давления на 100 бар уменьшает его примерно на $0,05\text{ ккал/моль}$ при 200°C , $0,06\text{ ккал/моль}$ при 300°C и $0,08\text{ ккал/моль}$ при 400°C . Аналогичное изменение давления в области давлений более низких, чем давление насыщенного пара, изменяет изобарный потенциал более чем на $1,3\text{ ккал/моль}$. Для температуры 400°C граница между интервалом, где изменение свободной энергии от давления незначительно (более 300 бар), и участком, где оно соизмеримо с таковым для пара (менее 150 бар), постепенная, для более низких температур – резкая (рис. 1).

МОЛЕКУЛЫ И ИОНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Термодинамические константы растворенных недиссоциированных веществ и ионов в водных растворах известны для сравнительно ограниченного числа веществ, а точность их определения часто ниже, чем для твердых. Термодинамические параметры веществ в растворе меняются в зависимости от концентрации и вида соединений, присутствующих в растворе, от давления и температуры. Зависимости эти достаточно сложны, часто слабо изучены и не всегда поддаются учету. Тем не менее, в физической химии существуют более или менее приближенные способы расчета термодинамических констант и разработаны методы их экстраполяции при изменении температуры, концентрации и других параметров среды.

Термодинамические константы растворенных веществ в стандартных условиях

Для большинства ионов, используемых при дальнейших расчетах, физико-химические константы заимствованы из справочников (В. Латимер, 1954; Краткий справочник физико-химических величин, 1965) и сведены в таблице 2.

Для других ионов их основные термодинамические параметры рассчитываются.

Термодинамические константы ионов и молекул в водном растворе, использованные в работе

Химическая формула	ΔG^{298} , ккал	S^{298} абс, кал моль.град	473° K		573° K		673° K	
			ΔG^{473} , ккал	C_p^{473} 298, кал моль.град	ΔG^{573} , ккал	C_p^{573} 298, кал моль.град	ΔG^{673} , ккал	C_p^{673} 298, кал моль.град
			4	5	6	7	8	9
H ⁺	0	-5	0,65		-2,50		-5,74	
Ca ²⁺	-132,18	-23,2	-130,96	65,2	-132,96	71,9	-137,08	78,5
Fe ²⁺	-20,30	-37,1	-17,03	74,0	-18,22	81,5	-21,84	89,2
Mn ²⁺	-54,4	-30	-52,18	69,6	-53,78	76,6	-57,65	83,7
MoO ₄ ²⁻	-218,8	27,5	-219,93	84,7	-217,03	-93,7	-211,84	-99,7
MoO ₄ ^{2- **}	-202,0	23,6	-202,13		-198,61		-192,51	
MoO ₂ S ₂ ²⁻	-127,4	35,4	-130,67	-67,2	-129,71	-74,6	-127,13	-78,2
MoOS ₃ ²⁻	-81,5	37,9	-85,44	-61,8	-85,1	-68,4	-83,33	-71,5
MoS ₄ ²⁻	-35,1	40,3	-39,71	-56,1	-39,99	-62,2	-38,88	-65,4
HMoO ₄ ⁻	-223,90	41,1	-232,09	23,0	-237,85	26,6	-244,99	32,8
H ₂ MoO ₄	-225,47	47,3	-238,23	103	-249,13	107	-262,78	113
H ₂ MoO ₄ [*]	-230,18	47,3	-242,94	103	-253,84	107	-267,52	113
HMoS ₄ ⁻	-40,2	55,1	-51,87	82	-60,81	93	-72,03	107
H ₂ MoS ₄	-41,77	55,4	-58,01	162	-72,09	173	-89,82	187
MoO ₃ F ⁻	-244,0	54,2	-252,38	-25,4	-256,02	-28	-259,61	-27,2
MoO ₂ F ₄ ²⁻	-406,35	30,8	-408,37	-77,4	-406,41	-84,5	-402,21	-90,6
HMoO ₃ F	-242,84	-	-254,20		-262,25		-271,26	
HMoO ₂ F ₄ ⁻	-406,00	-	-411,88		-416,72		-423,09	
MoO ₂ ⁺	-113,94	-32,6	-111,33	71,1	-112,78	78,3	-116,56	85,7
MoO ₂ (OH) ⁺	-169,78	41,7	-178,14	24,4	-183,96	27,2	-190,39	28,7
MoO ₂ ⁺	-121,3	25	-127,2	35,0	-132,0	38,6	-137,9	41,6
Mo ³⁺	-13,8	-69	-5,8	93,9	5,1	103,5	-7,6	113,6
MoO(OH) ₅ ⁻	-337,92	-						
Mo(OH) ₆	-343,38	-						
Mo(OH) ₅ (H ₂ O) ⁺	-344,65	-						
WO ₄ ²⁻	-220	28,0	-221,27	-83,66	-218,47	-92,7	-213,19	-100,0
WO ₄ ^{2- **}	-222,5	32,8	-223,93		-220,87		-215,00	
WO ₂ S ₂ ²⁻	-126,07	36,5	-129,64	-64,7	-128,97	-71,7	-126,72	-75,3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
WOS ₃ ²⁻	- 78,14	39,0	- 82,39	- 59,2	- 82,34	- 65,5	- 89,91	- 68,5
WS ₄ ²⁻	- 28,80	41,3	- 33,68	- 54,1	- 34,20	- 59,8	- 33,51	- 62,2
HWO ₄ ⁻	-225,0	41,1	-233,19	23,0	-238,95	26,6	-246,09	32,8
H ₂ WO ₄	-228,0	47,3	-240,76	103	251,66	107	-265,31	113
HWO ₃ ⁺	-172,67	41,7	-	-	-	-	-	-
HWS ₄ ⁻	- 33,8		- 45,60		- 54,68		- 66,41	
H ₂ WS ₄	- 36,8		- 53,17		- 67,39		- 85,63	
WO ₃ F ⁻	-244,4	55,5	-253,1	- 22,8	-257,2	- 25,2	-261,1	- 23,9
HWO ₃ F	-244,67	-	-256,35		-264,65		-274,17	
HMnO ₂ ⁻	-120,9	15	-119,7		-115,37		-108,35	
HFeO ₂ ⁻	- 90,6	15	- 89,4		- 85,07		- 78,05	
H ₂ S	- 6,54	29,2	- 13,51	+ 42,76	- 18,40	+ 38,46	- 24,88	+ 42,67
HS ⁻	3,01	19,6	5,79	-142,8	14,17	-166,2	26,89	-180,3
S ²⁻	22,1	3,6	32,06	-243,7	49,20	-282,1	74,50	-310,4
H ₂ CO ₃	-149,0	-45,7	-159,49	+ 57,30	-167,37	+ 58,27	-179,49	+ 77,10
HCO ₃ ⁻	-140,31	27,7	-143,12	- 46,83	-142,39	-55,45	-142,48	-47,45
CO ₃ ²⁻	-126,22	- 2,7	-119,13	-152,1	-108,49	-170,6	- 95,27	-173,1
HF	- 70,41	26	- 75,07	+ 2,53	- 78,03	+ 4,72	-81,55	+ 8,03
F ⁻	- 66,08	2,7	- 63,69	- 65,7	- 59,33	- 75,2	-52,83	-82,3
HSO ₄ ⁻	-179,94	35,32	-186,05	- 1,6	-189,58	- 0,8	-193,58	2,3
SO ₄ ²⁻	-177,34	14,1	-174,84	-114,4	-168,57	-127,0	-159,08	-136,0

*Величина $\Delta G_{H_2MoO_4}^{298}$ — по данным Хойнацкой (Шојнаска, 1965).

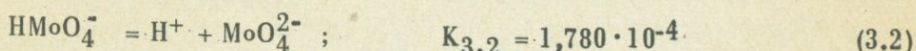
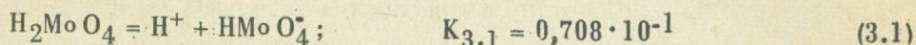
**По данным И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина (1968).

Вычисление свободной энергии

Свободная энергия H_2MoO_4 и HMoO_4^-

Многочисленные эксперименты, посвященные изучению растворимых форм молибдена, позволяют не только составить качественное представление о характере соединений молибдена в растворе, но и вычислить некоторые термодинамические параметры этих соединений.

В работе К.Б. Яцимирского и И.И. Алексеевой (1958) приводятся величины первой и второй констант диссоциации молибденовой кислоты, определенные потенциометрическим методом в растворах с ионной силой $\mu = 0,465$. Константы диссоциации, соответствующие уравнениям диссоциации:



позволяют вычислить изобарно-изотермические потенциалы реакций ($\Delta G_{3.1} = RT \ln K_{3.1} = -1,364 \lg 7,08 \cdot 10^{-2} = 1,57$ ккал, $\Delta G_{3.2} = -1,364 \lg 1,78 \cdot 10^{-4} = +5,10$ ккал), и потенциалы HMoO_4^- и H_2MoO_4 :

$$\Delta G_{\text{HMoO}_4^-} = \Delta G_{\text{MoO}_4^{2-}} - \Delta G_{3.2} = -218,8 - 5,10 = -223,90 \text{ ккал}$$

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{MoO}_4} = \Delta G_{\text{HMoO}_4^-} - \Delta G_{3.1} = -223,9 - 1,57 = -225,47 \text{ ккал.}$$

Первая константа диссоциации, полученная спектрофотометрическим методом (Воробьев, Давыдов, Шилин, 1967), при $\mu = 0,5$ оказалась равной 0,11, соответствующее значение ΔG реакции +1,31 ккал, что на 0,26 ккал меньше полученного ранее.

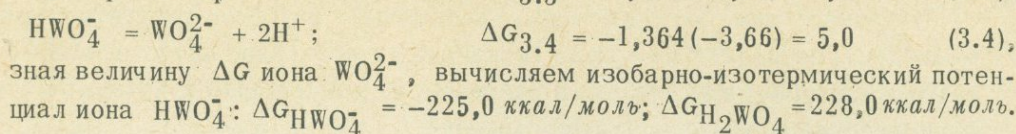
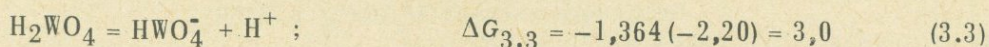
Существенно иная величина константы диссоциации получена Я. Хойнацкой (Chojnacka, 1965). Для реакции $\text{H}_2\text{MoO}_4 = 2\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-}$ она определила $\lg K = 8,34$, откуда $\Delta G_{\text{H}_2\text{MoO}_4} = -230,18$ ккал. Причины столь больших расхождений и возможные последствия такого несоответствия исходных данных рассматриваются в следующей главе.

В основу всех дальнейших расчетов положено значение $\Delta G_{\text{MoO}_4^{2-}}$, заимствованное из работы Латимера (1954). Величина $\Delta G_{\text{MoO}_4^{2-}}$, определенная Р. Грэмом и Л. Хеплером (Graham, Hepler, 1956), составила -201,8 ккал/моль. Уже после написания настоящей работы появилась статья И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина (1968), в которой весьма близкое значение свободной энергии иона MoO_4^{2-} , равное -202,0 ккал, получено из произведения растворимости CaMoO_4 . Результаты расчетов с использованием данных И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина, приведенных в таблице 2, иллюстрируются диаграммами на рис. 7 и 15.

Свободная энергия H_2WO_4 и HWO_4^-

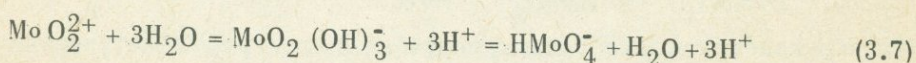
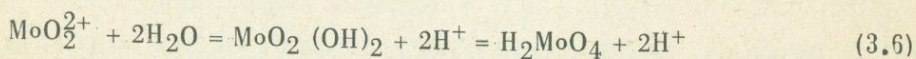
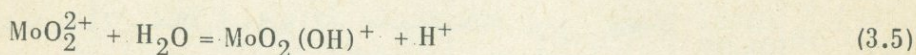
Константы диссоциации вольфрамовой кислоты, определенные К.Б. Яцимирским и В.Ф. Романовым (1965), равны: $K_1 = (6,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ ($\lg K_1 = -2,20$)

и $K_2 = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ ($\lg K_2 = -3,66$). Определив изобарно-изотермический потенциал соответствующих реакций:



Свободная энергия катионных форм молибдена (VI)

В сильно кислых растворах устойчивы катионные формы шестивалентного молибдена. В работе С.П. Воробьева, И.П. Давыдова и И.В. Шилина (1967) приводятся данные по составу и константам гидролиза шестивалентного молибдена в сильно кислых средах. Для опытов ими использовались растворы с низкой концентрацией молибдена ($6,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л), исключающей полимеризацию. Высокая кислотность и постоянная ионная сила растворов поддерживались добавлением NaClO_4 , с ионами которого молибден не образует комплексных соединений. Указанными авторами предложены следующие схемы гидролиза:



Полученные константы гидролиза ($K_n = \frac{[\text{MoO}_2(\text{OH})_n^{(2-n)+}]}{[\text{MoO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^n}$; $n=1, 2, 3$)

при ионной силе $\mu = 0,5$ составляют соответственно $K_{3.5} = 0,24$; $K_{3.6} = 0,044$; $K_{3.7} = 0,0053$. Первые два значения используются для расчета ΔG ионов MoO_2^{2+} и $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$.

$$\Delta G_{3.5} = -RT \ln K_{3.5} = -1,364 \lg 0,24 = 0,846 \text{ ккал};$$

$$\Delta G_{3.6} = 1,364 \lg 0,044 = 1,85 \text{ ккал}.$$

Из уравнений 3.5 и 3.6 следует:

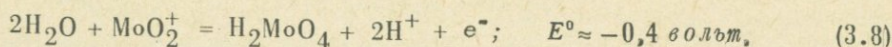
$$\Delta G_{\text{MoO}_2^{2+}} = \Delta G_{\text{H}_2\text{MoO}_4} + 2\Delta G_{\text{H}^+} - \Delta G_{3.6} - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = -113,94 \text{ ккал}$$

$$\Delta G_{\text{MoO}_2(\text{OH})^+} = \Delta G_{\text{MoO}_2^{2+}} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G_{3.5} - \Delta G_{\text{H}^+} = -169,78 \text{ ккал}$$

Свободная энергия ионов пяти- и трехвалентного молибдена

Ионы, соответствующие степени окисления молибдена +5 и +3, изучались в кислых растворах. В растворах с концентрацией иона водорода менее 2 молей на литр преобладает ион MoO_2^+ (Бабко, Гетьман, 1959). Хлорид-

ные комплексы пентавалентного молибдена и иона MoO^{3+} возникают при концентрациях $[\text{H}^+]$ более 3–4 молей на литр. Латимером (1954) приводится вычисленное приближенное значение стандартного окислительного потенциала реакции

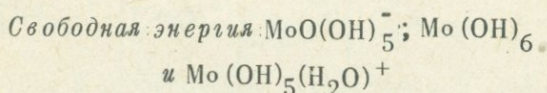


которое позволяет вычислить значение ΔG реакции и затем изобарно-изотермический потенциал иона MoO_2^+ .

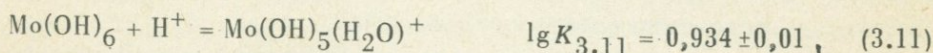
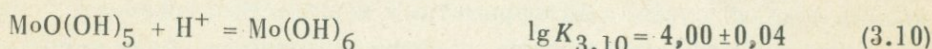
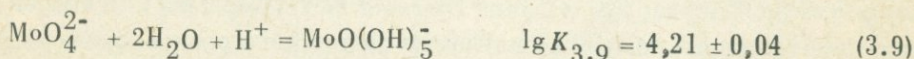
$$(\Delta G_{3.8} = 0,4 \cdot 23,06 = 9,24; \quad \Delta G_{\text{MoO}_2^+} = \Delta G_{\text{H}_2\text{MoO}_4} - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{3.8} = -121,3 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}).$$

Для иона трехвалентного молибдена Mo^{3+} Латимер приводит приближенное значение $\Delta G_{\text{Mo}^{3+}} = 13,8 \text{ ккал}$.

Используемые величины свободной энергии ионов MoO_2^+ и Mo^{3+} определены, по-видимому, с более низкой точностью, чем аналогичные величины шестивалентных ионов. Тем не менее, порядок цифр, вероятно, сохранится.



Вычисление этих величин производится на основании экспериментальных данных Ровера и Круивагена (Rohwer, Cruywagen, 1966), определивших константы равновесия следующих реакций:



Изменение изобарного потенциала Гиббса этих реакций:

$$\Delta G_{3.9} = -RT \ln K_{3.9} = -1,364 \cdot 4,21 = -5,74 \text{ ккал}$$

$$\Delta G_{3.10} = -1,364 \cdot 4,00 = -5,46 \text{ ккал}$$

$$\Delta G_{3.11} = -1,364 \cdot 0,934 = -1,27 \text{ ккал}.$$

Далее из уравнений реакций 3.9, 3.10 и 3.11 имеем:

$$\Delta G_{\text{MoO}(\text{OH})_5^-} = -337,92 \text{ ккал}; \quad \Delta G_{\text{Mo}(\text{OH})_6} = -343,38 \text{ ккал};$$

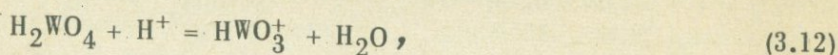
$$\Delta G_{\text{Mo}(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}^+} = -344,65 \text{ ккал}.$$

Предложенные этими авторами формы молибденсодержащих комплексов отличаются от приведенных выше большим количеством присоединенных молекул воды. Их можно записать следующим образом: $[\text{HMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^-$,

$[\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{MoO}_2(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^+$. Поскольку в экспериментах чаще всего определяется только заряд комплекса и количество атомов молибдена в нем, степень гидратации принимается в значительной мере произвольно.

Свободная энергия иона HWO_3^+ ($\text{WO}_2(\text{OH})^+$)

Изменение каталитической активности вольфрама в сильно кислых растворах позволило К.Б. Яцимирскому и К.Е. Прик (1964) определить пределы существования положительно заряженного иона типа HWO_3^+ . Логарифм константы равновесия реакции образования этого иона



по данным этих авторов, близок к единице, а следовательно,

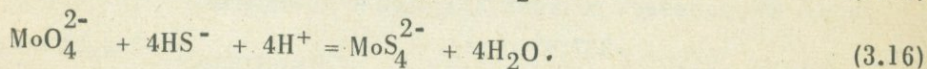
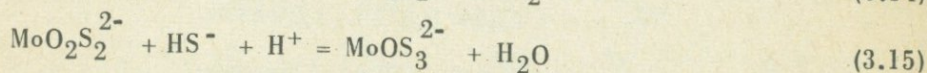
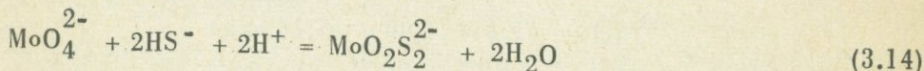
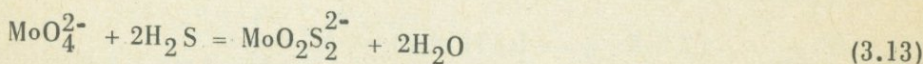
$$\Delta G_{3.12} = -1,364 \cdot 1 \approx -1,36 \text{ ккал.}$$

Из этих данных можно приближенно определить: $\Delta G_{\text{HWO}_3^+} = -172,67 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Вычисление свободной энергии ионов $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} , MoS_4^{2-} , $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$, WOS_3^{2-} и WS_4^{2-}

При повышенных концентрациях сероводорода в растворах образуются хорошо растворимые ионы молибдена: $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} и вольфрама $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$, WOS_3^{2-} и WS_4^{2-} . Физико-химические параметры этих ионов не определялись, но устойчивость и область существования этих ионов изучались Бернардом и Тридо (Bernard et Tridot, 1961). Этими авторами описывается серия опытов по изучению подвижного равновесия между этими ионами и молибдатным и вольфраматным ионами. Ими приводятся значения концентрации отдельных ионов и значения кислотности среды, позволяющие рассчитать константы равновесия реакций.

Для определения констант ионов молибдена использовались следующие реакции:



В качестве примера приведем выражения для констант равновесия реакции (3.13):

$$K_{3.13} = \frac{[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]^2} \quad \text{и реакции (3.14):}$$

$$K_{3.14} = \frac{[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}] [\text{HS}^-]^2 [\text{H}^+]^2} \cdot \text{Активности конденсированных веществ твердых и жидких принимаются равными 1 и в выражение константы равновесия не входят.}$$

Числовые значения концентраций веществ, необходимые для расчетов, снимались с графиков упомянутой работы. Величины констант равновесия ($\lg K$) и изобарные потенциалы реакций ($\Delta G = -RT \ln K$) приведены в таблице 3, где указаны также концентрации ионов, дающие средние значения вычисленных констант. Отклонения для отдельных опытов не превышают 5–7%.

Т а б л и ц а 3

Равновесные значения концентрации тио- и окситиомолибдат-ионов по данным экспериментальных исследований Бернарда и Тридо (Bernard et Tridot, 1961) и вычисленные по ним величины $\lg K$ и ΔG реакций

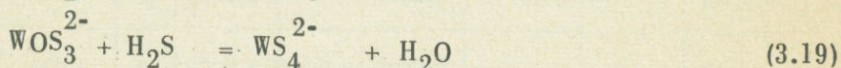
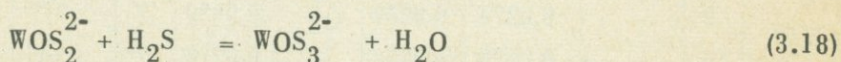
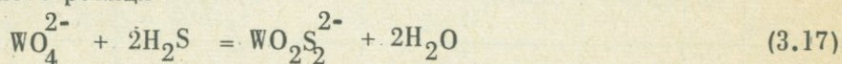
№ реак- ций по тек- сту	Концентрации ионов в растворе, моль/л					pH	lg K	ΔG , ккал
	$[\text{MoO}_4^{2-}]$	$[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}]$	$[\text{MoOS}_3^{2-}]$	$[\text{MoS}_4^{2-}]$	$[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$			
3.13	0,032	0,029	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	7	6,52	–8,9
3.14	0,032	0,029	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	7	20,56	–28
3.15	—	0,012	0,04	—	0,024	8,5	10,14	–13,8
3.16	0,002	—	—	0,055	0,115	8,8	40,4	–55,1

Используя полученную величину изобарно-изотермического потенциала реакций (ΔG), определяем изобарно-изотермический потенциал окситиомолибдатных и тиомолибдатного ионов. Так, из реакции (3.13) имеем:

$$\Delta G_{\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}} = \Delta G_{3.13} + \Delta G_{\text{MoO}_4^{2-}} + 2 \Delta G_{\text{H}_2\text{S}} - 2 \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$$

Аналогично из уравнения реакции (3.16) находим изобарно-изотермический потенциал иона MoS_4^{2-} , а с помощью реакции (3.15) – иона MoOS_3^{2-} .

Расчет изобарно-изотермических потенциалов ионов вольфрама производился на основе реакций



с использованием снятых с графиков значений концентраций ионов. В таб-

лице 4 приводятся результаты части опытов и вычисленные средние значения ΔG реакций. Изобарно-изотермические потенциалы оксигиовольфрамат-ионов и тиовольфрамат-иона, полученные на основе этих значений, а также значения ΔG для аналогичных молибдат-ионов, вычисленные по данным таблицы 3, приводятся в таблице 2.

Точность вычисленных констант ограничивается недостаточно определенной фиксацией условий опытов в используемой работе. Например, в ней отсутствуют указания на величину pH для отдельных опытов. Графически представленные результаты экспериментов не гарантируют точности отдельных параметров, хотя сравнение результатов вычислений для ряда опытов показывает, что отклонения для отдельных определений, как указывалось, не превышают 7%.

Свободная энергия ионов MoO_3F^- и $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$

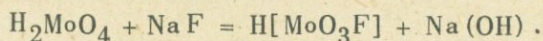
Эксперименты по определению состава комплексных соединений молибдена с фтором в водных растворах осуществлялись Ю.В. Карякиным и Э.Н. Крячко (1967). Ими изучались растворы с концентрацией молибдена $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л в присутствии фтористого натрия, концентрация которого менялась от $0,8 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л при постоянном значении pH = 3. Методом изомолярных смесей и сдвига равновесия ими установлено существование комплексных соединений $[\text{MoO}_3\text{F}]^-$ и $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ и вычислены их константы нестойкости.

Т а б л и ц а 4

Равновесные значения концентраций тио- и оксигиовольфрамат-ионов и вычисленные по ним величины $\lg K$ и ΔG реакций (по материалам экспериментов Bernard et Tri dot, 1961)

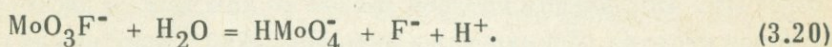
№№ реак- ций по тексту	№№ опы- тов	Концентрации ионов в растворе, моль/л				$[\text{H}_2\text{S}] +$ $[\text{HS}^-]$	pH	$\lg K$	$\Delta G,$ ккал	$\Delta G_{\text{ср.}}$ ккал
		$[\text{WO}_4^{2-}]$	$[\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}]$	$[\text{WOS}_3^{2-}]$	$[\text{WS}_4^{2-}]$					
3.17	5	0,0043	0,0497	—	—	0,0318	7	4,67	-6,36	-6,37
	6	0,0030	0,0460	—	—	0,0359	7	4,68	-6,38	
3.18	9	—	0,0274	0,0288	—	0,0639	7	1,517	-2,07	-2,22
	10	—	0,0178	0,0358	—	0,0723	7	1,745	-2,38	
3.19	10	—	—	0,0358	0,0052	0,0723	7	0,604	-0,82	-0,81
	11	—	—	0,0413	0,0061	0,0769	7	0,585	-0,79	

Однако при вычислении констант авторы исходили из уравнения реакции, которая вряд ли возможна в столь кислой среде:



Как было показано К.Б. Яцимирским и П.П. Алексеевой (1958), при $\text{pH}=3$ в разбавленном растворе преобладают ионы HMoO_4^- . Обычные термодинамические расчеты показывают, что реакция $\text{Na}(\text{OH}) + \text{H}^+ = \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ в кислых средах резко смещена вправо, а фтористый натрий полностью диссоциирован, и фтор в растворе находится, главным образом, в виде недиссоциированной молекулы фтористоводородной кислоты. Степень диссоциации оксифтормолибдата при $\text{pH}=3$ неизвестна; используя выводы рассмотренной ниже работы С.А. Ионова и Г.В. Ионовой (1957), можно предполагать, что константы диссоциации HMoO_3F меньше, чем HMoO_4^- .

Таким образом, происходящую реакцию вероятнее представить в виде:



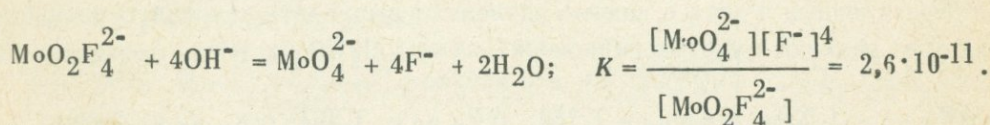
Константа нестойкости, которая в цитируемой работе выражается отношением

$$\frac{[\text{H}_2\text{MoO}_4][\text{NaF}]}{[\text{HMoO}_3\text{F}]} \approx 3,28 \cdot 10^{-5},$$

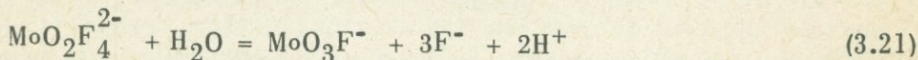
в данном случае окажется равной (при $\text{pH}=3$)

$$K_{3.20} = \frac{[\text{HMoO}_4^-][\text{F}^-][\text{H}^+]}{[\text{MoO}_3\text{F}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-8} \quad (\lg K_{3.20} = -7,88).$$

Образование комплексного иона $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ Ю.В. Карякин и Э.Н. Крячко представили в виде схемы:



Но поскольку образование $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ происходит за счет MoO_3F^- , устойчивого при более низкой концентрации фтора, и в кислой среде, то кажется более вероятным представить реакцию в виде:

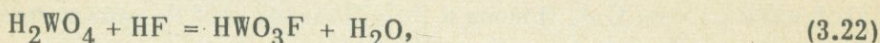


$$K_{3.21} = \frac{[\text{MoO}_3\text{F}^-][\text{F}^-]^3[\text{H}^+]^2}{[\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}]} = 0,45 \cdot 10^{-15} \quad (\lg K_{3.21} = -15,28).$$

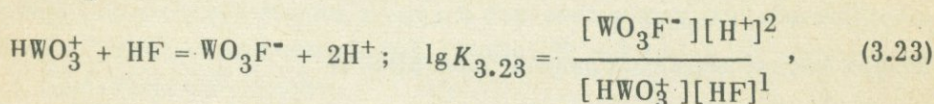
Полученные величины констант нестойкости реакций позволяют вычислить изобарный потенциал реакций ($\Delta G_{3.20} = 10,7$ ккал; $\Delta G_{3.21} = 20,8$ ккал), откуда $\Delta G_{\text{MoO}_3\text{F}^-} = -244,0$ ккал/моль; $\Delta G_{\text{MoO}_2\text{F}_2^-} = -406,35$ ккал/моль.

Свободная энергия иона WO_3F^-

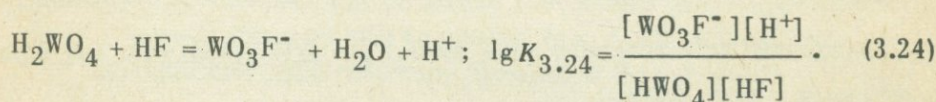
Некоторые материалы, характеризующие устойчивость этого фтор-вольфрамового комплекса, приводятся К.Б. Яцимирским и К.Е. Прик (1964). В стандартных условиях температуры и давления при ионной силе раствора $\mu = 0,2$ и концентрации водородных ионов $[\text{H}^+] = 0,2$, исходя из допущения, что реакция происходит по схеме



определена константа равновесия $K = 1,26 \cdot 10^3$, а при $[\text{H}^+] = 0,05$, $K = 0,73 \cdot 10^3$. Полученные позднее данные по константам диссоциации вольфрамовой кислоты (Яцимирский и Романов, 1965; Яцимирский и Прик, 1964), а также приводимые ниже материалы по константам диссоциации вольфрамов с замещенными лигандами заставляют считать более вероятной при $[\text{H}^+] = 0,2$ ($\text{pH} = 10^{-0,7}$) реакцию с участием катионной формы HWO_3^+ и аниона WO_3F^- :



а при $[\text{H}^+] = 0,05$ ($\text{pH} = 10^{-1,3}$) с участием недиссоциированной вольфрамовой кислоты:



Приведенные в статье данные позволяют вычислить константы равновесия этих реакций с учетом равновесия между H_2WO_4 и HWO_3^+ (реакция 3.12):

$$\lg K_{3.23} = 1,526; \quad \lg K_{3.24} = 1,380; \quad \Delta G_{3.23} = -1,364 \cdot \lg K_{3.23} = -2,08;$$

$\Delta G_{3.24} = -1,364 \cdot 1,380 = -1,89$ ккал, откуда вычисляем:

$$\Delta G_{\text{WO}_3\text{F}^-}^I = \Delta G_{3.23} + \Delta G_{\text{HWO}_3^+} + \Delta G_{\text{HF}} = -245,16 \text{ ккал}$$

$$\Delta G_{\text{WO}_3\text{F}^-}^{II} = \Delta G_{3.24} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta G_{\text{H}_2\text{WO}_4} + \Delta G_{\text{HF}} = -243,61 \text{ ккал.}$$

В дальнейшем будем использовать среднее значение $\Delta G_{\text{WO}_3\text{F}^-} = -244,4 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Полученная константа из-за слабой изученности ионных форм вольфрама является весьма приближенной.

Константы диссоциации тиомолибдатной и окситиомолибдатных кислот, а также фторидных и хлоридных комплексов молибдена и вольфрама неизвестны. В ряде случаев интерес представляет по крайней мере качественное решение вопроса о том, будет ли константа диссоциации комплекса больше или меньше константы соответствующего кислородного соединения. Для решения этого вопроса используется зависимость между потенциалом ионизации комплекса и электроотрицательностью лиганда, установленная С.П. Ионовым и Г.В. Ионовой (1967). Ими показано, что в системах типа $\text{MX}_k^{n\pm}$ с замещением лиганда на более электроотрицательный, потенциал ионизации понижается. Так как электроотрицательность кислорода (3,5) значительно выше таковой серы (2,5), то и потенциал ионизации иона MoO_4^{2-} должен быть ниже, чем потенциал ионизации окситиомолибдат-ионов. По-видимому, потенциал ионизации тем выше, чем больше ионов кислорода замещено серой. Аналогично, при замещении кислорода хлором, электроотрицательность которого равна 3,0, потенциал ионизации хлоридных комплексов повысится, хотя, вероятно, не столь значительно, как у соответствующих тиосоединений. Образование фторидных комплексов (электроотрицательность фтора — 4,0), наоборот, должно сопровождаться уменьшением потенциала ионизации.

С другой стороны, для слабых электролитов величина константы диссоциации обратно пропорциональна потенциалу ионизации. Эта связь прослеживается на примере сероводородной, селеноводородной и теллурической кислот, для которых известны значения потенциала ионизации и констант диссоциации, а также галогеноводородных кислот в пиридине (Измайлов, 1966). В этом основном растворителе резко ослабляется сила хлористоводородной и фтористоводородной кислот, которые ведут себя в нем как слабые электролиты. Поскольку отрицательный логарифм константы диссоциации определяет величину рН диссоциации кислот

$$(\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-; K = \frac{[\text{H}][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}, \text{ откуда при } [\text{F}^-] = [\text{HF}], -\lg K = \text{pH}),$$

обнаруживается соответствующая зависимость между рН диссоциации кислоты и потенциалом ионизации молекул и атомов (для галогенов), представленная на графике (рис. 2).

Одновременно выявляется четкая связь между потенциалом ионизации и порядковым номером галоида, которая затухает в водных растворах сильной ассоциацией ионов с малым ионным радиусом, что особенно ярко выражено у фтора (Измайлов, 1966). Значения констант заимствованы из Справочника химика, т.1, и вышеупомянутой работы Н.И. Измайлова.

К сожалению, в настоящее время отсутствуют данные по величине потенциалов ионизации большинства кислородных кислот и тем более комплексных соединений с участием серы или галогенов. Однако опираясь на установленную выше связь между константой диссоциации и потенциалом

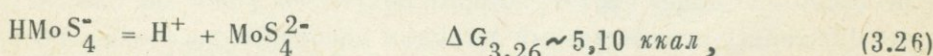
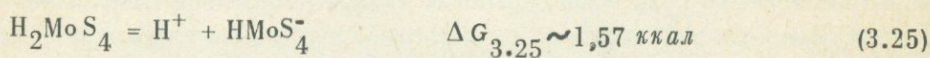
ионизации, с одной стороны, и выявленную С.П. Ионовым и Г.В. Ионовой зависимость величины потенциала ионизации от электроотрицательности лиганда, с другой; можем предположить, что константы диссоциации фторидных комплексов молибдена и вольфрама больше, а константы диссоциации хлоридных комплексов и тем более тиокомплексов меньше, чем константы диссоциации молибденовой и вольфрамовой кислот. Вероятным представляется допущение, что по мере замещения атомов кислорода атомами серы или галогенов константа диссоциации будет изменяться на все большую величину.

Эти выводы в дальнейшем используются для качественных построений.

Свободная энергия HMoS_4^- , HWS_4^- , H_2MoS_4 и H_2WS_4

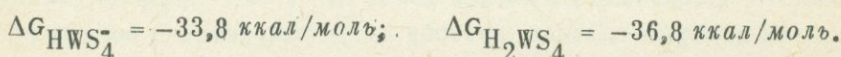
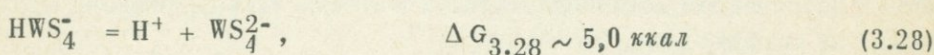
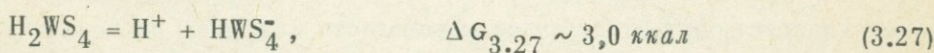
Для упрощения расчетов условно принимается, что константы диссоциации тиомолибденовой и тиовольфрамовой кислот равны константам диссоциации молибденовой и вольфрамовой кислот как при стандартной, так и при повышенных температурах. Такое допущение, как было показано в предыдущем разделе, приводит к тому, что значения ΔG для не полностью диссоциированных и недиссоциированных тиомолибдатов и тиовольфраматов являются определенно завышенными. Это будет иметься в виду при их использовании, с указанием, в каком направлении ожидается смещение равновесия, хотя величина этого смещения, как будет показано в дальнейшем, относительно невелика.

Рассчитаем изобарно-изотермические потенциалы HMoS_4^- , H_2MoS_4 , HWS_4^- и H_2WS_4 . Используя реакции



получим: $\Delta G_{\text{H}_2\text{MoS}_4} = -41,77 \text{ ккал/моль}$; $\Delta G_{\text{HMoS}_4^-} = -40,2 \text{ ккал/моль}$.

Для вольфрамат-ионов:



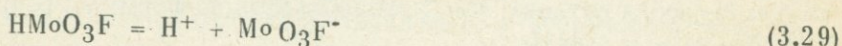
Как будет показано ниже, область устойчивости окситиоионов в кислых средах уменьшается, поэтому расчет для их малодиссоциированных форм не производится.

Константы диссоциации оксофтормолибдатов не известны. Порядок величины константы диссоциации при замещении атома кислорода на атом фтора можно оценить по аналогии с другими соединениями. Для монофторофосфорной кислоты $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, например, И.Г. Рыссом и В.Б. Тульчинским (1961) определена вторая константа диссоциации, равная $\lg K_2 = 5,12$, которая на 2,08 меньше таковой для фосфорной кислоты ($\lg K_2 = 7,20$). На 2,17 отличаются логарифмы констант диссоциации уксусной ($\lg K = 4,756$) и фторуксусной ($\lg K = 2,584$) кислот.

Ориентируясь на константы диссоциации этих соединений, принимаем логарифм константы диссоциации HMoO_3F на две единицы меньше, чем у недиссоциированного оксимolibдата. Условно полагаем далее, что эта разность не изменится существенно с возрастанием температуры.

Таким образом, логарифмы констант диссоциации HMoO_3F для рассматриваемого диапазона температур равны: $\lg K_{298} = 0,85$; $\lg K_{573} = -1,42$; $\lg K_{473} = -0,54$; $\lg K_{673} = -1,92$.

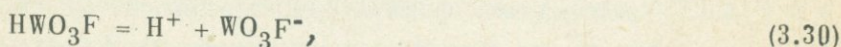
Вычисления показывают, что недиссоциированная молекула HMoO_3F встречается только в очень кислых средах. Изобарно-изотермические потенциалы, вычисленные исходя из реакции:



составляют для HMoO_3F : $\Delta G_{298} = -242,84$ ккал; $\Delta G_{473} = -254,20$ ккал; $\Delta G_{573} = -262,25$ ккал; $\Delta G_{673} = -271,26$ ккал.

Аналогичные рассуждения относительно констант диссоциации HWO_3F приводят к следующим величинам: $\lg K_{298} = -0,20$; $\lg K_{573} = -1,89$; $\lg K_{473} = -1,20$; $\lg K_{673} = -2,38$.

Изобарно-изотермические потенциалы, вычисленные из реакции



составляют: $\Delta G_{298}^{\text{HWO}_3\text{F}} = -244,67$ ккал; $\Delta G_{573}^{\text{HWO}_3\text{F}} = -264,65$ ккал;

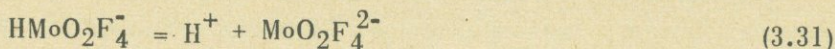
$\Delta G_{473}^{\text{HWO}_3\text{F}} = -256,35$ ккал; $\Delta G_{673}^{\text{HWO}_3\text{F}} = -274,17$ ккал.

Для суждения о константе диссоциации иона $\text{HMoO}_2\text{F}_4^-$ воспользуемся данными по изменению соответствующей величины ($\lg K$) в ряду уксусная кислота – трихлоруксусная кислота:

уксусная кислота	4,756
хлоруксусная кислота	2,865
дихлоруксусная кислота	1,634
трихлоруксусная кислота	0,7.

Эти данные позволяют судить о порядке величины изменения константы диссоциации при неоднократном замещении кислорода атомом галогена. Сознавая всю приблизительность подобной аналогии, допустим, что логарифм второй константы диссоциации $\text{HMoO}_2\text{F}_4^-$ также на 4 единицы меньше логариф-

ма диссоциации HMoO_4 независимо от температуры. При этом получим следующие величины констант диссоциации $\text{HMoO}_2\text{F}_4^-$, отвечающих реакции



$\lg K_{298} = 0,26$; $\lg K_{473} = -1,32$; $\lg K_{573} = -2,98$; $\lg K_{673} = -4,90$.

При сделанных допущениях, ион $\text{HMoO}_2\text{F}_4^-$ может играть заметную роль только при повышенных температурах. Изобарный потенциал иона $\text{HMoO}_2\text{F}_4^-$, вычисляемый из соотношения $\Delta G_{\text{HMoO}_2\text{F}_4^-} = \Delta G_{\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}} + \Delta G_{\text{H}^+} - \Delta G_{3.31}$,

где $\Delta G_{3.31} = RT \ln K_{3.31}$ составляет: $\Delta G_{\text{HMoO}_2\text{F}_4^-}^{298} = -406,00$ ккал;

$\Delta G_{\text{HMoO}_2\text{F}_4^-}^{473} = -441,88$ ккал; $\Delta G_{\text{HMoO}_2\text{F}_4^-}^{573} = -416,72$ ккал; $\Delta G_{\text{HMoO}_2\text{F}_4^-}^{673} = -423,09$ ккал.

Вычисление энтропии ионов

Для вычисления энтропии ионов были использованы приближенные методы, предложенные в последнее время Латимером, Кобблом, Конником и Пауэллом. Энтропия катиона Mo^{3+} вычислялась по формуле, рекомендованной В.М. Латимером (1954):

$$S^{298} = \frac{3}{2} R \ln A - \frac{270 Z}{(r + x)^2} + 37,$$

где $Z = 4$ — заряд иона, $A = 118,7$ — атомный вес, $r \sim 0,78$ — радиус иона в кристаллах, $x = 2$ — постоянная для катионов, R — газовая постоянная.

Для вычисления энтропии комплексных анионов MoO_2^{2+} , MoO_2^+ , $\text{WO}_2(\text{OH})^+$ и $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ воспользуемся формулой, предложенной Кобблом (Cobble, 1953) для положительно заряженных комплексов. Коббл рекомендует выражение $S^\circ = S' + nS_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$, где $S' = 49 - 99 (Z/r)$, $Z = 2$ — заряд иона; $r = 1,89$ — расстояние между атомами металла и кислорода, исправленное на величину структурного фактора f , в данном случае равного единице; n — число молекул воды, изменивших нормальную координацию под воздействием комплексного иона. Для ионов MoO_2^{2+} и MoO_2^+ $n = 2$, для HWO_3^+ и $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ $n = 3$. $S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 16,7$ — энтропия молекул воды.

Вычисленные по этой формуле относительные энтропии ионов были пересчитаны на абсолютные и помещены в таблицу 2. Точность вычислений, по-видимому, низка, так как в основе формулы Коббла лежат данные по комплексам с хлором, фтором, группой (CN), (NH₃), (OH) и проч. Катионы с кислородом им не рассматривались. Однако сходство структур исследуемых комплексных катионов с некоторыми из катионов, рассмотренных Кобблом, позволяет надеяться, что расхождения не будут слишком велики.

Для расчета энтропии анионов HMoO_4^- , HWO_4^- , HMnO_2^- и HFeO_2 использовалась формула, предложенная Конником и Пауэллом (Connik and Powell, 1953): $S^{298} = 43,5 - 46,5 (Z - 0,28n)$, где Z – заряд иона, n – количество атомов кислорода, исключая атомы кислорода, соединяющиеся с водородом.

Энтропия для двухвалентных молибдат- и вольфрамат-ионов, включая тиомолибдаты, тиовольфраматы, оксофтормолибдаты и оксофторвольфраматы, вычислялась по формуле, рекомендованной Кобблом (Cobble, 1953) для оксианионов:

$$S^{\circ} = \frac{3}{2} R \ln M + (66 - 81 \frac{Z}{\rho}), \quad \text{где}$$

S° – парциальная мольная энтропия иона при $S_{\text{H}^+} = 0$, M – молекулярный вес иона, R – газовая постоянная, Z – абсолютная величина заряда иона, ρ – эффективный ионный радиус.

$\rho = \frac{r_{12}}{f}$, где r_{12} – расстояние между атомами в молекуле, f – структурный фактор, равный для двухвалентных ионов тетраэдрической формы – 0,74.

Использование этой формулы для расчета энтропии ионов, в которых ионы кислорода замещены серой или фтором, снижает точность вычислений. Однако, учитывая близость структуры тиоанионов и фтороксоанионов со структурой оксоанионов, а также незначительные отклонения от приводимой зависимости для ионов, не содержащих кислород, которые также использовались Кобблом при выводе этой формулы, больших ошибок ожидать здесь не следует. Кроме того, применение этого выражения позволяет учесть изменение молекулярного веса и межатомных расстояний в соединениях, и тем самым обеспечить правильные соотношения между величинами энтропии для ионов одного ряда.

Вычисления энтропии недиссоциированных молекул H_2MoO_4 и H_2WO_4 производились с использованием эмпирического соотношения, выведенного Кобблом (Cobble, 1953):

$$\Delta S_i = 20 - \frac{59}{r_{12}}, \quad \text{где } \Delta S_i \text{ – энтропия ионизации, связывающая относитель-$$

ную энтропию иона с энтропией недиссоциированной молекулы; r_{12} – межатомное расстояние. Межатомные расстояния (по Г.Б. Бокию и Н.В. Белову) с поправкой на координационное число для рассматриваемых соединений одинаковы и равны 1,89 кХ; $\Delta S_i = 11,2 \text{ э.е.}$ Энтропия недиссоциированных молекул H_2MoO_4 и H_2WO_4 в водном растворе в стандартных условиях составит $S_{\text{H}_2\text{WO}_4} = S_{\text{H}_2\text{MoO}_4} = 36,1 + 11,2 = 47,3 \text{ э.е.}$ Одинаковые величины энтропии для вольфраматов и молибдатов, полученные на основе эмпирических формул, отражают близость свойств этих двух элементов. Вычисленные значения энтропии ионов приводятся в таблице 2.

Термодинамические константы ионов в водных растворах при повышенных температурах

Изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия ионов при повышенных температурах вычисляется по формуле:

$$\Delta G^T = \Delta G^{298} - S^{298} (T - 298) - \bar{C}_p (T \ln T - T \ln 298 + 298), \quad \text{где}$$

ΔG^{298} и S^{298} – свободная энергия и энтропия соединения при 298° К, \bar{C}_p – средняя теплоемкость соединения в интервале температур 298– T ° К.

К сожалению, вычисление средней теплоемкости в интервале температур от 298° до T ° для ионов невозможно с той же степенью точности, какая достигнута для твердых тел.

Вычисление средней теплоемкости ионов

Способ расчета средней теплоемкости для ионов разработан Крисс и Кобблом (Criss and Cobble, 1964). Предложенный ими метод основан на допущении линейной зависимости энтропии ионов от температуры. Зависимость представлена ими в виде $S_T = a_T + b_T \cdot \bar{S}^0$, где a_T и b_T – коэффициенты, изменяющиеся пропорционально температуре, \bar{S}^0 – абсолютная величина энтропии ионов в стандартных условиях, S_T – абсолютная величина энтропии при температуре T . Значения коэффициентов a_T и b_T различны не только для разных температур, но и для ионов различных типов. Крисс и Кобблом получены величины коэффициентов для четырех типов ионов при температурах до 300° С (таблица 5). Средняя теплоемкость на основании этих данных вычисляется с использованием известной зависимости:

$$\bar{C}_p = \frac{S_T - S^0}{\ln \frac{T}{298}}$$

Например, для иона MoO_4^{2-} при 200, 300, 400° С имеем

$$S_{473} = -67,0 + 2,02 \cdot 27,5 = -11,45 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

$$S_{573} = -106 + 2,618 \cdot 27,5 = -33,90 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

$$S_{673} = -142 + 3,21 \cdot 27,5 = -53,7 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$$

$$\bar{C}_p \Big|_{298}^{473} = \frac{S_{473} - S_{298}}{\ln \frac{473}{298}} = \frac{-11,45 - 27,5}{0,46} = -84,7 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

$$\bar{C}_p \Big|_{298}^{573} = \frac{-33,9 - 27,5}{0,655} = -93,7 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

$$\bar{C}_p \Big|_{298}^{673} = \frac{-53,7 - 27,5}{0,815} = -99,7 \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$$

Константы a_T и b_T для расчета энтропии ионов и энтропия иона водорода при повышенных температурах

Тем- пера- тура, °С	Энтро- пия иона водоро- да	Катионы		Анионы и ОН		Оксианио- ны		Кислые окси- анионы	
		a_T	b_T	a_T	b_T	a_T	b_T	a_T	b_T
200	11,1	23,3	0,711	-30,2	0,981	-67,0	2,020	-70,0	2,960
300	20,7	36,6	0,548	-49,2	0,972	-106,0	2,618	-110,0	4,1
400	30,5	49,5	0,375	-67,0	0,961	-142,0	3,210	-150,0	5,3

Примечание: Данные для температуры 200 и 300°С заимствованы из работы Крисс и Коббла (Criss and Cobble, 1964), для 400°С получены путем линейной экстраполяции.

Из таблицы 5 видно, что коэффициенты a_T и b_T различны для групп соединений, отличающихся прежде всего по типу структуры и знаку заряда. Ионы MoS_4^{2-} , WS_4^{2-} , $MoO_2S_2^{2-}$, $WO_2S_2^{2-}$, $MoOS_3^{2-}$, WOS_3^{2-} , MoO_3F^- , $MoO_2F_4^{2-}$, WO_3F^- по структуре более всего близки к оксианионам, в которых часть или все атомы кислорода замещены серой или фтором. Поэтому для вычислений их теплоемкости (поскольку более надежные методы отсутствуют) воспользуемся коэффициентами a_T и b_T , предназначенными для оксианионов. Вычисление теплоемкости сложных катионов MoO_2^{2+} , MoO_2^+ , $WO_2(OH)^+$, $MoO_2(OH)^+$ производилось с использованием тех же коэффициентов, которые были предложены авторами метода для простых катионов.

Величины a_T и b_T для 400°С были получены на основании данных Крисс и Коббла путем линейной экстраполяции (рис. 3). Для вычисления теплоемкости недиссоциированных соединений было использовано известное правило Питцера о том, что теплоемкости диссоциации слабых кислот близки и составляют в среднем 40 кал/град·моль при стандартных условиях. Экспериментальные данные для слабых кислот показывают, что с увеличением температуры эта величина значительно возрастает. Ориентируясь на величину изменения теплоемкости при диссоциации угольной кислоты, примем значение ΔC_p в среднем для интервала температур 200–400°С равным 80 кал/град·моль. Эта величина изменения теплоемкости в дальнейшем используется для вычисления теплоемкости всех недиссоциированных кислот. Вычисленные теплоемкости ионов сведены в таблице 2.

Термодинамические параметры и константы диссоциации кислот

Термодинамические свойства ряда кислот при повышенных температурах могут быть вычислены с относительно большой точностью благодаря большому количеству экспериментальных данных, появившихся в последнее время. По результатам этих экспериментов ниже описываются способы расчета необходимых параметров сероводородной, угольной и фтористоводородной кислот.

Сероводородная кислота

Термодинамические константы сероводородной кислоты для высоких температур рассчитывались с использованием экспериментальных определений константы Генри, выполненных недавно Т.Н. Козинцевой (1965). Для этого определялась величина $\Delta G_{\text{H}_2\text{S}}^T$ для сероводорода в газообразном состоянии, далее по приводимой Козинцевой формуле

$$K_o = \frac{P_{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}_2\text{S}]} = 357 + 15,688 t - 0,038253 t^2$$

вычислялась константа Генри для 200, 300 и 400°С, которая после перевода в единицы моляльности использовалась для вычисления свободной энергии реакции $\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}} = \text{H}_2\text{S}_{\text{раств.}}$ ($\Delta G_p^T = RT \ln K_o$). Затем из уравнения $\Delta G_p^T = \Delta G_{\text{H}_2\text{S}_{\text{газ}}}^T - \Delta G_{\text{H}_2\text{S}_{\text{раств.}}}^T$ определялась $\Delta G_{\text{H}_2\text{S}_{\text{раств.}}}^T$, значения которой приводятся в таблице 2.

Вычисления физико-химических констант для иона HS^- проведены с помощью уравнения константы диссоциации для реакции $\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- + \text{H}^+$, предложенного И.Л. Ходаковским, В.В. Жогиной и Б.Н. Рыженко (1965):

$$p \cdot K_I^T = \frac{5651}{T} - 26,71 + 0,04942 T$$

$$pK_I^{473} = 8,61; \quad pK_I^{573} = 11,46; \quad pK_I^{673} = 14,95.$$

Коэффициенты уравнения получены путем математической обработки экспериментальных данных для низких температур (до 60°С).

С помощью этого уравнения вычислялся изобарный потенциал реакции:

$$\Delta G_p^T = RT \ln K_I^T$$

$$(\Delta G^{473} = +18,65 \text{ ккал}; \quad \Delta G^{573} = +30,07 \text{ ккал}; \quad \Delta G^{673} = +46,03 \text{ ккал}).$$

Затем из равенства $\Delta G_p^T = \Delta G_{\text{HS}^-}^T + \Delta G_{\text{H}^+}^T - \Delta G_{\text{H}_2\text{S}}^T$ определялась величина ΔG_{HS^-} .

Уравнение второй константы диссоциации, по данным тех же авторов:

$$pK_{II}^T = \frac{2966}{T} - 2,26 + 0,01656 T$$

$$pK_{II}^{473} = 11,84; pK_{II}^{573} = 12,41; pK_{II}^{673} = 13,60; \Delta G^{473} = 25,62 \text{ ккал};$$

$\Delta G^{573} = 32,53 \text{ ккал}; \Delta G^{673} = 41,87 \text{ ккал}$. С помощью этого выражения описанным выше способом вычислялся изобарно-изотермический потенциал иона S^{2-} . Числовые значения ΔG_{HS^-} и $\Delta G_{S^{2-}}$ приведены в таблице 2.

Используемый метод расчета, основанный на определенных с достаточно большой точностью константах равновесия, дает более точные значения, чем расчеты с использованием приблизительных значений теплоемкости ионов.

Угольная кислота

Вычисление изобарно-изотермического потенциала растворенной углекислоты производилось с использованием данных по растворимости CO_2 , обобщенных в работе С.Д. Малинина (1965). Им экспериментально определены значения константы Генри (K_O^T) до температуры $300^\circ C$ ($K_O^{473} = 6,640$; $K_O^{573} = 4,320$). Для определения K_O^{673} были использованы данные Эллиса и Голдинга (Ellis and Golding, 1963), изучавших это равновесие до $350^\circ C$. Экстраполируя полученные ими значения до $400^\circ C$, получаем $K_O^{673} = 200$. Приводимые указанными авторами значения K_O уменьшались в 55,6 раза, так как за единицу концентраций в дальнейшем принята моляльность, а не мольные доли. Свободная энергия реакции растворения углекислоты, вычисленная с использованием константы Генри ($\Delta G^T = RT \ln K_O^T$), позволяет определить свободную энергию Гиббса для растворенной H_2CO_3 .

Константы диссоциации угольной кислоты определены при повышенных температурах Б.Н. Рыженко (1965). Им предложены уравнения для расчета первой и второй констант диссоциации.

$$pK_I = \frac{2382,3}{T} - 8,153 + 0,02194 T$$

$$pK_I^{473} = 7,27; pK_I^{573} = 8,58; pK_I^{673} = 10,16$$

$$\Delta G^{473} = 15,72 \text{ ккал}; \Delta G^{573} = 22,48 \text{ ккал}; \Delta G^{673} = 31,27 \text{ ккал}$$

$$pK_{II} = \frac{2730,7}{T} - 5,388 + 0,02199 T$$

$$pK_{II}^{473} = 10,79; pK_{II}^{573} = 11,98; pK_{II}^{673} = 13,47$$

$$\Delta G^{473} = 23,34 \text{ ккал}; \Delta G^{573} = 31,40 \text{ ккал}; \Delta G^{673} = 41,47 \text{ ккал}$$

Располагая данными о величине изобарно-изотермического потенциала растворенной углекислоты и реакции диссоциации, вычисляем:

$$\Delta G_{HCO_3^-}^T = \Delta G_P^T + \Delta G_{CO_2}^T + \Delta G_{H_2O}^T - \Delta G_{H^+}^T,$$

а затем

$$\Delta G_{\text{CO}_3^{2-}}^T = \Delta G_{\text{P}}^T + \Delta G_{\text{HCO}_3}^T - \Delta G_{\text{H}^+}^T$$

Результаты вычислений приводятся в таблице 2.

Фтористоводородная кислота

Данными о растворимости фтористого водорода в воде при высоких температурах мы не располагаем, и поэтому способ расчета термодинамических параметров с использованием константы Генри неприменим. Для вычисления изобарно-изотермического потенциала иона фтора при высоких температурах воспользуемся имеющимися значениями энтропии и результатами вычисления средней теплоемкости по описанному выше методу Крисс и Коббла. Значения теплоемкости и свободной энергии Гиббса вычислены для температур 200, 300 и 400°С.

Константы диссоциации фтористоводородной кислоты для высоких температур рассчитаны по уравнению, предложенному Б.Н. Рыженко (1965):

$$pK = \frac{583,61}{T} - 3,092 + 0,0144 T.$$

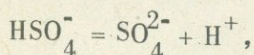
$$pK^{298} = 3,17; pK^{473} = 4,96; pK^{573} = 6,18; pK^{673} = 7,46.$$

Значения pK позволяют рассчитать ΔG реакции диссоциации ($\Delta G^{473} = 10,73$ ккал; $\Delta G^{573} = 16,20$ ккал; $\Delta G^{673} = 22,98$ ккал) и, используя имеющиеся величины свободной энергии иона F^- , вычислить величину ΔG недиссоциированной молекулы HF . Результаты расчетов приведены в таблице 4. Концентрацию иона HF_2^- в растворах в дальнейшем не учитываем, так как константа равновесия реакции $\text{F}^- + \text{HF} = \text{HF}_2^-$ слишком велика (Латимер, 1954) и образованием этого иона в первом приближении можно пренебречь.

Серная кислота

Термодинамические константы ионов SO_4^{2-} и HSO_4^- для стандартных температур приводятся в упомянутых выше справочниках. Экстраполяция их на более высокие температуры сделана с использованием стандартной энтропии и средней теплоемкости, вычисленной по способу Крисс и Коббла. Результаты вычислений сведены в таблице 2.

Константы диссоциации реакции



вычисленные по известной величине изобарно-изотермического потенциала реакции, составляют: $\lg K_{298} = -1,9$; $\lg K_{473} = -4,88$; $\lg K_{573} = -7,06$; $\lg K_{673} = -9,34$.

Для вычисления коэффициентов активности при низких температурах существует несколько методов, рассмотренных в работах Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста (1968), Харнеда и Оуэна (1952). Некоторые из этих методов, в частности метод Дебая-Хюккеля, позволяют учитывать влияние температуры. До сих пор этот метод использовался для изучения растворов при температурах ниже 100°С. В работе Г. Хелгесона (1967) впервые, вероятно, сделана попытка вычислить коэффициенты активности ионов в растворах при температурах до 350°С. Им разработан метод дельта-приближения, в основу которого также положен метод Дебая-Хюккеля. Несмотря на заведомую грубость метода, мы воспользуемся данными этого автора для того, чтобы оценить влияние коэффициента активности ионов на изучаемые гидротермальные равновесия. Коэффициенты активности были вычислены Г. Хелгесоном для растворов NaCl с концентрацией до 3 моль/л. Так как коэффициенты активности ионов одинакового заряда различаются незначительно, представляется возможность использовать значения коэффициентов активности двухвалентных анионов для расчета равновесий с участием двухвалентных катионов. Эффективные диаметры ионов Ca^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} близки таковым иона S^{2-} , для которого у Г. Хелгесона приводятся величины коэффициента активности. Другие параметры уравнения Дебая-Хюккеля (константы A и B , квадрат величины заряда иона Z_i^2) одинаковы как для катионов, так и для анионов. Поэтому допущение $\gamma_{\text{S}^{2-}} \approx \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \approx \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \approx \gamma_{\text{Mn}^{2+}}$ представляется оправданным. Аналогичные допущения упомянутый автор вводит при изучении поведения ионных комплексов свинца. Кроме того, основываясь на близости эффективных диаметров, принимаем

$\gamma_{\text{HCO}_3^-} \approx \gamma_{\text{HMoO}_4^-} \approx \gamma_{\text{HMoO}_3\text{F}^-}$; $\gamma_{\text{F}^-} \approx \gamma_{\text{HS}^-} \approx \gamma_{\text{HWO}_4^-} \approx \gamma_{\text{HWO}_3\text{F}^-}$. Коэффициент активности иона Ca^{2+} при стандартной температуре в растворе NaCl определялся экспериментально Робинсоном и Боуэном (Robinson and Bowen, 1966), данные которых и использовались в вычислениях. Использование величины коэффициента активности дает возможность точнее отразить процессы, происходящие в гидротермальных растворах, и, несмотря на приблизительность конкретных значений этой величины, учесть различие между концентрацией элемента и его химической активностью в зависимости от формы иона или ионного комплекса, от общего содержания растворенных веществ в гидротермальном растворе.

Вычисление условий равновесия с учетом коэффициента активности, кроме отдельных случаев, проводятся для растворов с ионной силой 0,1 и 3,0 при температурах 25, 200, 300 и 400°С. Колебания величин γ_i при изменении ионной силы раствора от 1 до 3 при высоких температурах незначительны. Повышение температуры от 300 до 350°С приводит к весьма незначительному уменьшению величин γ_i , и можно полагать, что коэффициенты активности ионов при 400°С меньше таковых при 300°С на величину порядка 0,01 для двухвалентных и на 0,03–0,05 для одновалентных ионов. при

ионной силе около 3,0, и соответственно на 0,05 для двухвалентных и на 0,06–0,1 для одновалентных при ионной силе 0,1. Экстраполяция данных Г. Хелгесона до 400°С при сделанных ранее допущениях о свойствах водного раствора при этой температуре кажется оправданной.

Что касается коэффициентов активности недиссоциированных молекул в растворах электролитов, то скудость имеющихся данных заставляет относиться к их вычислению с большой осторожностью. Г. Хелгесон на основании ряда экспериментов полагает, что коэффициенты активности молекул с повышением температуры приближаются к единице. Это отчасти подтверждается новыми данными по H_2S (Козинцева, 1965), пересчеты которых показывают уменьшение коэффициента активности в 1 и 0,5 молярных растворах NaCl в интервале температур 202–262°С. Однако, по данным Эллиса и Голдинга (Ellis and Golding, 1963), для H_2CO_3 при температурах более 100°С величина коэффициента активности начинает резко возрастать. Учитывая, что весьма надежные и полные данные этих исследователей являются пока, по-видимому, уникальными, воспользуемся ими для вычисления коэффициентов активности всех недиссоциированных молекул, полагая, что

$\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} \approx \gamma_{\text{HF}} \approx \gamma_{\text{H}_2\text{WO}_4} \approx \gamma_{\text{H}_2\text{MoO}_4}$ и др. Некоторая экстраполяция полученных данных, сделанная графически (рис. 4) до температуры 400°С и концентрации хлористого натрия 3 моль/л, при сделанных выше допущениях не будет слишком далекой. Влияние коэффициента активности недиссоциированных молекул на условия равновесия рассмотрено в дальнейшем при изучении конкретных реакций. Используемые величины коэффициентов активности сведены в таблице 6.

Коэффициенты активности ионов и недиссоциированных молекул при ионной силе раствора 0,1 и 3,0

Формулы соединений	Ионная сила р-ра	298		473				573				673					
		0,1		3,0		0,1		3,0		0,1		3,0		0,1		3,0	
		γ_i	$\lg \gamma_i$	γ_i	$\lg \gamma_i$	γ_i	$\lg \gamma_i$	γ_i	$\lg \gamma_i$	γ_i	$\lg \gamma_i$	γ_i	$\lg \gamma_i$	γ_i	$\lg \gamma_i$	γ_i	$\lg \gamma_i$
H_2CO_3 ; H_2MoO_4 ; H_2MoS_4 ; $HMoO_3F^-$; H_2WO_4		1,02	0,01	1,95	0,29	1,00	0,00	1,64	0,21	1,03	0,01	2,42	10,38	1,14	0,06	4,3	0,63
H_2WS_4 ; HWO_3F ; H_2S ; HF HCO_3^- ; $HMoO_4^-$; MoO_3F^- ; $HMoO_2F_4^-$		0,80	-0,10	0,90	-0,05	0,68	-0,17	0,51	-0,29	0,57	-0,24	0,35	-0,46	(0,5)	-0,3	(0,3)	-0,5
F^- ; HWO_4^- ; HS^- ; WO_3F^-		0,78	-0,11	0,81	-0,09	0,66	-0,18	0,43	-0,37	0,57	-0,24	0,29	-0,54	0,5	-0,3	0,25	-0,6
CO_3^{2-} ; MoO_4^{2-} ; $MoO_2S_2^{2-}$; MoS_4^{2-}		0,37	-0,43	0,17	-0,77	0,22	-0,66	0,05	-1,30	0,12	-0,92	0,03	-1,52	0,05	-1,3	0,01	-2,0
S^{2-} ; WO_4^{2-} ; $WO_2S_2^{2-}$; WS_4^{2-}		0,37	-0,43	0,19	-0,72	0,23	-0,64	0,06	-1,22	0,14	-0,85	0,04	-1,40	0,1	-1,0	0,01	-2,0
Fe^{2+} ; Mn^{2+} ; Ca^{2+}		0,4*	-0,40	0,56*	-0,25	0,23	-0,64	0,06	-1,22	0,14	-0,85	0,04	-1,40	0,1	-1,0	0,01	-2,0

*По Robinson and Bowen, 1966.

Глава IV

РАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ МОЛИБДЕНА И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МОЛИБДЕНИТА

Кристаллизация молибденита определяется не только температурой и давлением, но в значительной степени и составом раствора. В растворах с более или менее значительной концентрацией фтора, серы, хлора образуются комплексные соединения молибдена с участием этих анионов. Кроме того, при определенных условиях возникают полимеризованные формы ионов молибдена в растворе без участия других элементов.

В последние годы в химической литературе появилось много материалов, касающихся форм нахождения молибдена в растворе. Наряду с большим количеством работ, в которых только устанавливается существование тех или иных ионов, имеются и такие, где приводятся константы нестойкости, позволяющие вычислить термодинамические константы и пределы устойчивости ионов в зависимости от внешних факторов.

Эксперименты К.Б. Яцимирского и И.И. Алексеевой (1959); Сасаки, Силена и Линдквиста (Sasaki, Sillen and Lindquist, 1959), Дженкинса и Вейна (Genkins, Wain, 1963) выявили границы существования неполимеризованных ионов молибдена в растворах. Установлена зависимость степени полимеризации от концентрации молибдена и от кислотности среды.

Этими работами показано, что при концентрации молибдена ниже 10^{-4} моль/л полимеризация не происходит ни при каких значениях pH. Такая концентрация, соответствующая 0,01 г/л молибдена, является для гидротермальных растворов настолько высокой, что учет явлений полимеризации, по-видимому, не представляет большого интереса.

Тем не менее при высоких температурах и давлениях и сложном составе раствора вопреки ожиданиям, основанным на общетеоретических предположениях, может появиться необходимость учета полимеризации. Поэтому ниже мы еще остановимся на роли этого явления.

Присутствие минерализаторов существенно изменяет условия кристаллизации молибденита. Это обусловлено существованием устойчивых растворимых соединений в первую очередь с серой и фтором. Соединения с серой ти-

па окситиомолибдат-ионов и тиомолибдат-ионов наиболее детально изучены Бернардом и Тридо (Bernard et Tridot, 1961), сведения об устойчивости оксофтормолибдатов опубликованы недавно Ю.В.Карякиным и Э.Н.Крячко (1967). Комплексные соединения молибдена с хлором устойчивы только в очень кислых средах, при значительной концентрации хлора в растворе (Бабко, Гетьман, 1959; Rohwer and Cruywagen, 1966) и для геологов интереса, по-видимому, не представляют.

Большое число растворенных соединений молибдена позволяет уже сейчас составить довольно сложную картину условий кристаллизации молибденита. Для удобства в дальнейшем рассмотрим в отдельности системы с низкой концентрацией молибдена и серы, в которых еще не образуются тиомолибдатные комплексы, системы с высокой концентрацией серы и системы с повышенной концентрацией фтора. Отдельно будет рассмотрена система, в которой концентрация молибдена достаточно высока для образования его полимеризованных ионных форм.

Растворы с низкой концентрацией молибдена

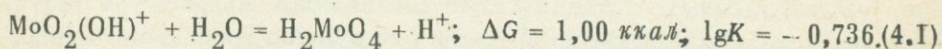
Растворы, лишенные минерализаторов

Как указывалось выше, полимеризация молибдена в растворах с концентрацией его менее 10^{-4} моль/л практически не происходит ни при каких значениях рН. В таких растворах молибден находится в виде ионов MoO_4^{2-} , HMoO_4^- или недиссоциированной H_2MoO_4 . Из уравнений диссоциации следует, что условия, в которых преобладают те или иные ионы, определяются кислотностью среды. Диаграмма зависимости содержания ионов разного типа от рН, построенная по результатам эксперимента (Яцимирский, Алексеева, 1958), показана на рис. 5. Однако в дальнейшем с целью упрощения на диаграммах будут выделяться области с преобладанием того или иного иона, учитывая, что с удалением от границы, которая соответствует условию равенства концентраций смежных ионов, роль других ионов быстро уменьшается. Аналогичный прием с успехом использовался при построении диаграмм Р.Гаррелсом (1962).

Границы между областями с преобладанием ионов HMoO_4^- и H_2MoO_4 определяются из константы равновесия реакции (3.1): $(K_{3.1} = [\text{H}^+][\text{HMoO}_4^-] / [\text{H}_2\text{MoO}_4])$, из которой при условии $[\text{HMoO}_4^-] = [\text{H}_2\text{MoO}_4]$ получаем: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{3.1} = 1,15$. При $\text{pH} > 1,15$ в растворах преобладает ион HMoO_4^- , при $\text{pH} < 1,15$ — недиссоциированная кислота H_2MoO_4 .

Аналогично из константы равновесия реакции (3.2) получаем значение $\text{pH} = 3,74$, выше которого в растворе преобладают ионы MoO_4^{2-} .

Чтобы уточнить области существования катионных форм молибдена, используем константу равновесия реакции (3.6): $(\lg K = -0,62)$, которая позволяет вычислить границу между областями преобладания катионов MoO_2^{2+} и $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ и константу равновесия реакции:

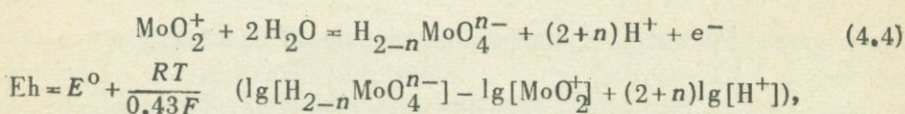
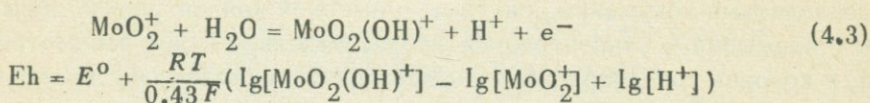
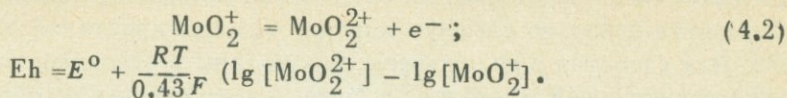


Зная эти константы, легко вычислить области рН, в которых преобладают эти катионы. Граница между областями распространения ионов MoO_4^{2-}

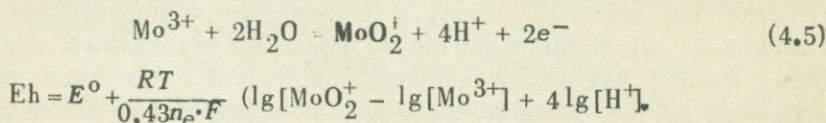
и $\text{MoO}(\text{OH})^+$ проходит при $\text{pH} = 0,62$; ионов $\text{MoO}(\text{OH})^+$ и H_2MoO_4 — при $\text{pH} = 0,73$.

Большой интерес представляют пределы существования растворимых форм пентавалентного молибдена. В предыдущей главе указывалось, что в интересующих нас условиях наиболее вероятно существование иона MoO_2^+ .

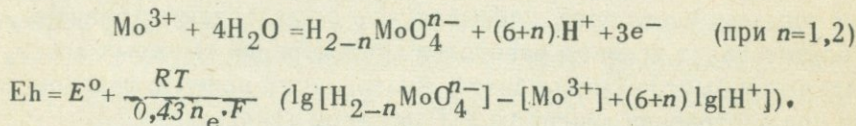
Область существования этого иона ограничивается со стороны более высокого окислительного потенциала реакциями с ионами шестивалентного молибдена:



а со стороны более низкого окислительного потенциала реакцией с Mo^{3+} :



В нейтральных и щелочных средах при повышении окислительного потенциала ион Mo^{3+} непосредственно переходит в шестивалентную форму. Протекающие при этом реакции описываются уравнениями:



Равновесные значения E_h и pH при условии равенства концентраций растворенного молибдена в правой и левой частях каждой реакции приведены в таблице 7. Там же приводятся равновесные значения pH для реакций (3.1; 3.2; 3.5) между ионами шестивалентного молибдена. Результаты вычислений иллюстрируются диаграммой $E_h - \text{pH}$ (рис. 6а), на которой показаны области преобладания ионов MoO_4^{2-} , HMoO_4^- , $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$, MoO_2^{2+} , MoO_2^+ , Mo^{3+} .

На большей части диаграммы устойчивы ионы MoO_4^{2-} . Только в кислой среде преобладают ионы HMoO_4^- , которые в сильно кислых средах сменяются недиссоциированными ионами H_2MoO_4 и далее катионами $\text{Mo}(\text{OH})^+$ и MoO_2^+ , причем ион $\text{MoO}(\text{OH})^+$ устойчив в крайне узком диапазоне. При пониженных значениях E_h в кислой среде существует значительное по размерам поле иона MoO_2^+ , который в более восстановительной среде сменяется ионом Mo^{3+} . В более щелочных средах ион пентавалентного молибдена не устойчив, и поле его выклинивается. Это подтверждается не-

Таблица 7

Условия равновесия реакций между ионами молибдена для случая
низкой концентрации молибдена серы и фтора при различных температурах

№ реакции в тексте	298° K					473° K					573° K					673° K				
	$\Delta G_{\text{реак.}}$, ккал	E°	lgK	pH	Eh	$\Delta G_{\text{реак.}}$, ккал	E°	lgK	pH	Eh	$\Delta G_{\text{реак.}}$, ккал	E°	lgK	pH	Eh	$\Delta G_{\text{реак.}}$, ккал	E°	lgK	pH	Eh
3,1	1,57		-4,15	1,15		5,49		-2,54	2,54		8,78		-3,42	3,42		12,05		-3,92	3,92	
3,2	5,10		-3,74	3,74		11,51		-5,32	5,32		18,32		-6,98	6,98		27,41		-8,90	8,90	
3,5	0,85		-0,62	0,62		-7,1					-10,68					-13,61				
4,1	1,00		-0,733	0,73		-0,38					-4,67					-12,17				
4,2	7,36	0,319			0,319															
4,3	8,21	0,356		0	0,356															
				5	0,061															
4,4	9,21	0,399		0	0,399	8,39	0,364	0	0,364	3,87	0,168	0	0,168	-4,44	-0,192	0	-0,192	0	-0,192	
				5	-0,191			5	-0,576			5	-0,962			5	-1,527			
"	10,78	0,468		0	0,468	13,88	0,603	0	0,603	12,65	0,549	0	0,549	7,61	0,331	0	0,331			
"	15,88	0,689		0	0,689	25,39	1,100	0	1,100			0	-0,780							
				5	-0,491			5	-0,780			5	-1,011							
4,5	5,88	0,127		0	0,127	-3,28	-0,071	0	-0,071	-10,90	-0,236	0	-0,236	-21,34	-0,463	0	-0,463			
				5	-0,463			5	-1,011			5	-1,366			5	-1,798			
4,6														-13,73	-0,199	0	-0,199			
"	21,76	0,316		0	0,316	22,11	0,320	0	0,320	20,07	0,290	0	0,290	13,68	0,198	5	-1,756			
				5	-0,474			5	-0,930			5	-1,217			5	0,198			
																5	-1,582			

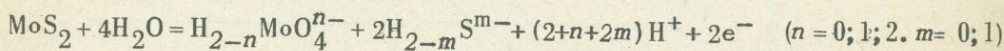
посредственными наблюдениями Я.Р.Кацобашвили, Н.С.Курковой, Э.А.Левицкого (1961), которые показали, что осадок пентавалентного молибдена в щелочной среде растворяется по реакции $3\text{Mo}^{5+} = \text{Mo}^{3+} + 2\text{Mo}^{6+}$. Диспропорционирование не наблюдалось в кислой среде, в которой молибден переходил в раствор без изменения валентности.

Повышение температуры значительно изменяет положение полей устойчивости ионов. Сравнивая диаграммы Eh – рН, построенные для температур 473, 573 и 673° К (рис. 6б, в, г) можно видеть, что область устойчивости иона HMoO_4^- и недиссоциированной молекулы H_2MoO_4 расширяется. Поле иона MoO_2^+ с повышением температуры до 200° С заметно увеличивается, а затем сужается и в виде длинного клина распространяется в сторону нейтральных сред, одновременно смещаясь в область более восстановительных условий. Расчеты равновесий при повышенных температурах, сведенные в таблице 7, показывают, что катионные формы шестивалентного молибдена при повышенных температурах сохраняют устойчивость только в сильно кислых средах при концентрации водородного иона более 1 моля на литр. Существование гидротермальных растворов с такой высокой кислотностью весьма мало вероятно; поэтому область с $[\text{H}^+] > 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ нами не рассматривается, и поля ионов MoO_2^{2+} и $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ на приводимые диаграммы не попадают. На диаграммах не показаны твердые фазы, которые находятся в равновесии с теми или иными ионами. Это сделано потому, что твердые фазы такой системы не представляют геологического интереса. Образование же дисульфида молибдена – молибденита происходит в тех случаях, когда растворы содержат серу.

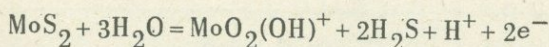
Равновесия в растворах с низким содержанием серы

Здесь будет рассмотрен случай, когда концентрация серы в растворах недостаточна для образования растворимых комплексных соединений молибдена с серой – окситиомолибдатов и тиомолибдатов. Устойчивость этих ионов в зависимости от концентрации серы и рН при разных температурах детально рассмотрена ниже, здесь укажем только, что при 25° С максимальная концентрация серы, при которой еще устойчивы молибдаты, составляет $10^{-3,26} \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}$, при 473° К – $10^{-1,02}$, 573° К – $10^{-0,36}$, 673° К – $10^{0,4}$.

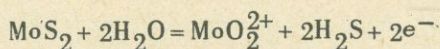
Рассмотрим теперь условия протекания реакций, определяющих кристаллизацию молибденита. В случае преобладания в растворах ионов шестивалентного молибдена, эти реакции записываются уравнениями:



$$Eh = E^0 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg[\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}] + 2\lg[\text{H}_{2-m}\text{S}^{m-}] + (2+n+2m)\lg[\text{H}^+]) \quad (4.7)$$



$$Eh = E^0 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg[\text{MoO}_2(\text{OH})^+] + 2\lg[\text{H}_2\text{S}] + \lg[\text{H}^+]) \quad (4.8)$$

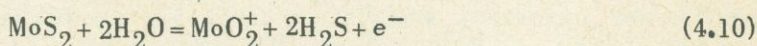


$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg[\text{MoO}_2^{2+}] + 2\lg[\text{H}_2\text{S}]). \quad (4.9)$$

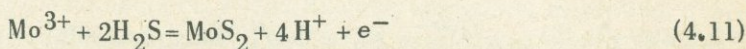
Уравнения (4.8) и (4.9) описывают реакции с катионными формами молибдена. Уравнение (4.7) отвечает реакциям с участием молибденовой и сероводородной кислот в разной степени диссоциированных.

Кристаллизация молибденита, как следует из приводимых уравнений, определяется целым рядом причин. Образованию молибденита благоприятствует повышение концентрации молибдена в растворе, повышение концентрации серы, повышение кислотности (концентрации иона H^+) и понижение окислительного потенциала (E_h).

В области преобладания ионов Mo^{3+} и MoO_2^+ реакции кристаллизации молибденита имеют вид:



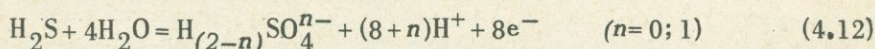
$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg[\text{MoO}_2^+] + 2\lg[\text{H}_2\text{S}])$$



$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{0,43n_e F} (4\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{Mo}^{3+}]).$$

Образованию молибденита здесь также способствует повышение концентрации молибдена и серы. Равновесия с ионами MoO_2^+ и MoO_2^{2+} (4.9; 4.10) от кислотности не зависят, а в равновесии с ионом Mo^{3+} , в отличие от всех других случаев, образованию молибденита благоприятствует повышение окислительного потенциала и понижение кислотности.

Расчеты производились при суммарной концентрации серы 10^{-6} , 10^{-4} и 10^{-2} , а для 673°K также при концентрации 10^0 . Границы между областями устойчивости H_2S и HS^- , а также HSO_4^- и SO_4^{2-} определялись из выражений констант их диссоциации при условии $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-]$ и $[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}]$. Области существования серной и сероводородной кислот разграничиваются реакциями:

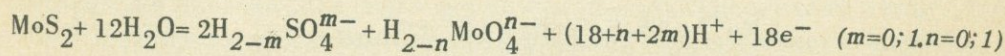


Концентрация молибдена принималась равной 10^{-6} . Чтобы показать, как изменение концентрации молибдена в растворе отражается на размерах поля молибденита, производились расчеты при концентрации молибдена 10^{-4} — максимальной концентрации, при которой в стандартных условиях T и P не происходит полимеризация ионов молибдена.

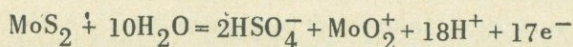
Результаты вычислений иллюстрируются диаграммами $E_h - \text{pH}$ (рис. 7). Поле молибдена на диаграммах расположено в области пониженного окислительного потенциала. Оно ограничено со стороны высоких значений E_h

областью распространения растворимых форм шести- и пентавалентного молибдена, а со стороны низкого окислительного потенциала — развитием иона трехвалентного молибдена. Чем выше щелочность растворов, тем более восстановительная среда необходима для существования молибденита. Повышение температуры смещает поле молибденита в область все более низких значений окислительного потенциала. Увеличение концентрации серы, так же как и концентрации молибдена, заметно увеличивает поле устойчивости молибденита. При этом изменение концентрации серы оказывает влияние значительно большее, чем изменение концентрации молибдена. Так, эффект от возрастания концентрации серы в 10 раз аналогичен эффекту, вызываемому увеличением концентрации молибдена в 100 раз.

При стандартных температурах молибденит из водных растворов кристаллизуется в широком диапазоне условий. Отложение его возможно не только из кислых, но и из щелочных растворов. Однако, при высоких значениях E_h , в поле развития сульфатов, молибденит практически не устойчив, так как, окисляясь, молибденит переходит в шестивалентное состояние. Поэтому линии, ограничивающие устойчивость молибденита в этих условиях, почти параллельны линиям, разграничивающим поля сульфидов и сульфатов. Это следует из реакций образования молибденита в равновесии с сульфатами:



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43 \cdot 18 \cdot F} (2\lg[\text{H}_{2-m}\text{SO}_4^{m-}] + \lg[\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}] - (18+n+2m)\text{pH}) \quad (4.14)$$



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43 \cdot 17 \cdot F} (2\lg[\text{HSO}_4^-] + \lg[\text{MoO}_2^+] - 18\text{pH}) \quad (4.15)$$

Результаты расчетов этих равновесий и представлены на диаграмме E_h — pH (рис. 7а). При температурах 473° К область устойчивости молибденита несколько уже, чем при стандартных условиях. Она охватывает меньший интервал значений E_h , а предельные значения pH, при которых еще существует молибденит, не более 7–8 при оптимальных условиях $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-2}$,

$P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1000$ атм и концентрации ионов молибдена $10^{-6} - 10^{-4}$). При 573° К

кристаллизация молибденита возможна лишь при высокой концентрации молибдена и серы в среде с кислотностью от pH ~ 1 до pH ~ 5. Эти величины дает расчет, если принять $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-2}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ атм и концентрацию молибдена 10^{-4} . Но и в этом случае поле молибдена оказывается очень узким. При 673° К, судя по расчетам, молибденит в поле устойчивости воды не попадает. Наиболее близко поле молибденита подходит к полю воды в интервале pH от 0 до 4.

Образование молибденита в поле устойчивости воды происходит за счет в различной степени диссоциированной молибденовой кислоты. Только в очень кислых средах имеют место реакции с ионом пентавалентного молибде-

на MoO_4^{2-} . Катионные формы шестивалентного молибдена устойчивы при низких температурах в сильно кислых средах и при высоких Eh, т.е. в условиях, где образование молибденита не может иметь места. Реакции с участием трехвалентного иона молибдена, судя по расчетам, протекают в сильно восстановительных кислых средах, которые вряд ли встречаются в гидротермальном рудообразовании. Из сказанного следует, что катионные формы молибдена в процессах природного минералообразования участия, по-видимому, не принимают.

Использование термодинамических констант для MoO_4^{2-} , вычисленных И.Л.Ходаковским и И.В.Мишиным, и констант MoS_2 , по Роби (Robie, 1962), приводит к существенно иным результатам. Поле молибденита по этим данным имеет значительно большие размеры. В случае концентрации сероводорода 10^{-2} и молибдена 10^{-6} он устойчив в слабо щелочных средах до температуры порядка 300°C . При 400°C молибденит попадает в поле устойчивости воды, если концентрация серы становится больше 10^{-2} , а при концентрации ее около $1,0 \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \text{H}_2\text{O}$ область кристаллизации MoS_2 захватывает слабо щелочные среды.

В целом, термодинамические константы, положенные нами в основу расчетов, дают, по-видимому, несколько заниженные размеры поля молибденита. Данные И.Л.Ходаковского и И.В.Мишина приводят, вероятно, к завышению размеров поля молибденита, особенно при низких температурах. Окончательно вопрос о точности термодинамических констант и надежности экстраполяции может быть решен только путем экспериментального изучения системы при повышенных температурах. Но приведенные диаграммы, независимо от точности абсолютных значений термодинамических констант, дают возможность выяснить, как влияют на устойчивость молибденита концентрации серы, молибдена, кислотности-щелочности и Eh.

Проводившиеся выше расчеты проделаны при условии равенства химической активности и концентрации вещества в растворе. Предложенный Хелгесоном (1967) метод позволяет оценить истинные концентрации компонентов в зависимости от общей концентрации растворенных веществ в растворе.

Используя коэффициенты активности ионов, сведенные в таблице 6, рассчитаем условия кристаллизации молибденита в равновесии с неполимеризованными молибдатами при концентрации молибдена 10^{-4} и концентрации серы 10^{-4} (298°K), 10^{-2} (473 и 573°K) и $1 \frac{\text{моль}}{\text{кг}} \text{H}_2\text{O}$ (673°K) для реакций (4.7). Окислительный потенциал реакций с учетом коэффициентов активности растворенных веществ вычисляется на основе уравнения

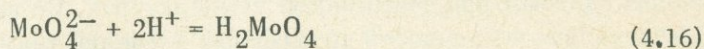
$$E_{h(4.7)} = E^0 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg m_{\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}} + \lg \gamma_{\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}} + 2\lg m_{\text{H}_{2-m}\text{S}^{m-}} + 2\lg \gamma_{\text{H}_{2-m}\text{S}^{m-}} +$$

$+(2+n+2m)\lg a_{\text{H}^+}$) при $n=0; 1; 2$ и $m=0; 1$. Результаты вычислений показаны на диаграммах Eh-pH (рис.8). Из диаграмм следует, что поправка на коэффициент активности сужает поле молибденита в щелочных и нейтральных средах. В равновесии с ионом MoO_4^{2-} влияние ионной силы раствора сказывается незначительно и равнозначно эффекту от уменьшения концентрации молибдена примерно на один порядок. В равновесии с HMoO_4^- увеличение общей концентрации растворов (ионной силы) изменяет размеры поля

кристаллизации в еще меньшей степени, причем при низкой ионной силе (0,1) поле уменьшается, а при высокой (3,0) – увеличивается. Наиболее значительны изменения размеров поля молибденита в кислых средах в равновесии с H_2MoO_4 , где происходит заметное его увеличение. С повышением температуры величина, а следовательно, и влияние коэффициентов активности на равновесия возрастает. Расчеты для 400°C указывают на возможность кристаллизации молибденита в кислых средах ($\text{pH} < 4$) из растворов с ионной силой около 3,0.

Результаты расчетов в целом согласуются с материалами, полученными при экспериментальном изучении процессов разложения молибденита. Работами Е.С.Усатой (1952), а затем А.А.Резникова и А.А.Нечаевой (1962) показано, что интенсивность растворения молибденита возрастает с увеличением щелочности среды. Введение различных окислителей и повышение температуры, как отмечается в упомянутых работах, также способствуют окислению молибденита. К сожалению, работы носили качественный характер и производились при температурах до 100°C .

Прежде чем перейти к рассмотрению следующей системы, остановимся на экспериментальных работах, которые дают существенно иные константы диссоциации молибденовой кислоты в растворах, чем использованные нами по материалам цитированных выше работ К.Б.Яцимирского и др. Так, Шварценбах и Мейер (Schwarzenbach and Meier, 1958), работавшие с разбавленными солянокислыми растворами, приводят материалы, свидетельствующие о том, что константы диссоциации H_2MoO_4 сближены. Для реакции



они получили $\lg K_1 + \lg K_2 = 7,75$, откуда следует, что молекула H_2MoO_4 преобладает в растворах с $\text{pH} < 3,88$. Авторы объясняют это явление изменением координационного числа иона молибдена в кислых растворах, и предлагают записывать формулу соединения в виде $\text{Mo}(\text{OH})_6$.

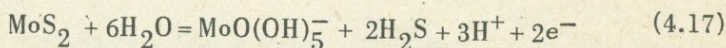
Близкие результаты были получены Я.Хойнацкой (Chojnacka, 1965), которая методом электромиграции определила константы диссоциации реакций (3.1) и (4.16). В растворах HNO_3 эти константы равны соответственно 3,52 и 8,36, в растворах HClO_4 – 3,57 и 8,32. Кроме того, ею установлены границы устойчивости катионной формы H_3MoO_4^+ . Относительные количества в разной степени диссоциированных молибдатов показаны на диаграмме (рис.9), заимствованной из упомянутой работы Я.Хойнацкой. Характерны незначительные размеры поля устойчивости иона HMoO_4^- , количество которого, как следует из диаграммы, не превышает 10% от общей концентрации молибдатов. Поскольку Я.Хойнацка допускает существование недиссоциированного молибдата в виде H_2MoO_4 , на основе ее работы вычислен изобарно-изотермический потенциал этого соединения для стандартных условий и для повышенных температур (таблица 2). С помощью его рассчитаны константы одноступенчатой реакции диссоциации H_2MoO_4 (4.16). На диаграммах E_h – pH (рис.10) показаны поля молибденита, вычисленные с использованием материалов Я.Хойнацкой. По сравнению с предыдущей диаграммой (рис. 7), построенной на основе результатов К.Б.Яцимирского и И.И.Алексеевой (1958), отмечается заметное сокращение поля кристаллизации молибденита в кис-

лых средах и весьма незначительное увеличение его в нейтральных. Некоторые изменения конфигурации поля молибденита обязаны тому, что здесь не выделяется поле с преобладанием иона HMoO_4^- .

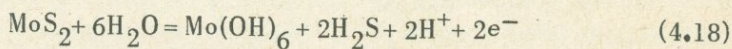
В более поздней работе Ровера и Круйвагена (Ronwet and Cruywagen, 1966), экспериментировавших в солянокислых растворах, получены константы близкие к таковым Шварценбаха и Мейера и Я.Хойнацкой. Они приводят две близкие по величине константы диссоциации реакций (3.9) и (3.10): $K_{3.9} = 4,21 \pm 0,04$; $K_{3.10} = 4,00 \pm 0,04$. Образование катионной формы описывается реакцией (3.11), константа которой $\lg K_{3.11} = 0,934 \pm 0,01$ близка к таковой, полученной С.П.Воробьевым и др. (1967).

Причины принципиальных различий в результатах экспериментов нам не ясны. Отчасти их можно отнести за счет погрешностей методического характера, отчасти они связаны с различиями в условиях эксперимента. Можно предположить, что в сернокислых средах, с которыми работали К.Б.Яцимирский и И.И.Алексеев (1958), а также в растворах, содержащих NaClO_4 , в которых С.П.Воробьев, И.П.Давыдов и И.В.Шилин (1967) получили значения первой константы диссоциации близкие к таковым К.Б.Яцимирского и И.И.Алексеевой, диссоциация идет действительно иначе, чем в солянокислой среде. Сейчас трудно оценить, какая из двух предлагаемых растворимых форм молибденовой кислоты представляет больший интерес для исследований в области гидротермальных процессов. Неизвестно, как скажется на форме комплекса температура, сложный состав раствора и проч. Ответ на эти вопросы могут дать только новые экспериментальные данные.

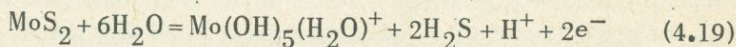
Использование данных Ровера и Круйвагена при расчетах полей устойчивости молибденита приводит к результатам, показанным на диаграмме Eh-pH (рис. 11), в основу которой положены расчеты условий равновесия реакций при 298° K:



$$\text{Eh} = 0,930 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg [\text{MoO}(\text{OH})_5^-] + 2\lg [\text{H}_2\text{S}] + 3\lg [\text{H}^+])$$



$$\text{Eh} = 0,812 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg [\text{Mo}(\text{OH})_6] + 2\lg [\text{H}_2\text{S}] + 2\lg [\text{H}^+])$$



$$\text{Eh} = 0,785 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg [\text{Mo}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+] + 2\lg [\text{H}_2\text{S}] + \lg [\text{H}^+]).$$

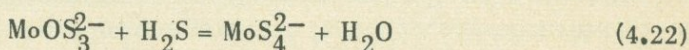
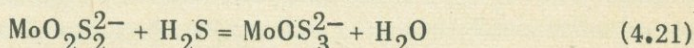
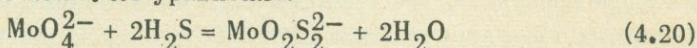
На диаграмме видно, что поле молибденита при расчетах с $\text{MoO}(\text{OH})_5^-$, $\text{Mo}(\text{OH})_6$ и $\text{Mo}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^+$ несколько сужается относительно поля, рассчитанного по данным К.Б.Яцимирского и И.И.Алексеевой (1958). Для кристаллизации молибденита здесь требуются более восстановительные условия. Это происходит за счет того, что недиссоциированный молибденовый комплекс становится устойчивым в более щелочной среде. Экстраполяция в область высоких температур в данном случае не целесообразна, так как данные по энтропии и теплоемкости сложных комплексов отсутствуют, а использова-

ние расчетных констант приведет практически к тем же результатам, что и экстраполяция данных Я.Хойнацкой (рис.10).

Равновесия в растворах с высоким содержанием серы

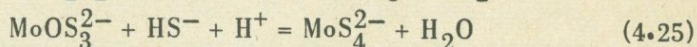
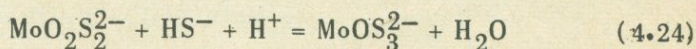
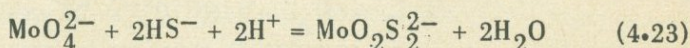
Повышение концентрации серы в растворах, содержащих молибден, вызывает кристаллизацию молибденита. Это утверждение сохраняет свою силу в определенных пределах, так как дальнейшее повышение концентрации сульфидной серы ведет к растворению молибденита с образованием хорошо растворимых окситиомолибдатов и тиомолибдатов: $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} . Эксперименты Бернарда и Тридо (Bernard et Tridot, 1961) и некоторые термодинамические методы, на основе которых в предыдущей главе рассчитаны физико-химические константы этих веществ, позволяют выявить, с известной степенью приближения, диапазон устойчивости ионов и их влияние на кристаллизацию молибденита.

Рассмотрим условия, при которых устойчивы молибдат-, окситиомолибдат- и тиомолибдат-ионы. Из уравнений:



следует, что при участии в реакциях H_2S образование тиомолибдатных и окситиомолибдатных ионов не зависит от кислотности среды и определяется только концентрацией сероводорода.

В области преобладания иона HS^- :



равновесие между молибдат- и тиомолибдат-ионами зависит не только от концентрации ионов серы, но и от кислотности среды. При этом устойчивость тиомолибдат-ионов уменьшается с возрастанием щелочности. Границы между областями с преобладанием того или иного иона, определенные из констант равновесия реакций при условии равенства концентраций молибден-содержащих ионов в правой и левой частях уравнения, показаны на диаграммах.

Существование тиомолибдатов, очевидно, ограничивается областью устойчивости сероводородной кислоты. Поэтому в области существования ионов HSO_4^- и SO_4^{2-} равновесия с участием тиомолибдатов и окситиомолибдатов не рассматриваются.

Изучение соотношений между кислыми и недиссоциированными оксимолибдатами и тиомолибдатами затрудняется тем, что в настоящее время не известны константы диссоциации тиомолибдатов и окситиомолибдатов. Приведенные в предыдущей главе материалы позволяют предполагать, что об-

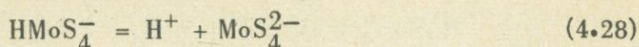
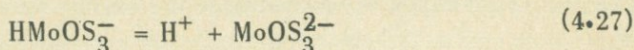
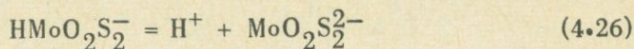
разование тиомолибдат-ионов начинается в более щелочной среде, чем оксимолибдат-ионов той же степени диссоциации.

Рассмотрим два возможных случая:

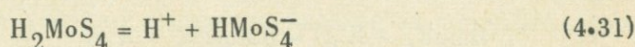
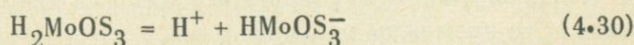
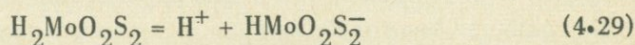
1) Константы диссоциации рассматриваемых ионов близки.

2) Константы диссоциации тиомолибдатов значительно ниже констант диссоциации оксимолибдатов.

1) Допустим, что константы диссоциации ионов отличаются настолько незначительно, что могут рассматриваться как равные, т.е. равновесие реакций

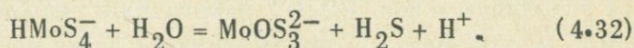


достигается при той же кислотности, что и в рассмотренной выше реакции (3.1), и наступает при $\text{pH} = 3,74$, а реакций

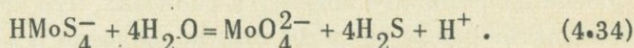
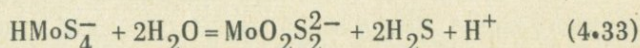


при кислотности, соответствующей реакции (3.2) ($\text{pH} = 1,15$). Указанные значения pH определяют граничные условия существования двухвалентных ионов, кислых однозарядных ионов и недиссоциированных молекул. В этом случае отсутствует взаимодействие между в разной степени диссоциированными ионами, что значительно упрощает картину распределения полей для отдельных ионов. На диаграмме $\text{pH} - \lg[\text{H}_{2-m}\text{S}^{m-}]$ (рис. 12а) показаны границы существования растворимых форм молибдена в растворе при переменных концентрациях серы и кислотности с учетом сделанного предположения.

2) Если величина константы диссоциации для тиомолибдат-ионов (реакция 4.28) меньше константы для молибдат-иона, а константы диссоциации окситиомолибдат-ионов (реакции 4.27, 4.28) занимают промежуточное положение, то при возрастании кислотности прежде всего появляются ионы HMoS_4^- , которые в определенном интервале pH будут находиться в равновесии с дважды диссоциированными ионами MoOS_3^{2-} , взаимодействуя с ними согласно реакции

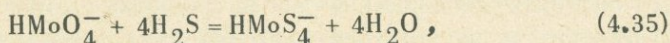


Так как поле устойчивости иона MoOS_3^{2-} невелико, то далее возможны реакции с ионами $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ и MoO_4^{2-} :

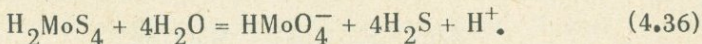


Это указывает, во-первых, на резкое уменьшение при повышении кислотности устойчивости окситиомолибдат-ионов, а во-вторых, на то, что в кислых

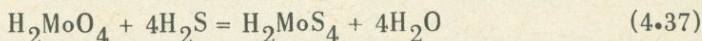
средах возникновение тиомолибдатов происходит при меньшей концентрации серы. Легко показать, что реакция между кислыми молибдатом и тиомолибдатом не зависит от pH:



и только в интервале pH, где недиссоциированная молекула H_2MoS_4 находится в равновесии с ионом HMoO_4^- , концентрация серы, поддерживающая равновесие, снова уменьшается с падением кислотности:

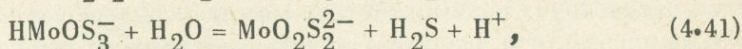
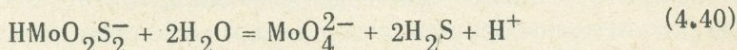
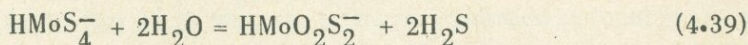
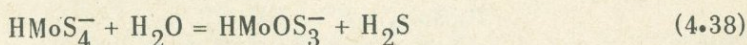


Существующее в кислой среде равновесие между молекулами H_2MoO_4 и H_2MoS_4 :



также не зависит от кислотности. Указанные соотношения иллюстрируются диаграммой $\text{pH} - \lg[\text{H}_{2-m}\text{S}^{m-}]$ (рис.12б).

Нетрудно видеть также, что в том случае, когда разрыв в величине констант диссоциации тиомолибдат-иона и окситиомолибдат-ионов не слишком велик и равновесное существование одного из них с тиомолибдатом не исключается, то возможны реакции



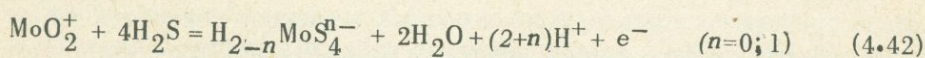
общим результатом которых будет более или менее значительное сокращение области существования окситиомолибдатов и молибдат-иона при некотором расширении поля тиомолибдатов. На диаграмме (рис. 12в) изображен один из возможных вариантов.

Отсутствие термодинамических данных исключает количественные построения. Приведенные выше рассуждения позволяют считать, что разница в константах диссоциации молибдат-иона и тиомолибдат-иона может быть значительной, поэтому реальным представляется принятое в дальнейших расчетах допущение, что в кислых средах в области существования кислого молибдат-иона и недиссоциированных H_2MoO_4 и H_2MoS_4 окситиомолибдаты не устойчивы и ион HMoO_4^- находится в равновесии с ионом HMoS_4^- , а H_2MoO_4 — с H_2MoS_4 . С другой стороны, даже при значительном различии в величинах pH диссоциации окси- и тио-ионов (более, чем на 3 единицы), величина концентрации серы, необходимая для достижения равновесия, отличается от таковой, вычисленной при допущении равенства констант диссоциации не более чем в 5 раз ($\lg[\text{H}_2\text{S}] \approx 0,65$ (рис. 12б)). Это позволяет без особой погрешности принять в расчетах, что константы диссоциации тиомолибдатов равны таковым оксимолибдатов, как это было сделано при расчете свободной энергии HMoS_4^- и H_2MoS_4 .

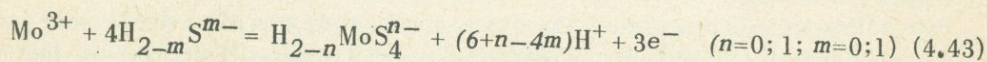
На диаграммах $\lg[\text{H}_{2-m}\text{S}^{m-}] - \text{pH}$ (рис.13) показаны поля устойчивости в различной степени диссоциированных оксимолибдатов, тиомолибдатов и

окситиомолибдатов при сделанных выше допущениях равенства констант диссоциации окси- и тиомолибдатов и неустойчивости кислых и недиссоциированных окситиомолибдатов.

Поле оксимолибдатов расположено в области низких значений концентрации серы. Тиомолибдаты занимают область высоких концентраций серы. Непосредственное взаимодействие между ними имеет место в районе распространения недиссоциированных молекул и однозарядных ионов. Поле окситиомолибдатов в виде узкой полосы разделяет области устойчивости двухвалентных молибдат- и тиомолибдат-ионов. Это поле параллельно оси рН в пределах устойчивости H_2S и смещается в сторону более высоких значений концентрации серы с увеличением щелочности в той части диаграммы, где преобладает HS^- . Переход молибдат-иона MoO_4^{2-} в тиомолибдат-ион MoS_4^{2-} происходит при весьма незначительном изменении концентрации сероводорода. Этим, вероятно, объясняется отсутствие в упомянутой работе Бернарда и Тридо сведений об ионах MoO_3S^{2-} и $Mo_2O_6S^{2-}$, существование которых при низких концентрациях серы было установлено экспериментами К.Б.Яцимирского и Л.А.Захаровой (1963). С увеличением температуры поле оксимолибдатов расширяется. При стандартной температуре устойчивость оксимолибдатов ограничивается концентрацией серы $10^{-3,26}$ для MoO_4^{2-} и $10^{-3,1}$ для $NMoO_4^-$ и H_2MoO_4 . При $673^\circ C$ эти концентрации составляют $10^{-0,41}$ и $10^{0,70}$ соответственно. Рассматриваемые на диаграмме соотношения соответствуют условиям относительно высокого окислительного потенциала. В кислых восстановительных средах тиосоединения шестивалентного молибдена разрушаются и переходят в соединения пяти- и трехвалентного молибдена согласно следующим реакциям, выражение для Eh которых дано при условии равенства концентрации молибдатов в правой и левой частях уравнений:



$$Eh = E^0 + \frac{RT}{0,43n_e F} (-4 \lg [H_2S] + (2+n) \lg [H^+])$$

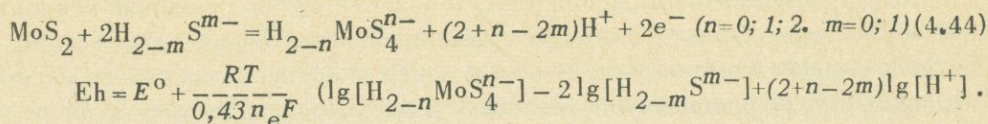


$$Eh = E^0 + \frac{RT}{0,43n_e F} (-4 \lg [H_2S] + (6+n-4m) \lg [H^+]).$$

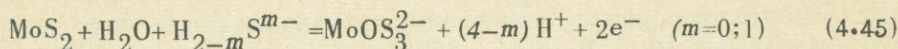
С увеличением концентрации серы, а также с увеличением щелочности область устойчивости ионов MoO_2^+ и Mo^{3+} резко сокращается. Понижение окислительного потенциала расширяет устойчивость иона Mo^{3+} и в известных пределах иона MoO_2^+ . Повышение температуры, как показывают расчеты, смещает поля рассматриваемых ионов в сторону пониженных значений Eh . Поля устойчивости ионных форм молибдена при постоянных значениях Eh показаны на диаграммах $\lg [H_{2-m}S^{m-}] - pH$ (рис. 14). Эти диаграммы соответствуют условиям более низких значений окислительного потенциала, чем графики предыдущего чертежа.

Теперь, когда известны пределы распространения отдельных ионов, обратимся непосредственно к рассмотрению условий, при которых имеет мес-

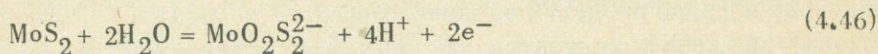
то кристаллизация молибдена в равновесии с тиомолибдатами и окситиомолибдатами. Равновесие с тиомолибдатами описывается следующей реакцией:



В области устойчивости окситиомолибдат-ионов реакции образования молибденита имеют вид:



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg[\text{MoOS}_3^{2-}] - \lg[\text{H}_{2-m}\text{S}^{m-}] + (4-m)\lg[\text{H}^+])$$



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg[\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] + 4\lg[\text{H}^+]).$$

Для всех помещенных здесь реакций, кроме реакции с ионом $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, характерна следующая особенность. Кристаллизации молибденита способствует не увеличение концентрации сероводорода в растворе, как это обычно считается и как это имеет место в реакциях с оксимолибдатами, а, наоборот, уменьшение концентрации его. Реакция с ионом $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ отличается еще более замечательным свойством — она протекает независимо от концентрации сероводорода, и ее равновесие целиком определяется величиной окислительного потенциала и кислотностью среды.

Результаты расчетов равновесных значений E_h и pH перечисленных реакций при разных температурах и разных значениях концентраций компонентов иллюстрируются серией диаграмм E_h-pH (рис. 15), соответствующих температурам 298, 473, 573, 673° К. Зависимость от окислительного потенциала и кислотности реакций с участием недиссоциированной сероводородной кислоты, не отличается от таковой рассмотренных выше реакций образования молибденита за счет оксимолибдатов. Поэтому очертания полей молибденита на этих диаграммах в целом аналогичны таковым на диаграммах, где рассмотрены равновесия с оксимолибдатами с той лишь разницей, что увеличение концентрации сероводорода уменьшает поле устойчивости молибденита. Различия в очертании полей устойчивости минерала наблюдаются на этих диаграммах только в области иона HS^- , где за счет меньшей зависимости от pH в реакции с ионом MoS_4^{2-} поле молибденита несколько расширяется. Затем в щелочной среде в равновесии с ионом MoO_4^{2-} оно снова резко сокращается. Расширение поля молибденита при уменьшении концентрации серы имеет предел. Он определяется той минимальной концентрацией сероводорода, при которой еще устойчивы тиомолибдаты и ион MoOS_3^{2-} . Дальнейшее понижение концентрации серы либо приводит в область устойчивости иона $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ (в правой части диаграммы), либо непосредственно в область устойчивости ионов H_2MoO_4 и HMbO_4^- (в левой части), где зависимость от концентрации уже противоположная. Таким образом, намечается линия экстремумов, совпадающая с областью устойчивости иона $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$,

или, в более кислых средах, с такой концентрацией сероводорода, когда концентрации оксомолибдатов равны концентрации тиомолибдатов $[H_2MoO_4] = [H_2MoS_4]$ и $[HMoO_4^-] = [HMoS_4^-]$. В этом случае поле устойчивости молибденита при данной концентрации молибдена имеет максимальную величину. Линия равновесия с участием иона $MoO_2S_2^-$ ограничивает поле молибденита также и в области иона HS^- . Повышение или понижение концентрации серы в равной степени приводит к уменьшению устойчивости минерала. Это хорошо видно на диаграммах $lg[H_{2-m}S^{m-}] - pH$ (рис. 14), на которых нанесены поля устойчивости молибденита при разных значениях окислительно-восстановительного потенциала. Эти диаграммы, которые можно рассматривать как проекции трехмерной диаграммы $Eh - pH - -lg[H_{2-m}S^{m-}]$ на плоскость $pH - lg[H_{2-m}S^{m-}]$, иллюстрируют зависимость устойчивости молибденита от концентрации серы. На них хорошо проявлен еще один экстремум, ограничивающий поле молибденита со стороны низких концентраций серы в растворе. Максимальная устойчивость молибденита при низких концентрациях серы достигается в пределах существования иона MoO_2^+ .

Обратимся далее к рассмотрению количественной стороны диаграмм. Максимальные размеры поля молибденита вычислялись при суммарной концентрации молибдена 10^{-6} и $10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{кг } H_2O}$. Положение линии экстремумов, в отличие от всех других случаев, рассчитывалось при условии $[HMoO_4^-] = [HMoS_4^-] = [H_2MoO_4] = [H_2MoS_4] = 0,5 \cdot 10^{-6} (10^{-6,3})$ и $0,5 \cdot 10^{-4} (10^{-4,3})$.

На диаграммах нанесены поля устойчивого молибденита, рассчитанные по данным справочников Латимера и Россини (Rossini, 1952), а также поля, рассчитанные по данным И.А.Ходаковского и И.В.Мишина (1968) и Роби (Robie, 1962).

В первом случае максимальная кислотность, при которой возможна кристаллизация молибденита, если суммарная концентрация молибдена 10^{-6} и давление водорода 1 атм, составляет при 298°K — 11,8; при 473°K — 6,3 и при 573°K — около 3,5 (когда давление несколько больше 1 атм). При 673°K кристаллизация молибденита невозможна ни при каких значениях кислотности. Аналогично, при давлении 1000 атм максимальная кислотность (pH) составляет при 298°K — 13; 473°K — 7,7; 573°K — 6,4. При 673°K — кристаллизация невозможна.

Во втором случае поле молибденита оказывается значительно более широким. При 298°K и концентрации молибдена 10^{-6} оно охватывает весь диапазон рассматриваемых условий щелочности (до $pH = 14$) и Eh в пределах области устойчивости сероводородной кислоты. С повышением температуры при давлениях 1 и 1000 атм максимальная кислотность, при которой устойчив MoS_2 , понижается, составляя соответственно при 473°K — 11,2 и 12,6; 573°K — 9,3 и 10,9 и при 673°K — 6,1 и 9,4. Судя по этим данным, образование молибденита возможно во всем рассматриваемом диапазоне температур из растворов не только кислых, но также нейтральных и щелочных (слабо щелочных при 673°K). Понижение температуры в целом способствует кристаллизации молибденита. Увеличение концентрации молибдена в растворах также расширяет область устойчивости MoS_2 , однако изменение концентрации сероводорода сильнее влияет на равновесия. Как видно из диа-

грамм, увеличение концентрации молибдена в 100 раз оказывает воздействие, аналогичное уменьшению концентрации серы в 10 раз. Такое увеличение существенно расширяет поле молибденита.

Дополнительные расчеты с введением величины ΔG воды, соответствующей давлению в 1000 атмосфер, показывают, что равновесие реакций смещается незначительно. Уменьшение величины стандартного окислительно-го потенциала не превышает 0,02–0,03 вольта, что соответствует в рассматриваемых реакциях смещению рН равновесия не более, чем на 0,5. При общей приблизительности расчетов это не может изменить сделанных ранее выводов. Концентрация серы, при которой достигается максимальная устойчивость молибденита, увеличивается с возрастанием температуры и составляет при 673° K, судя по расчетам, величины $10^{0,7}$. В этом случае экстремум теряет свой смысл, ибо концентрации такого порядка едва ли достижимы, и, значит, при температурах 300° C и выше равновесия с тиомолибдатами вряд ли имеют практическое значение.

С увеличением общей концентрации растворов равновесные значения окислительного потенциала и кислотности изменяются. Как было показано выше, для равновесий с участием оксимолибдатов, учет коэффициентов активности расширяет поле устойчивости молибденита в кислых средах и несколько сокращает в щелочных. В реакциях с участием тиомолибдатов с увеличением ионной силы раствора поля устойчивости молибденита сокращаются, причем в кислых средах уменьшение менее значительно, чем в щелочных. Это следует из выражения E_h для реакции (4.44), преобразованного таким образом, что первые два слагаемых отвечают значениям E_h , вычисляемым без учета коэффициентов активности, и только последнее слагаемое характеризует их влияние:

$$E_{h_{4.11}} = E^0 + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg m_{H_{2-n} MoS_4^n} - (2+n-2m)pH) + \frac{RT}{0,43n_e F} (\lg \gamma_{H_{2-n} MoS_4^{n-}} - 2 \lg \gamma_{H_{2-m} S^{m-}}).$$

В последнем слагаемом этих уравнений величина первого члена изменяется от положительных (для $H_2 MoS_4$) до больших отрицательных (для MoS_4^{2-}) значений, а второй член всегда положителен.

Соответствующие значения равновесных значений параметров рассматриваемых реакций показаны на диаграммах E_h –рН (рис.16). Как показывают расчеты с учетом коэффициентов активности компонентов, экстремальные значения достигаются при более низкой концентрации H_2S . Действительно, из реакций (4.20–4.22) и (4.35–4.36) следует, что равновесные значения логарифма концентрации сероводорода уменьшаются на одну и ту же величину $\lg \gamma_{H_2S}$ (здесь и далее будут рассмотрены наиболее важные в практическом отношении равновесия с участием H_2S):

$$\lg m_{H_2S} = \frac{\lg K}{2} - \lg \gamma_{H_2S} \quad (4.20)$$

$$\lg m_{H_2S} = -\lg K - \lg \gamma_{H_2S} \quad (4.21, 4.22)$$

$$\lg m_{\text{H}_2\text{S}} = -\frac{\lg K}{4} - \lg \gamma_{\text{H}_2\text{S}} \quad (4.35, 4.36)$$

Если обратиться теперь к реакциям образования молибдена (4.7 и 4.11), то, преобразуя выражения окислительного потенциала, получим для реакций с участием оксимолибдатов и тиомолибдатов следующие обобщенные выражения:

$$\lg m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{E_h \cdot 0,43 n_e F}{2RT} - \frac{E^0 \cdot 0,43 n_e F}{2RT} - \frac{1}{2} \lg m_{\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}} + \frac{(4-n)\text{pH}}{2} -$$

$$- \frac{1}{2} \lg \gamma_{\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}} - \lg \gamma_{\text{H}_2\text{S}},$$

$$\lg m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{E_h \cdot 0,43 n_e F}{2RT} + \frac{E^0 \cdot 0,43 n_e F}{2RT} + \frac{1}{2} \lg m_{\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}} - \frac{(4-n)}{2} \text{pH} +$$

$$+ \frac{1}{2} \lg \gamma_{\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}} - \lg \gamma_{\text{H}_2\text{S}},$$

судя по которым, учет коэффициентов активности растворенных веществ также уменьшает равновесные значения логарифма концентрации сероводорода на величину $\lg \gamma_{\text{H}_2\text{S}}$. Величины коэффициентов активности оксимолибдатов и тиомолибдатов входят в выражения логарифма концентрации серы с противоположными знаками, свидетельствуя о том, что, при условии $\lg \gamma_{\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}} = \lg \gamma_{\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}}$ поле кристаллизации молибдена в области существования ионов $\text{H}_{2-n}\text{MoS}_4^{n-}$ и $\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}$ будет симметрично увеличиваться или уменьшаться, в зависимости от знака при γ_i . Следовательно, экстремальные значения параметров достигаются при более низких концентрациях сероводорода, чем те, которые были вычислены без учета коэффициентов активности, на величину $\lg \gamma_{\text{H}_2\text{S}}$. Величины E_h и pH , при которых достигаются эти экстремальные значения, увеличиваются в области преобладания недиссоциированных молибдатов, коэффициенты активности которых положительны, и уменьшаются в равновесиях с участием диссоциированных молибдатов, коэффициенты активности которых отрицательны. Положение линии экстремума, вычисленное с использованием приведенных выше уравнений для окислительного потенциала реакции (4.11) и уравнения реакции (4.46):

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43 n_e F} (\lg m_{\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}} - 4\text{pH}) + \frac{RT}{0,43 n_e F} \lg \gamma_{\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}},$$

показано на диаграмме $\lg[\text{H}_{2-m}\text{S}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 17). Так как с увеличением температуры роль коэффициентов активности сильнее сказывается на равновесиях, диаграмма построена для температуры 673° К. Расширение поля кристаллизации молибдена при увеличении общей концентрации раствора в кислых средах может иметь принципиальное значение, обуславливая появление этого минерала при сравнительно высоких температурах. Но здесь,

по-видимому, следует напомнить, что влияние температуры на коэффициент активности недиссоциированных молекул изучалось на примере H_2CO_3 , данные по которой использованы в расчетах. Некоторые другие эксперименты, как указывалось в предыдущей главе, заставляют считать, что с повышением температуры коэффициенты активности приближаются к единице. Последнее предположение исключает увеличение устойчивости молибденита в кислых средах. В настоящее время можно предполагать, что принятый в расчетах вариант, основанный на хорошо изученной системе, больше отвечает действительности, хотя роль коэффициентов активности в кислых средах может оказаться и не столь значительной.

Приведенные расчеты в какой-то мере подтверждаются экспериментами Л.А.Арутюняна (1966), изучавшего условия отложения сульфидов молибдена из богатых серой растворов при 400°C и давлении 265 атм. Количество выпавшего в процессе эксперимента осадка оказалось пропорционально времени пропускания сероводорода через раствор. Это позволяет считать, что при наблюдавшихся концентрациях серы порядка 0,1–0,5 моль/л в растворе преобладают ионы MoO_4^{2-} или, при максимальных концентрациях серы, возможно, ионы $\text{MoO}_2\text{S}_2^{4-}$.

Появление во времени опыта тиомолибдатов или более богатых серой окситиомолибдатов, как это предполагал автор эксперимента, вызвало бы возрастание растворимости молибдена при увеличении концентрации серы, что в опытах не отмечалось. Это, как указывалось, согласуется с результатами приведенных выше расчетов, согласно которым для образования окситиомолибдатов и тиомолибдатов при температуре 400°C необходимы более высокие концентрации серы.

Данные расчетов находятся в удовлетворительном соответствии также с результатами экспериментов К.М.Феодотьева и И.А.Терешинной (1963), изучавших растворимость молибденита в температурном интервале от 100 до 250°C и при изменении концентрации серы от $\sim 1,3 \cdot 10^{-2}$ до $\sim 6,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг H_2O . В интервале температур от 100 до 200°C ими установлена довольно высокая растворимость молибденита, возрастающая с увеличением температуры и концентрации сероводорода. При 250°C в растворах, не содержащих хлористого натрия, растворимость молибденита резко падает. Авторы эксперимента связывают высокую растворимость молибденита, увеличивающуюся с ростом концентрации сероводорода, с существованием комплекса, содержащего молибден и серу, который при 250°C неустойчив, если в растворе отсутствует NaCl . Этот эксперимент подтверждает данные расчетов, основываясь на которых приходим к аналогичному выводу о том, что при температурах до 200°C и концентрации около 0,1 моль/кг H_2O тиокомплексы сохраняют устойчивость. С повышением температуры до 250°C при той же концентрации серы в разбавленных растворах они распадаются, но сохраняют устойчивость в растворах с большой ионной силой. Впрочем, изменение растворимости молибденита при введении в раствор хлористого натрия может быть связано изменением кислотности.

Рассмотрим далее, насколько реально существование высоких концентраций серы в гидротермальных растворах. Для того, чтобы поддерживать концентрацию растворенного сероводорода 1,0 моль на 1000 г воды, давление сероводорода над раствором, по данным Т.Н.Козинцевой (1965), должно

достигать 30 *атм* при 300° С, а при 400° С около 10 *атм*. Учет коэффициентов высаливания, которые для растворов хлоридов натрия и кальция определяются величиной порядка 0,1–0,2, дает увеличение парциального давления соответственно до 45 и 15 *атм*. Эти величины свидетельствуют о хорошей растворимости сероводорода, и позволяют считать реальным наличие высоких концентраций его в гидротермальных растворах, учитывая, что парциальное давление сероводорода в некоторых случаях, судя по составу газов из включений в минералах, достигает 100 и более *атм* (Бакуменко, 1968).

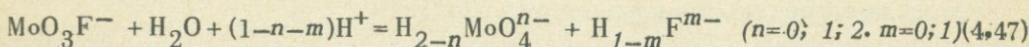
Тем не менее, концентрации сероводорода более 5–10 *молей* на 1000 г воды вряд ли можно считать обычными. Расчеты с использованием таких величин производились с целью демонстрации зависимости условий кристаллизации молибденита от концентрации серы и, учитывая не слишком высокую точность расчетов, могут быть использованы, как отражающие качественную зависимость.

Равновесия с катионными формами молибдена (Mo^{3+} , MoO_2^{2+} , $\text{MoO}(\text{OH})^+$, MoO_2^+), как показывают вычисления, не имеют, по-видимому, значения для геологических процессов. На диаграммах Eh–pH поля их существования расположены значительно ниже линий, ограничивающих устойчивость воды в области очень низких значений окислительного потенциала.

Равновесия в растворах с повышенным содержанием фтора

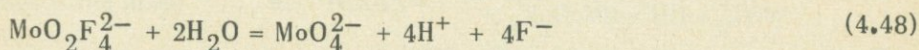
Опыты Ю.В.Карякина и Э.Н.Крячко (1967) показали, что растворимые оксофторомолибдаты образуются при весьма незначительной концентрации фтора в растворе. Наличие в растворе этих ионов существенно изменяет условия кристаллизации молибденита.

Рассмотрим пределы существования оксофторомолибдатов в растворах при различных температурах. Равновесия иона MoO_3F^- с молибдатами определяются следующей реакцией:

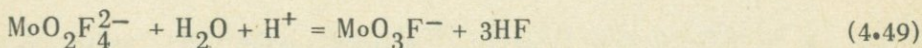


$$K_{4.47} = \frac{[\text{H}_{2-n}\text{MoO}_4^{n-}][\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}]}{[\text{MoO}_3\text{F}^-][\text{H}^+]^{1-n-m}}$$

Равновесия иона $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ с молибдат-ионом и MoO_3F^- :

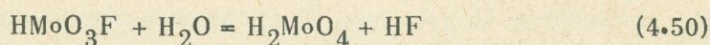


$$K_{4.48} = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{F}^-]^4[\text{H}^+]^4}{[\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}]}$$

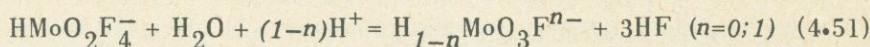


$$K_{4.49} = \frac{[\text{MoO}_3\text{F}^-][\text{HF}]^3}{[\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}]}$$

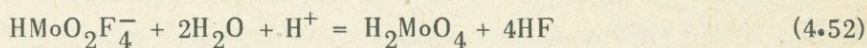
В кислых средах имеют место реакции между комплексами HMoO_3F , $\text{HMoO}_2\text{F}_4^-$ и H_2MoO_4 :



$$K_{4.50} = \frac{[\text{H}_2\text{MoO}_4][\text{HF}]}{[\text{HMoO}_3\text{F}]}$$



$$K_{4.51} = \frac{[\text{HMoO}_3\text{F}][\text{HF}]^3}{[\text{HMoO}_2\text{F}_4^-][\text{H}^+]}$$

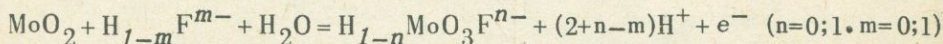


$$K_{4.52} = \frac{[\text{H}_2\text{MoO}_4][\text{HF}]^4}{[\text{HMoO}_2\text{F}_4^-][\text{H}^+]}$$

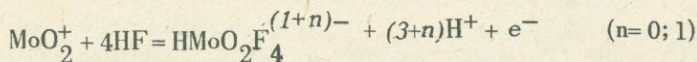
Уравнения реакций диссоциации HMoO_3F и $\text{HMoO}_2\text{F}_4^-$ (3.29; 3.31), реакции образования MoO_3F^- за счет F^- и HMoO_4^- (3.20) и реакции между $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ и MoO_3F^- в присутствии иона фтора (3.21) приводятся в предыдущей главе.

Вычисление равновесных значений концентраций фтора и кислотности при условии равенства концентраций молибдена в левой и правой частях реакций позволяет определить условия устойчивости отдельных ионных форм и показать поля их развития на диаграмме $\lg[\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$ (рис.18).

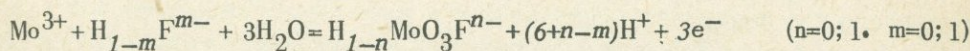
В восстановительной среде оксофтормолибдаты восстанавливаются, переходя в пятивалентную форму MoO_2^+ и далее в трехвалентную Mo^{3+} . Границы существования оксофтормолибдатов при падении окислительного потенциала определяются следующими реакциями:



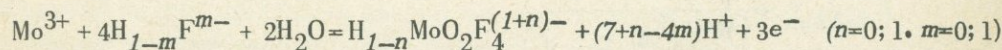
$$Eh = E^0 + \frac{RT}{0,43F} (\lg[\text{H}_{1-n}\text{MoO}_3\text{F}^{n-}] - \lg[\text{MoO}_2^+] - \lg[\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - (2+n-m)\text{pH}) \quad (4.53)$$



$$Eh = E^0 + \frac{RT}{0,43F} (\lg[\text{H}_{1-n}\text{MoO}_2\text{F}_4^{(1+n)-}] - \lg[\text{MoO}_2^+] - 4\lg[\text{HF}] - (3+n)\text{pH}) \quad (4.54)$$



$$Eh = E^0 + \frac{RT}{0,43 \cdot 3F} (\lg[\text{H}_{1-n}\text{MoO}_3\text{F}^{n-}] - \lg[\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - (6+n-m)\text{pH}) \quad (4.55)$$



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43 \cdot 3F} (\lg [H_{1-n} MoO_2 F_4^{(1+n)-}] - 4 \lg [H_{1-m} F^{m-}] - (7+n-4m)pH). \quad (4.56)$$

Равновесные значения параметров для этих реакций приводятся на диаграмме E_h-pH (рис. 19), где показаны границы распространения фтороксомолибдатов в зависимости от E_h , pH и концентрации фтора при разных температурах.

Сопоставляя диаграммы $\lg [H_{1-m} F^{m-}] - pH$ (рис. 18) и E_h-pH (рис. 19), получим представление об устойчивости фтороксомолибдатов в разных физико-химических условиях.

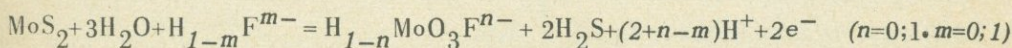
Наиболее широкое развитие оксофтормолибдаты приобретают в кислых и близ-нейтральных средах при достаточно высоком окислительном потенциале. Повышение концентрации фтора приводит к образованию ионов MoO_3^- , устойчивых в сравнительно узком диапазоне кислотности и переходящих в оксомолибдаты как с увеличением, так и с уменьшением pH . С увеличением концентрации фтора поле ионов $MoO_3 F^-$ на диаграммах разрастается, но после того, как концентрация фтора увеличится на 1-3 порядка, в растворах начинают доминировать ионы $MoO_2 F_4^{2-}$ и $HMoO_2 F_4^-$, причем последний в кислых средах. Поле комплекса $HMoO_3 F$ на диаграмме очень невелико.

Понижение окислительного потенциала ограничивает устойчивость оксофтормолибдатов прежде всего в сильно кислых средах. В нейтральных и слабокислых средах они сохраняются в растворах при очень низких значениях E_h , значительно ниже линий, которыми ограничивается устойчивость воды.

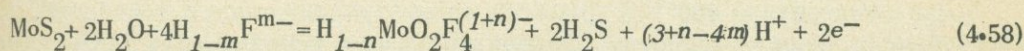
С возрастанием температуры увеличивается минимальная концентрация фтора, необходимая для образования растворимых комплексов фтора и молибдена. При $300^\circ C$ для образования иона $MoO_3 F^-$ необходима концентрация фтора порядка 0,1 моль/кг H_2O , а при $400^\circ C$ более 1 моль/кг H_2O . Для иона $MoO_2 F_4^{2-}$ соответствующие величины имеют значения порядка 10-100 моль/кг H_2O . Такие концентрации в гидротермах, конечно, недостижимы. Расчеты с использованием нереально высоких концентраций следует рассматривать как качественные, позволяющие с большей степенью достоверности судить о влиянии повышающейся концентрации фтора.

Рассмотрим далее условия кристаллизации молибденита.

Кристаллизация молибденита в равновесии с изученными оксофтормолибдатными комплексами в области преобладания сероводорода описывается уравнениями:

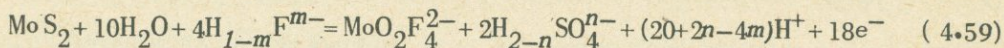


$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43 \cdot 2F} (\lg [H_{1-n} MoO_3 F^{n-}] + 2 \lg [H_2S] - \lg [H_{1-m} F^{m-}] - (2+n-m)pH) \quad (4.57)$$

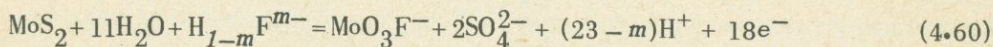


$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43 \cdot 2F} (\lg [H_{1-n} MoO_2 F_4^{(1+n)-}] + 2 \lg [H_2S] - 4 \lg [H_{1-m} F^{m-}] - (3+n-4m)pH,$$

В равновесиях с участием сульфат-ионов имеют место реакции:



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43 \cdot 18F} (\lg[\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}] + 2\lg[\text{H}_{2-n}\text{SO}_4^{n-}] - 4\lg[\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - (20+2n-4m)\text{pH})$$



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{0,43 \cdot 18F} (\lg[\text{MoO}_3\text{F}^-] + 2\lg[\text{SO}_4^{2-}] - \lg[\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - (23-m)\text{pH}).$$

Расчеты условий равновесия представлены на диаграммах $E_h - \text{pH}$ (рис.19). На этих диаграммах изображены изменения формы и размеров поля молибденита в зависимости от концентрации фтора. Эти изменения показаны относительно линии, ограничивающей устойчивость молибденита в равновесии с молибдатами при концентрации молибдена в растворах 10^{-4} моль/кг H_2O . Из диаграмм следует, что с увеличением концентрации фтористоводородной кислоты в растворе область кристаллизации молибденита в равновесии с оксофтормолибдатами уменьшается, сдвигаясь в сторону пониженных значений E_h . Это уменьшение наиболее резко проявлено в кислых, а при повышенных температурах, в близ-нейтральных средах, т.е. в области наибольшей устойчивости ионов MoO_3F^- и $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$. Совсем незначительно влияние фтора на условия кристаллизации молибденита в равновесиях с участием сульфат-ионов. Присутствие оксофтормолибдатов лишь очень незначительно изменяет поле устойчивости молибденита, так как углы наклона линий, соответствующих реакциям с оксофтормолибдатами (4.59, 4.60), близки углам наклона линий для приводимых ниже реакций с оксимолибдатами (4.14, 4.15). Так, при 298°K незначительное уменьшение поля молибденита наблюдается в кислых растворах только в случае сравнительно высокой концентрации фтора — 10^{-1} . Расчеты при 200°C показывают, что увеличение концентрации фтора в 100 раз с 10^{-2} по 10^0 уменьшает предел устойчивости молибденита по кислотности при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$ с $\text{pH} = 6,3$ до $\text{pH} = 4$ с одновременным сужением диапазона устойчивости по E_h . Дальнейшее повышение концентрации фтора приводит к возникновению иона $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$, в равновесии с которым поле молибденита быстро сокращается, и при концентрации фтора 10 моль/кг H_2O молибденит устойчив при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$ только в области $\text{pH} < 3,8$.

Увеличение концентрации фтора (в 100 раз) от 10^{-1} до 10 при 300°C и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$ приводит к потере молибденитом устойчивости в пределах pH от ~ 7 до ~ 4 . При более высокой концентрации фтора в равновесии с ионом $\text{MoO}_2\text{F}_4^{2-}$ кристаллизация молибденита практически исключена.

При температуре 400°C и принятых концентрациях серы и молибдена, молибденит, судя по расчетам, не попадает в поле устойчивости воды при $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$, даже в равновесии с простыми молибдатами. В равновесии с оксофтормолибдатами расстояние между полями молибденита и воды еще более увеличивается.

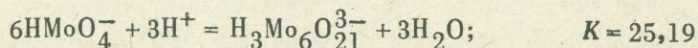
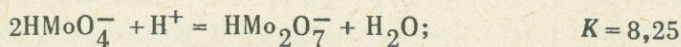
Заканчивая рассмотрение равновесий с оксофтормолибдатами следует отметить, что несмотря на сравнительно слабую экспериментальную изученность фтористых соединений молибдена в растворах можно со всей определенностью говорить о том, что увеличение концентрации фтора в гидротермальных растворах существенно уменьшает возможности кристаллизации молибденита. Это отчетливо проявляется в близ-нейтральных, слабощелочных и, особенно, слабокислых средах. При повышенных температурах, где поле кристаллизации молибденита невелико, влияние повышенной концентрации фтора в растворах наиболее ощутимо.

В ассоциации с высокофтористыми комплексами влияние изменения концентрации фтора на устойчивость молибденита проявляется сильнее, чем с комплексами, в которых содержание фтора меньше. Если с увеличением температуры и других условий возникнут формы оксофтормолибдатных комплексов иного состава, чем те, которые использовались в работе, то реакции с их участием будут зависеть от концентрации фтора в степени, пропорциональной содержанию атомов фтора в молекуле комплекса. Эта зависимость для неполимеризованных молекул всегда будет больше, чем для иона MoO_3F^- , в котором содержится только один атом фтора. Поэтому наличие фтора в гидротермах уменьшает возможности кристаллизации молибденита, по крайней мере в той же степени, как это было рассмотрено в реакциях с участием иона MoO_3F^- .

Растворы с повышенной концентрацией молибдена

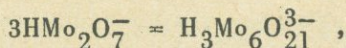
Повышенной концентрацией в данном случае будем считать концентрацию, при которой возможна полимеризация ионов молибдена. Условия, при которых происходит полимеризация кислородных соединений молибдена в стандартных условиях, изучены экспериментально. Зависимость степени полимеризации от кислотности среды и концентрации молибдена наглядно представлена на составленной К.Б.Яцимирским и И.И.Алексеевой (1959) диаграмме (рис. 20). Более детальными работами ряда авторов были изучены формы полимеризованных ионов молибдена и вычислены константы полимеризации.

В работе И.И.Алексеевой (1967) явления полимеризации наблюдались при концентрации молибдат-иона 10^{-3} моль/л. Ею установлены пределы существования ионов HMo_2O_7^- и $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$ и вычислены константы полимеризации реакций.



Ион $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$ преобладает при pH менее 1,5. Димерные формы преобладают в интервале pH 2,3–4,5. При концентрации водородных ионов $10^{-1,5}$ – $10^{-2,3}$ устойчивы промежуточные формы – пента- и тетрамеры. В щелочной среде при pH < 6 образуется ион MoO_4^{2-} . Степень полимеризации мо-

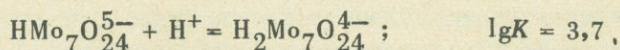
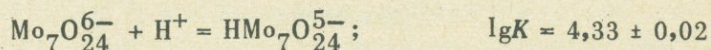
либденовой кислоты в зависимости от pH иллюстрируется диаграммой (рис. 21). Вызывает некоторое сомнение предложенная И.И.Алексеевой степень диссоциации ионов $\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{3-}$, при которой, согласно предполагаемой реакции



исключается зависимость от кислотности, отчетливо выявленная поставленными ею опытами.

Степень полимеризации и формы полимеризованных ионов по данным различных авторов не одинаковы. Так, Купером и Салмоном (Cooper and Salmon, 1962) показано, что при концентрации молибдена порядка 10^{-2} – 10^{-3} моль/л, полимеризация с образованием иона $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ начинается при pH около 6, а при $\text{pH} < 4$ преобладает ион $\text{H}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$. Шварценбах и Мейер (Schwarzenbach and Meier, 1958) при концентрации молибдена $7,14 \cdot 10^{-4}$ считают устойчивым ион $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, переходящий при высокой кислотности в ион $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Влияние изменяющейся кислотности на состояние комплексов молибдена в 3M растворе NaClO_4 в широком диапазоне концентраций молибдена от 0,0006 до 0,160 моль/л прослежено в работе Са-саки и др. (Sasaki, Sillen and Lindquist, 1959).

В отличие от большинства других авторов они считают, что ион $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, возникающий при повышении кислотности согласно реакции $7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$ ($\lg K = 57,7 \pm 0,2$), при дальнейшем падении pH сохраняется, изменяя только степень диссоциации:



Приводимые константы равновесия позволяют считать, что полностью диссоциированный ион $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ возникает при pH несколько ниже 7, а ионы $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ и $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ превалируют в растворе соответственно при pH ниже 4,33 и 3,7. В некоторых более ранних работах (Jander, Jahr, Heikeshawen, 1930; Меерсон, Зеликман, 1955) указывается на существование ионов $[\text{Mo}_3\text{O}_{11}]^{4-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$, а также комплексов с высокой степенью полимеризации $\text{H}_7\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{3-}$; $\text{H}_7\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{5-}$; $\text{H}_9\text{Mo}_{24}\text{O}_{78}^{3-}$, для образования которых необходимы весьма высокие валовые концентрации молибдена в растворе. Повышение кислотности, так же как и увеличение концентрации молибдена, способствует полимеризации. Но всеми авторами единодушно признается, что полимеризация имеет место только в растворах с pH менее 6,5. В более щелочных растворах молибден существует в виде иона MoO_4^{2-} .

Повышение кислотности способствует полимеризации не только окси-молибдат-ионов, но и тиомолибдат-ионов, как это было установлено Саксена и др. (Saxena, Jain, Mittal, 1968).

Примечательна установленная Гольдштейном, Херингером и Лагранжем (Goldstein, Haeringer, Lagrange, 1967) зависимость степени полимеризации от общей концентрации (ионной силы) раствора, объясняющая расхождение результатов в определениях степени полимеризации молибдатов при одних

и тех же концентрациях молибдена и кислотности. Ими показано, что при низкой концентрации хлористого натрия (0,1M) в растворах образуются ионы $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$ и $\text{HMo}_6\text{O}_{20}^{3-}$; в растворах, содержащих 1–2M NaCl преобладает комплекс $\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{5-}$, а при высокой концентрации 3,0M NaCl образуется ион $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Можно ожидать, что на степень полимеризаций будет влиять не только концентрация, но и состав раствора.

С изменением концентрации раствора меняется величина константы полимеризации молибдатов. В работе Херингера и Швинга (Haeringer et Schwing, 1967) показано, что для реакции $7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$ логарифм константы полимеризации $\lg K = \lg[\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}] - 7\lg[\text{MoO}_4^{2-}] + 8\text{pH}$ при концентрациях NaCl 1M, 2M и 3M равен соответственно 53,96; 55,51 и 57,22. Для реакции $6\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ = \text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$ логарифм константы $\lg K = \lg[\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}] - 6\lg[\text{MoO}_4^{2-}] + 8\text{pH}$ при тех же концентрациях равен 51,3; 52,1; 53,5. Увеличение константы полимеризации с ростом концентрации связано с возрастанием коэффициента активности ионов.

В сильнокислых средах с $\text{pH} < 0,7$ преобладают катионные формы. При высоких концентрациях молибдена, по последним данным С.П.Воробьева, И.П.Давыдова и И.В.Шилина (1967), полимеризация идет с образованием поликатионов типа $[(\text{MoO}_2)(\text{MoO}_3)_{n-1}]^{2+}$. Ими установлено существование положительно заряженных димеров, тримеров и даже соединений более высокой степени полимеризации, которые возникают уже при концентрации молибдена 10^{-2} моль/л и концентрации водородных ионов порядка 0,25–1 моль/л.

Весьма важным для целей геологической интерпретации представляется подтвержденный многими авторами факт существования минимума концентрации молибдена, ниже которого полимеризация не происходит ни при каких значениях pH. К.Б.Яцимирский и И.И.Алексеева (1958) показали, что полимеризация не отмечается при концентрации молибдена менее 10^{-4} . На приведенном графике (рис. 20) из более поздней работы К.Б.Яцимирского и И.И.Алексеевой (1959) фигурирует более высокая величина минимальной концентрации – около $4 \cdot 10^{-4}$. Шварценбах и Мейер (Schwarzenbach and Meier, 1958) называют величину $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Хорошая сходимость экспериментальных данных позволяет считать, что в гидротермальных растворах, концентрация молибдена в которых вряд ли бывает выше 10^{-4} , полимеризация не происходит. Исходя из этого, нами все предыдущие вычисления проводились для мономерных форм.

Покажем далее, что учет полимеризации ионов, возможной в случае высокой концентрации молибдена в растворах, не вызовет кардинальной перестройки приведенных выше диаграмм. Воспользуемся выведенным А.А.Маракушевым (1965) выражением термодинамического потенциала $d\Delta G_E$ для систем с изменяющейся электрической энергией

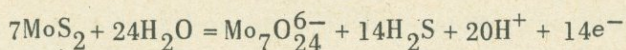
$$d\Delta G_E = SdT + Vdp + \frac{RT}{0,43} (n_{\text{H}^+} dpH - \sum_1^{m-1} n_i d\lg a_i + \sum_{m+1}^s \mu_s dn_s + F_{n_e} dE),$$

из которого следует, что частная зависимость, определяющая углы наклона на диаграммах $Eh - \text{pH}$ выразится отношением

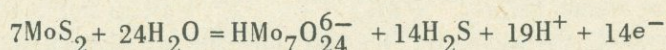
$$\left(\frac{\partial Eh}{\partial \text{pH}}\right)_{T, p, a_i, n_s} = \frac{\Delta n_{\text{H}^+}}{\Delta n_e} \cdot \frac{RT}{0,43F}$$

Для любой заданной температуры множитель $RT/0,43F$ остается постоянным, и угол наклона моновариантной линии определяется отношением $\Delta n_{H^+} / \Delta n_e$.

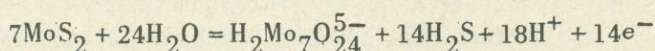
Для реакции образования молибденита с участием в разной степени диссоциированных ионов $Mo_7O_{24}^{6-}$ получим:



$$\frac{\partial E_h}{\partial pH} = \frac{n_{H^+}}{n_e} = \frac{20}{14}$$

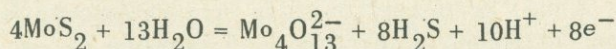


$$\frac{\partial E_h}{\partial pH} = \frac{n_{H^+}}{n_e} = \frac{19}{14}$$

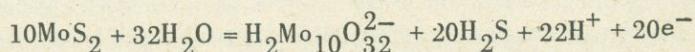


$$\frac{\partial E_h}{\partial pH} = \frac{n_{H^+}}{n_e} = \frac{18}{14}$$

На полуколичественной диаграмме $E_h - pH$ (рис. 22), построенной для стандартных условий ($T = 298^\circ K$; $RT/0,43F = 0,059$) с использованием экспериментальных значений констант полимеризации и диссоциации, показано поле устойчивости молибденита в равновесии с ионами $Mo_7O_{24}^{6-}$; $HMo_7O_{24}^{5-}$; $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ и для сравнения поле молибденита в равновесии с простыми молибдатами. Там же показаны поля устойчивости молибденита с ионами $Mo_4O_{13}^{2-}$ и $H_2Mo_{10}O_{32}^{2-}$, для которых Купером и Салмоном приводятся пределы устойчивости по кислотности. Реакции образования молибденита с участием двух последних ионов имеют вид:



$$\frac{\partial E_h}{\partial pH} = \frac{n_{H^+}}{n_e} = \frac{10}{8}$$



$$\frac{\partial E_h}{\partial pH} = \frac{n_{H^+}}{n_e} = \frac{22}{20}$$

Диаграмма показывает, что степень полимеризации и степень диссоциации иона, в известных пределах не оказывают существенного влияния на размеры поля.

Однако в целом в равновесии с полимеризованными ионами поле молибденита уменьшается по сравнению с размерами, которое оно могло бы иметь при данной концентрации молибдена в равновесии с простыми молибдатами. Это уменьшение касается области кислых сред, в которых устойчи-

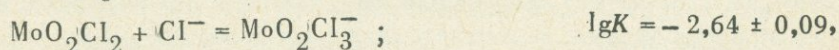
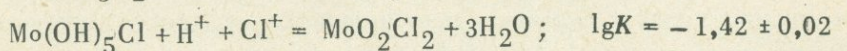
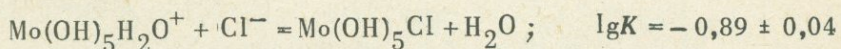
вы полимеризованные ионы молибдена, исключая существование молибденита при высоких значениях окислительного потенциала.

Учет явлений полимеризации позволяет сделать следующий вывод. С увеличением концентрации молибдена в растворе устойчивость молибденита в кислых средах достигает определенного предела, обусловленного образованием полимеризованных ионов. Дальнейшее увеличение концентрации понижает устойчивость молибденита в кислой среде, несмотря на возрастающую валовую концентрацию молибдена. Это хорошо видно на диаграмме $E_h - pH$, где поле молибденита в равновесии с мономерами больше, чем поле молибденита при концентрации молибдена в сто раз более высокой, в условиях, когда устойчивы полимеризованные разности. При стандартных температурах такое соотношение полей устойчивости молибденита приблизительно соответствует увеличению концентрации молибдена от 10^{-5} до 10^{-3} . Дальнейшее возрастание концентрации молибдена будет увеличивать или уменьшать устойчивость молибденита в кислых средах в зависимости от того, насколько быстро будет происходить полимеризация ионов.

В настоящее время неизвестны константы полимеризации и константы диссоциации полимеров при повышенных температурах. Однако приводимая диаграмма показывает, что полимеризация не изменяет существенно конфигурации поля молибденита, полученного на диаграммах $E_h - pH$ мономеров, сокращая его главным образом за счет области высоких значений окислительного потенциала, причем сокращение это не является слишком значительным.

Комплексные соединения молибдена с хлором и кремнием

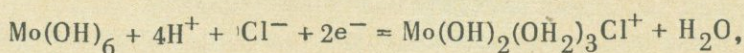
Кроме рассмотренных в предыдущих главах растворимых соединений молибдена с серой и фтором, известны комплексы молибдена и с другими лигандами, из которых для гидротермальных сред могли бы иметь значение комплексы с участием хлора. Существование таких комплексов предсказывалось давно. В работе Ровера и Круивагена (Rohwer, Cruywagen, 1967) приводятся константы равновесия реакций образования хлорокомплексов шестивалентного молибдена



свидетельствующие об их устойчивости в сильно кислых средах с концентрацией водородного иона порядка 10 моль/л и более. Хлоридные комплексы пентавалентного молибдена устойчивы также в сильно кислых средах.

А.К.Бабко и Г.Е.Гетьман (1959) показали, что образование комплекса MoOCl_3 происходит при концентрации хлора порядка $4,4$ моль/л и водородного иона более 1 моль/л. При меньшей концентрации хлора ими допускается существование ионов MoOCl^{2+} и MoOCl_2^+ . В работе Хейта (Haight, 1962) указывается на возможность существования хлоридного комплекса четырехвалентного молибдена $\text{Mo}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}^+$, возникающего при концентрации молибдена $8,75 \cdot 10^{-9}$ моль/л и хлористого водорода $0,1-0,3$ моль/л.

Условия равновесия реакции, уравнение которой, как предполагает Хейт,



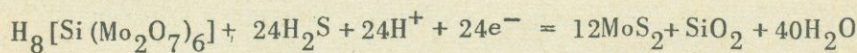
описываются соотношением:

$$\text{Eh} = -0,080 + 0,12 \text{I}g[\text{H}^+] + 0,035 \text{I}g[\text{Cl}^-].$$

Этот комплексный ион молибдена, хорошо растворимый и содержащий хлор, может иметь большое значение при гидротермальном минералообразовании. Недостаточная изученность этого соединения как в отношении состава, так и в отношении его устойчивости не позволяет оценить его роль в образовании природных скоплений молибдена.

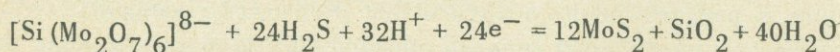
Тесная связь молибденита с кварцем в природном минералообразовании приводит исследователей к предположению о возможности переноса молибдена в форме кремнемолибденовой гетерополикислоты. Поведение этого комплекса при повышенной температуре, его константа нестойкости, степень диссоциации неизвестны. Экспериментальные исследования с растворами кремнемолибденовой кислоты высокой концентрации (более 10^{-3} моль/л), выполненные Н.И.Хитаровым с сотрудниками (Хитаров, Рыженко, 1962; Хитаров, Арутюнян, Рыженко, 1965), указывают на высокую растворимость молибденита в кремнеземсодержащих растворах, хотя и не дают однозначных доказательств существования кремнемолибденовых комплексов.

Реакция образования молибденита в ассоциации с кварцем за счет разложения гетерокомплекса $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ в присутствии H_2S протекает, по-видимому, согласно уравнению:



$$\frac{\partial \text{Eh}}{\partial \text{pH}} = \frac{n_{\text{H}^+}}{n_{\text{e}}} = \frac{24}{24} = 1,0,$$

или для полностью диссоциированного иона $[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]^{8-}$:



$$\frac{\partial \text{Eh}}{\partial \text{pH}} = \frac{n_{\text{H}^+}}{n_{\text{e}}} = \frac{32}{24} = 1,33.$$

Углы наклона линий мономинерального равновесия, соответствующие этим реакциям, на диаграммах Eh-pH близки к таковым для реакций с полимеризованными молибдатами. В соответствии с исследованиями М.Л.Цапа (1955), по данным которого кремнемолибденовый гетерокомплекс образуется в кислых средах в интервале pH от 1,9 до 3,0, на диаграмме Eh-pH (рис. 22) выделена область, в которой возможно существование этого соединения и показаны линии, ограничивающие поле молибденита в равновесии с недиссоциированным комплексом $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. На диаграмме отражены случаи образования молибденита за счет кремнемолибденового комплекса при высокой и при низкой концентрации молибдена.

При высокой концентрации молибдена, когда в растворах устойчивы полимеризованные ионы, образование кремнемолибденового гетерополикислота практически не приведет к сокращению размеров поля, в пределах которо-

го устойчив молибденит. При низкой концентрации молибдена образование кремнемолибденового гетерополикомплекса вызывает некоторое сокращение поля молибденита. Это сокращение тем значительнее, чем меньше степень диссоциации комплекса. На диаграмме показан случай, когда уменьшение поля молибденита наиболее значительно.

Таким образом, образование кремнемолибденового гетерополикомплекса не изменяет сколько-нибудь значительно конфигурацию поля кристаллизации молибденита, возникновению которого, как и в равновесии с молибдатами, благоприятствует повышение кислотности и понижение окислительного потенциала. Однако размеры поля молибденита в области кислых сред несколько сокращаются. Результаты экспериментальной работы Н.И.Хитарова, Л.А.Арутюняна и Б.Н.Рыженко (1965), которые показали, что для разрушения кремнемолибдатного комплекса с выделением сульфида молибдена в интервале температур 110–200°С достаточна концентрация сероводорода порядка 0,1–0,01 моль/л, не противоречат сделанным выводам. Отсутствие данных по кислотности раствора и величине окислительного потенциала исключает более точное сравнение этих данных с результатами наших вычислений для молибдат-ионов.

Основные выводы по физико-химическим условиям кристаллизации молибденита

Коротко рассмотрим те основные факторы, которыми определяется появление молибденита. Не касаясь конкретных числовых значений, которые с появлением более надежных термодинамических констант могут измениться, остановимся на качественной характеристике ряда факторов, определяющих устойчивость молибденита.

Кристаллизации молибденита способствует:

1. Снижение окислительного потенциала.
2. Понижение температуры; чем ниже температура, тем в более щелочных средах и в более окислительных условиях возможно появление молибденита.
3. Увеличение кислотности; растворимые катионные формы молибдена при повышенных температурах устойчивы только в средах с $pH < 0$ и на кристаллизацию молибденита влияния не оказывают.
4. Повышение концентрации сероводорода до определенного предела, обусловленного появлением тиомолибдатов или окситиомолибдатов; оптимальные значения концентрации сероводорода тем больше, чем выше температура.
5. Повышение концентрации молибдена до предела, выше которого начинается полимеризация ионов.
6. Повышение валовой концентрации (ионной силы) раствора. Этот фактор способствует кристаллизации молибденита только в кислых средах в области преобладающего развития недиссоциированных полимолибдатов.

Существенным препятствием для кристаллизации молибденита, особенно при высоких температурах, являются повышенные концентрации фтора в гидротермальных растворах.

Образование кремнемолибденовых гетерокомплексов, так же как и явления полимеризации, имеют место в кислых средах, уменьшая диапазон условий, в которых возможна кристаллизация молибденита.

В работе изучались условия образования молибденита — минерала, в виде которого молибден осаждается из раствора. Очевидно, что переносу молибдена в гидротермальных растворах будут способствовать как раз те факторы, которые препятствовали отложению молибденита. Поэтому вопрос условий переноса молибдена в гидротермальных растворах специально не рассматривается.

Глава V

РАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ ВОЛЬФРАМА И УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШЕЕЛИТА И ВОЛЬФРАМИТА

В гипогенных условиях встречаются, главным образом, два вольфрамовых минерала — вольфрамит и шеелит. Вольфрамит представляет собой изоморфную смесь вольфраматов железа и марганца — ферберита (FeWO_4) и гюбнерита (MnWO_4). Шеелит — вольфрамат кальция состава CaWO_4 иногда содержит изоморфную примесь молекулы молибдата кальция (CaMoO_4).

Формы переноса вольфрама в гидротермальных растворах, как это отмечал ранее В.В. Щербина (1956), а затем экспериментально подтвердил О.В. Брызгалин (1962, 1965, 1967), различны в зависимости от конкретных условий. В кислых средах устойчивы слабо диссоциированные вольфраматы, сложные метавольфрамат-ионы и ионы кремневольфрамовой кислоты, которые с катионами кальция, марганца и железа образуют хорошо растворимые, не выпадающие в осадок соединения. В растворах щелочных и близких к нейтральным преобладают ионы WO_4^{2-} . В химической литературе за последние годы накопился значительный объем сведений об условиях устойчивости соединений вольфрама в растворах. Эти данные, вместе с результатами экспериментов по моделированию геологических процессов, позволяют теперь более определенно говорить о роли ионных форм и комплексных соединений в транспортировке вольфрама гидротермами и, главное, уточнить условия кристаллизации вольфраматовых минералов. Установлено, в частности, что образование полимеризованных ионов происходит лишь при достаточно высокой (выше определенного предела) концентрации вольфрама. Это же условие ограничивает, по-видимому, образование кремневольфрамовой кислоты. Выяснена роль некоторых лигандов в образовании вольфраматовых комплексов. Например, доказано существование оксофторвольфраматов, оксигидровольфраматов и тиовольфраматов. Рассмотрим особенности поведения растворимых соединений вольфрама в различных условиях.

СОЕДИНЕНИЯ ВОЛЬФРАМА В РАСТВОРАХ

Проводившееся Шварценбахом и Мейером (Schwarzenbach and Meier, 1958) экспериментальное изучение водных растворов вольфраматов показало, что полимеризация, весьма интенсивная при высоких концентрациях вольфрама, резко замедляется при концентрации его ниже $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Это подтвердилось более поздними работами К.Б. Яцимирского и В.Ф. Романова, показавшими, что при концентрации вольфрама менее 10^{-5} моль/л полимеризация ионов настолько мала, что может не приниматься во внимание. Концентрация вольфрама в природных гидротермальных водах, по-видимому,

ниже этой величины, и изучение поведения вольфрама в растворах с неполимеризованными ионами для целей геологической интерпретации имеет большее значение, чем с полимеризованными. Однако в случае вольфрамосодержащих растворов с явлениями полимеризации приходится считать ее в большей степени, чем при изучении молибденоносных сред, так как "порог", выше которого начинается полимеризация у вольфрама по крайней мере на порядок ниже, чем у молибдена.

Растворы с концентрацией вольфрама менее 10^{-5} моль/л условно будем называть растворами с низкой концентрацией вольфрама, а растворы с концентрацией более 10^{-5} , то есть растворы, в которых возможна полимеризация ионов, будем в дальнейшем называть растворами с высокой концентрацией вольфрама.

Мономерные соединения вольфрама

Простые вольфрамат-ионы в различной степени диссоциированной вольфрамовой кислоты существуют в растворах, где концентрация других компонентов, с которыми вольфраматы образуют комплексные соединения, не слишком велика. Для образования комплексов с участием других элементов необходимы растворы с достаточно высоким содержанием комплексобразующего лиганда. В настоящее время известны комплексы шестивалентного вольфрама с сульфидной серой, фтором, фосфором, мышьяком, молибденом, образующиеся из весьма разбавленных растворов вольфрама. Для образования некоторых из этих комплексов требуются довольно высокие концентрации лиганда, вряд ли возможные в природных условиях. Эксперименты К.Б. Яцимирского и К.Е. Прик (1964) показали, что образование заметных количеств соединения $H_3WO_3AsO_4$ происходит, когда концентрация H_3AsO_4 превышает $n \cdot 10^{-2}$ моль/л, а комплекс HWO_2PO_4 преобладает в растворе при концентрации H_3PO_4 более 0,4 моль/л. Комплексы с хлором и бором, как показали исследования этих же авторов, едва ли возможны даже при весьма высоких концентрациях хлористоводородной и борной кислот.

Практическое значение, как показывают эксперименты, могут иметь комплексные соединения вольфрама с фтором и серой, образование которых происходит при сравнительно низкой концентрации сероводородной и фтористоводородной кислот.

Ниже, наряду с растворами низкой концентрации вольфрама и комплексобразующих лиганд, в которых устойчивы ионы вольфрамовой кислоты, будут рассмотрены условия, необходимые для появления оксигеновольфраматов и оксофторовольфраматов.

Вольфраматы

При общей концентрации менее 10^{-5} моль/л и отсутствии элементов, вызывающих образование комплексов, в растворе существует вольфрамвая кислота, в разной степени диссоциированная: H_2WO_4 , HWO_4^- и WO_4^{2-} . Строение молекул и ионов вольфрамовой кислоты в растворе нельзя считать окончательно установленным. Так, Шварценбах и Мейер (Schwarzenbach and Meier, 1958) считают, что при раскислении происходит увеличение координационного числа вольфрама с образованием недиссоциированной молекулы $W(OH)_6$. Дункан и Кеpert (Duncan and Kepert, 1962), основываясь на результатах кондуктометрического титрования, полагают, что обычный вольфрамат-ион должен быть гидратирован, и записывают его в форме $H_4WO_6^{2-}$.

Константы диссоциации вольфрамовой кислоты, определенные К.Б. Яцимирским и В.Ф. Романовым (1965) кинетическим методом, позволили выделить области преобладания тех или иных ионов в зависимости от pH. Как видно на диаграмме (рис. 23), заимствованной у этих авторов, с переходом в кислые среды содержание WO_4^{2-} уменьшается, но возрастает содержание ионов HWO_4^- , которые при дальнейшем нарастании кислотности уступают место недиссоциированным молекулам H_2WO_4 .

Эти данные подтверждаются материалами работы К.Б. Яцимирского и К.Е. Прик (1964), хотя константы диссоциации вольфрамовой кислоты ($K_1 \sim 5 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 \sim 3,1 \cdot 10^{-4}$) определены в ней более грубо. Существенно иная схема диссоциации приводится Шварценбахом и Мейером (Schwarzenbach and Meier, 1958); судя по которой диссоциация вольфрамовой кислоты H_2WO_4 происходит в "один шаг" с образованием двухзарядного вольфрамат-иона, согласно реакции: $WO_4^{2-} + 2H^+ = H_2WO_4$; $K_1 \cdot K_2 = 108,1$. Условие $[WO_4^{2-}] = [H_2WO_4]$ соблюдается при pH = 4,05, т.е. недиссоциированная вольфрамвая кислота преобладает в средах с pH < 4,05.

В сильно кислых средах устанавливается существование катионных форм HWO_3^+ (WO_2OH^+) и WO_2^+ (Яцимирский, Нарышкина, 1958). Позднее К.Б. Яцимирским и К.Е. Прик (1964) показано, что соединение HWO_3^+ , образующееся согласно реакции (3,12), устойчиво при pH менее 1. Расчеты при повышенных температурах свидетельствуют о том, что образование этого катиона возможно только в сильно кислых средах с концентрацией водородного иона более одного моля на литр. Константы диссоциации вольфрамовой кислоты при повышенных температурах определялись расчетным путем, исходя из уравнений реакций (3,3) и (3,4), на основе данных, приведенных в таблицах 1 и 2. Результаты вычислений представлены на диаграммах (рис. 25 и др.), на которых выделены области преобладания H_2WO_4 , HWO_4^- и WO_4^{2-} . Из диаграмм следует, что с возрастанием температуры области существования недиссоциированной вольфрамовой кислоты и иона HWO_4^- увеличиваются, захватывая все более щелочные среды, а поле иона WO_4^{2-} уменьшается.

В статье Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковского (1968) константы диссоциации вольфрамовой кислоты для температурного интервала 50–350°C были рассчитаны с помощью уравнений:

$$pK_I = \frac{149,275}{T} - 9,766 + 0,0233 T$$

$$pK_{II} = \frac{924,493}{T} - 5,3286 + 0,0199 T.$$

Поскольку при вычислении коэффициентов в указанных уравнениях была использована значительно большая величина энтропии диссоциации, чем в наших расчетах, то влияние температуры на равновесия, по данным этих авторов, выражено сильнее. В результате поля HWO_4^- и, особенно, H_2WO_4 распространяются на область более щелочных сред.

Соединения трех- и пентавалентного вольфрама

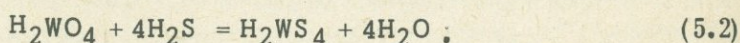
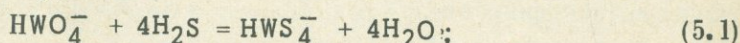
Соединения пентавалентного, а тем более трехвалентного вольфрама, как было показано Гейером и Хенце (Geyer und Henze, 1960), устойчивы только при очень высокой концентрации HCl, порядка 8–12,5 моль/л. Области

существования шести-, пяти- и трехвалентного вольфрама, в зависимости от концентрации HCl и величины окислительного потенциала, показаны на диаграмме (рис. 24). Эти данные подтверждаются недавними опытами Сингха (Singh, 1967), который получил соединения $\text{W}^{5+} + \text{W}^{3+}$ из растворов с концентрацией HCl 7–11 моль/л, хотя переходы $\text{W}^{6+} + e^- \rightarrow \text{W}^{5+}$ и $\text{W}^{5+} + 2e^- \rightarrow \text{W}^{3+}$ были им зафиксированы при значениях $E_{1/2}$ соответственно около $-0,015$ v и $-0,400$ v, что значительно ниже величины, приводимой предыдущими исследователями. Перечисленные опыты показывают, что область существования соединений пяти- и трехвалентного вольфрама лежит далеко за пределами возможных составов гидротермальных растворов.

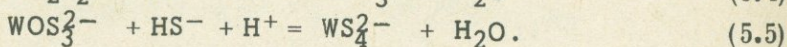
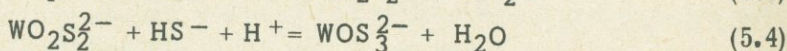
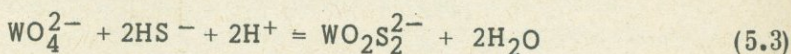
Окситиовольфраматы

Условия устойчивости тиовольфраматов и окситиовольфраматов в водных растворах изучены Бернардом и Тридо (Bernard et Tridot, 1961). В главе третьей на основе данных поставленного ими эксперимента были вычислены величины стандартного изобарно-изотермического потенциала ионов; там же приводятся материалы, касающиеся определения энтропии и теплоемкости этих соединений. Константы диссоциации тиовольфраматов и окситиовольфраматов принимаются равными константам диссоциации вольфраматов. Правомочность такого допущения, а также допущения о неустойчивости окситиовольфраматов в пределах поля кислых и недиссоциированных вольфраматов рассмотрены в предыдущей главе при изучении полей устойчивости аналогичных соединений молибдена.

Равновесия между ионами WO_4^{2-} , $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ и WOS_3^{2-} в присутствии H_2S рассмотрены выше (реакции 3.17–3.19). В области устойчивости кислых и недиссоциированных вольфраматов поля тиовольфраматов и оксидов вольфрамов разграничиваются реакциями:

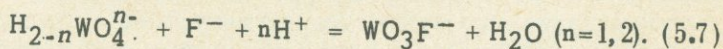
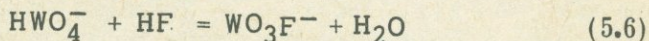


В щелочных средах в пределах устойчивости иона HS^- равновесия между вольфраматами определяются реакциями:



Результаты расчетов условий равновесия представлены на диаграммах $\text{pH} - \lg [\text{H}_2\text{-mS}^{\text{m-}}]$ (рис. 25). Тиовольфраматы образуются при более высокой концентрации серы, чем тиомолибдаты. С повышением температуры, если верить расчетам, для их образования необходимы настолько высокие концентрации серы (в кислых средах от 1 моль/кг H_2O при 200°C до 10 моль/кг H_2O при 400°C), что широкое их развитие в природных условиях при температурах более 200°C вряд ли возможно. Поле окситиовольфраматов невелико, переход от оксидов вольфрамов к тиовольфраматам происходит при увеличении концентрации серы в 20–50 раз. Появление наименее сернистого иона $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ ограничивается концентрациями сероводорода от $10^{-0,5}$ моль/кг H_2O при 200°C до $10^{0,7}$ моль/кг H_2O при 400°C .

Условия устойчивости оксофторвольфраматов при стандартной температуре рассмотрены К.Б. Яцимирским и К.Е. Прик (1964), которыми было указано на существование фторсодержащего комплекса вольфрама HWO_3F . Используя значения термодинамических констант HWO_3F и WO_3F^- , способы и результаты вычисления которых приводятся в главе третьей, рассмотрим влияние различных факторов на их устойчивость при разных температурах. Пределы устойчивости этих ионов, кроме использовавшихся ранее реакций (3.22) – (3.24) с участием недиссоциированной молекулы H_2WO_4 и иона HWO_3^+ , определяются равновесиями:



Поля устойчивости оксофторвольфраматов, показанные на серии диаграмм $\text{pH} - \lg m_{\text{H}_2\text{O}} \text{F}^-$ (рис. 31), располагаются в области высокой концентрации фтора. С повышением температуры минимальная концентрация фтора, необходимая для образования оксофторвольфраматов, становится все более высокой. При 298°K для образования иона WO_3F^- необходима концентрация фтора порядка 10^{-4} , а при 673°K появление этого иона, судя по расчетам, возможно, когда концентрация фтора превысит 1 моль на 1000 г воды. Наибольшей устойчивостью оксофторвольфраматы обладают в умеренно кислых растворах в области существования недиссоциированной HF и иона HWO_4^- . В более кислых средах в ассоциации с H_2WO_4 , и в более щелочных, в поле диссоциированной фтористоводородной кислоты оксофторвольфраматы образуются при более высокой концентрации фтора и, следовательно, менее стойки. С повышением температуры оксофторвольфраматы приобретают устойчивость в средах со все более высокой щелочностью. При температуре 298°K и концентрации около 1 моль/кг H_2O ион WO_3F^- образуется, когда pH достигает значений 5,5, а при температуре 573°K и тех же концентрациях – при pH 7,1. Недиссоциированный комплекс HWO_3F устойчив, по-видимому, только в сильно кислых средах.

Опыты по растворимости трехоксида вольфрама при температурах $300 - 500^\circ\text{C}$ в системе $\text{KF} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KF} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$, поставленные О.В. Брызгалиным (1967), показали высокую растворимость вольфрама, который при охлаждении выпадает в осадок в виде оксофторвольфраматов $\text{K}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]\text{KF}$ и $\text{K}_3[\text{WO}_2\text{F}_5]$. Поскольку в упомянутой работе не приводятся даже основные характеристики раствора (концентрации вольфрама и фтора, кислотность), то трудно судить о том, насколько справедливо заключение об образовании в высокотемпературных фторидных растворах комплексных оксофторвольфраматов калия.

Полимерные формы вольфрама

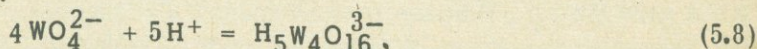
Повышение концентрации вольфрама в растворах вызывает явление полимеризации. Полимеризация приводит к образованию сложных комплексов, содержащих два или более атомов вольфрама. Кроме комплексов, состоящих из вольфрама и кислорода, известны много ядерные соединения вольфрама с кремнием, бором, фосфором, мышьяком и т.д. – так называемые гете-

рополикислоты. Некоторые из гетерополикислот могут представлять известный интерес для геологов как формы, в виде которых вольфрамы могут находиться в гидротермальных растворах, и будут рассмотрены отдельно.

Полимеризованные вольфраматы

По данным Шварценбаха и Мейера (Schwarzenbach, Meier, 1958), при стандартной температуре эффект образования полимеров проявляет себя при концентрации вольфрама более $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Зависимость степени полимеризации вольфрамов от концентрации их в растворе изучена значительно хуже, чем для молибдатов. Я. Хойнацка (Chojnacka, 1967₁), изучавшая подвижность комплексов вольфрама, показала, что заметные количества полимеризационных ионов, характеризующихся средней подвижностью, возникают при рН менее 5,7 в растворах с концентрацией 0,001M, при рН менее 6,6 в растворах, содержащих 0,01M вольфрама, и рН менее 7,0 в 0,1M растворах. На диаграмме $\Sigma m_W - \text{pH}$ (рис. 26), построенной по этим данным, хорошо видно, что с увеличением концентрации вольфрама полимеризация начинается во все более щелочных средах, как это было отмечено ранее для молибдена.

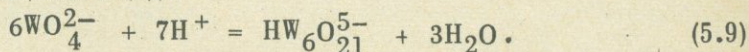
Степень полимеризации ионов при низких концентрациях вольфрама нельзя считать установленной. По Шварценбаху и Мейеру при концентрации вольфрама $8 \cdot 10^{-4}$ возникает полимер состава $[\text{H}_5\text{W}_4\text{O}_{16}]^{3-}$, по-видимому, согласно реакции:



Хойнацка (Chojnacka, 1967₂), используя изотоп W^{185} , показала, что в нейтральных и щелочных средах при концентрации 0,01–0,02M наряду с WO_4^{2-} образуется до 20% димера $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. При той же концентрации (0,01 моль/л

Na_2WO_4), но в более кислых средах (рН менее 6–6,5), как установлено В.И. Спициным и Г.Н. Пироговой (1957), преобладает комплекс $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, где x изменяется от 1 до 13,5. Образование аналогичного комплекса $[\text{HW}_6\text{O}_{21} \cdot aq]^{5-}$ описывается Яндером и Крюерке (Jander and Krüerke, 1951) при понижении рН щелочного раствора до 6,0–6,5. При рН несколько менее 4,5 он переходит в метавольфрамат $[\text{H}_8\text{W}_6\text{O}_{21}]^{3-}$.

В работах Дункана и Кеперта (Duncan and Kepert, 1961, 1962) приводятся более полные данные по зависимости состава вольфрамов от рН при концентрации вольфрамата натрия около 0,02 моль/л. По этим данным граница между WO_4^{2-} и $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ проходит при рН около 7, а при рН менее 3,5 в растворах появляется новый ион, как допускают авторы, — $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{5-}$. В следующей статье этих авторов (Duncan and Kepert, 1962) вскрывается зависимость рН полимеризации от концентрации и температуры в интервале 17–35°С. Повышение концентрации вольфрамата натрия от 0,02 M до 1,18 M увеличивает величину кислотности, при которой начинается интенсивное комплексообразование от рН $\sim 7,5$ до рН $\sim 8,5$, а повышение температуры с 17 до 35°С при концентрации вольфрамата натрия около 0,3 M уменьшает рН начала полимеризации примерно с 8,2 до 7,8. Графики, иллюстрирующие описанные зависимости, показаны на рис. 27. Реакцию полимеризации авторы представляют в виде:

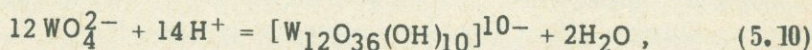


Для этой реакции ими вычислена константа диссоциации

$$K_{5.9} = \frac{[\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}][\text{H}_2\text{O}]^3 \cdot \gamma_{\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}}}{[\text{H}^+]^7 [\text{WO}_4^{2-}]^6 \cdot \gamma_{\text{H}^+}^7 \cdot \gamma_{\text{WO}_4^{2-}}^6} = 10^{65,5}$$

$\lg K = 65,5 \pm 1$; $\Delta C = 89,4$ ккал, а также значения $\Delta H = 64,5$ ккал и $S = 82 \pm \pm 9$ э.е. Авторы отмечают, что их данные не противоречат допущению о том, что в результате полимеризации появляется ион $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$, а не $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$. Около 10% вольфрама, как полагают авторы, находятся в виде комплекса $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$.

В работе Тай Ан-панга и Ванг Тсан-вена (Tai An-pang, Wang Tsan-Wen, 1965) описываются результаты криоскопического изучения растворов вольфраматов с молярностью 0,20 12М в присутствии серной кислоты. Полимеризация начинается при рН 8,3 и заканчивается при рН около 5,6. Процесс описывается реакцией



для которой вычислена константа равновесия

$$K_{5.10} = \frac{[\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}^{10-}]}{[\text{WO}_4^{2-}]^{12} \cdot [\text{H}^+]^{14}} = 114,6.$$

Несмотря на то, что процессы полимеризации в растворах вольфраматов изучены хуже, чем процессы полимеризации молибдатов, имеющиеся материалы позволяют считать, что полимеризация вольфраматов может иметь существенное значение при концентрациях вольфрама более 10^{-4} и в растворах с кислотностью менее 7. С увеличением концентрации вольфрама степень полимеризации увеличивается. Наиболее стойким, по-видимому, является ион $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$, устойчивый в растворах с концентрацией вольфрама около 10^{-2} моль/л. В кислых средах при этой концентрации появляются ионы $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$. При меньшей концентраций вольфрама в растворах, по-видимому, образуется ион $\text{H}_5\text{W}_4\text{O}_{16}^{3-}$, частично $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$. Более концентрированные растворы в некоторых условиях благоприятны для образования комплексов типа $[\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{46}]^{10-}$ или $[\text{W}_{12}\text{O}_{41}]^{10-}$. Наряду с заряженными ионами, по свидетельству Я. Хойнацкой (Chojnacka, 19672), в средах с рН < 5–6 образуются частицы без внешнего заряда.

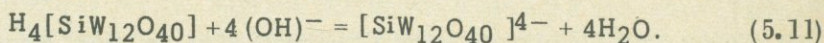
Экспериментальные данные Дункана и Кепперта были использованы в работе Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковского (1968) для выяснения температурной устойчивости полимера $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$. Вычисленные ими константы равновесия реакции (5.9) при температурах 200 и 300 °С оказались равными $10^{-51,46}$ и $10^{-50,02}$ соответственно. Зависимость величины константы равновесия от температуры свидетельствует о заметном сокращении пределов устойчивости иона $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ с увеличением температуры.

Резюмируя результаты довольно многочисленных экспериментов, следует сказать, что роль полимеризованных комплексов вольфрама в гидротер-

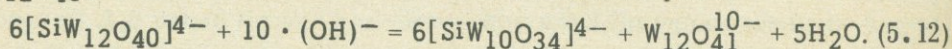
мальных растворах заведомо невелика. Образование их возможно только в кислых средах и при сравнительно высоких общих концентрациях вольфрама порядка 10^{-4} моль/кг H_2O и выше, хотя вероятность существования растворов с такой концентрацией вольфрама тоже невелика.

Гетерополивольфраматы

Обратиться к этой группе соединений заставляют результаты недавних опытов В.И. Спицина и Г.В. Космодемьянской (1968) по разложению кремне-12-вольфрамовой кислоты при взаимодействии с едким натром. Термохимические наблюдения, проводившиеся в 0,0167M растворе кремневольфрамовой кислоты, показали, что в интервале $pH = 2,4 - 5,7$ протекает реакция диссоциации:



В средах с кислотностью около 6 происходит разложение гетерополианиона $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ с образованием аниона ненасыщенного ряда:



Дальнейшее прибавление щелочи ведет к более глубокому гидролизу вольфраматов. Однако даже в сильно щелочных средах ($pH = 11,6$) при большом избытке $NaOH$ полного разрушения гетерополикомплекса кремневольфрамовой кислоты на простые ионы WO_4^{2-} и SiO_3^{2-} не происходит. Высокая прочность гетерополианионов кремневольфрамовой кислоты ненасыщенного ряда, их устойчивость в щелочных средах заставляют обратить внимание на эти соединения как на одну из форм, в виде которой вольфрам может существовать в гидротермальных растворах. К сожалению, слабая изученность гетерополивольфраматов не позволяет говорить определеннее ни об их составе, ни о их устойчивости. В еще большей степени сказанное относится к аналогичным соединениям вольфрама с мышьяком, бором, фосфором $H_3[As(W_3O_{10})_4]$; $H_5[B(W_3O_{10})_4]$; $H_3[P(W_3O_{10})_4]$, процессы разложения которых изучены еще хуже. Известный интерес представляют, вероятно, гетерополикомплексы с железом $H_5[FeW_{12}O_{40}] \cdot n H_2O$, никелем и железом $[NiFeW_{12}O_{42}]^{7-}$, цинком $[ZnZnW_{12}O_{42}]^{8-}$, устойчивость которых установлена недавно Рипаном и Пусказином (Ripan und Puscasin, 1968).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШЕЕЛИТА

Кристаллизация шеелита имеет место в различной геологической обстановке, в разных минеральных ассоциациях. Он образуется в породах, богатых кальцием, замещая другие кальциевые минералы, отлагается в жилах и породах, почти не содержащих кальция. Известны случаи псевдоморфного замещения шеелитом вольфрамита, хотя, вообще говоря, эти минералы встречаются вместе не часто. Изучение минеральных ассоциаций шеелитовых месторождений показывает, что при изучении условий кристаллизации шеелита следует, по-видимому, различать три случая:

- 1) отложение при инертном поведении кальция и вполне подвижном вольфрама,
- 2) отложение при вполне подвижном поведении кальция и вольфрама,

3) отложение при инертном поведении вольфрама.

В этом разделе остановимся на первых двух случаях. Имеющиеся термодинамические константы позволяют достаточно детально рассмотреть условия образования шеелита только при инертном поведении кальция в равновесии с обычными для шеелитовых месторождений минералами — кальцитом и флюоритом. Изучение условий кристаллизации шеелита в случае вполне подвижного кальция затруднено, так как мы не располагаем достаточными сведениями о том, какие соединения кальция устойчивы в растворах при высоких температурах. Поэтому при рассмотрении второго случая ограничимся качественными и полуколичественными диаграммами.

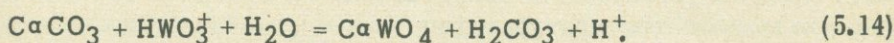
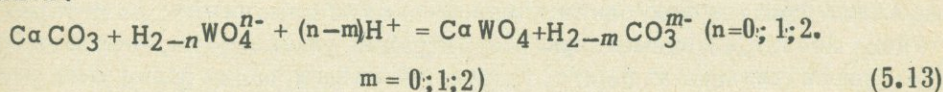
Кристаллизация шеелита из растворов с низкой концентрацией вольфрама

Система с инертным кальцием

Инертное поведение кальция определяет обязательное присутствие одного кальциевого минерала. Имеющиеся термодинамические константы позволяют рассмотреть равновесия шеелита с кальцитом и флюоритом. Равновесия с кальцитом, кроме температуры и p_{H_2O} , контролируются концентрацией или давлением углекислоты. Появление шеелита в равновесии с флюоритом зависит от концентрации фтора.

Условия кристаллизации шеелита в равновесии с кальцитом

В зависимости от степени диссоциации угольной кислоты и вольфрамов равновесие шеелит — кальцит может быть представлено следующими реакциями:



Используя величины термодинамических констант веществ, помещенные в таблицах 1 и 2, рассчитаем основные параметры равновесия перечисленных реакций в бесконечно разбавленных растворах ($\gamma_i = 1$).

Поскольку в вычислениях принимается во внимание существование ограниченного числа соединений вольфрама в растворе (H_2WO_4 , HWO_4^- и WO_4^{2-}), то появляется возможность рассчитать условия равновесия более строго, с учетом одновременного существования в каждой точке диаграммы всех растворимых форм. Вычисление суммарной концентрации углекислоты

$\Sigma [H_{2-m}CO_3^{m-}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$ производилось с использованием константы равновесия реакции (5.13) при $n = m = 2$ и $\Sigma [H_{2-n}WO_4^{n-}] = [WO_4^{2-}] + [HWO_4^-] + [H_2WO_4] = 10^{-6}$ и 10^{-8} . Подставляя в выражение константы равновесия этой реакции константы диссоциации вольфрамовой ($K_{3.3}$ и $K_{3.4}$) и угольной (K_1 и K_2) кислот и выразив тем самым концентрации отдельных ионов через суммарные их концентрации и $[H^+]$, получим следующую формулу:

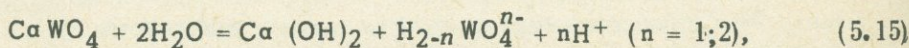
$$\lg \Sigma [H_{2-m}CO_3^{m-}] = - \frac{\Delta G_{5,13} T}{nRT} + \lg \Sigma [H_{2-n}WO_4^{n-}] + \lg \frac{K_{3.3} \cdot K_{3.4}}{K_1 \cdot K_2} +$$

$$+ \lg \frac{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_{3.3} [H^+] + K_{3.3} \cdot K_{3.4}}$$

Расчеты производились на электронно-вычислительной машине "Мир" при значениях $[H^+]$ от 10^0 до 10^{-14} через интервал $10^{0,5}$. Результаты вычислений представлены на диаграммах $\lg \Sigma [H_{2-m}CO_3^{m-}] - pH$ (рис. 28).

Поле шеелита на этой диаграмме расположено в области сравнительно невысокой концентрации уголекислоты. Граница поля сильно зависит от кислотности среды. Наиболее устойчив шеелит в кислых, включая слабокислые, средах. В нейтральных средах поле его уменьшается, а в щелочных он разлагается при очень низкой концентрации уголекислоты. Влияние температуры сравнительно невелико, с повышением температуры поле устойчивости шеелита несколько сокращается. Максимальная концентрация уголекислоты, при которой шеелит еще сохраняет свою устойчивость при концентрации вольфрама 10^{-6} и температуре $673^\circ K$, составляет $10^{-1,6}$, а при 573° и $473^\circ K$ — соответственно $10^{-0,6}$ и $10^{1,6}$. В сильно щелочных средах область существования шеелита ограничивается полем гидроокиси кальция.

Граница устойчивости шеелита по щелочности определяется положением равновесия



которое в случае концентрации вольфрама 10^{-6} и температурах 673 , 573 и $473^\circ K$ достигается при pH 6; 8 и 9.

Поскольку гидроокись кальция на шеелитовых месторождениях не встречается, указанная граница должна рассматриваться как условная, позволяющая лишь приближенно оценить максимальную щелочность, до которой устойчив шеелит, и минимальную концентрацию уголекислоты, необходимую для кристаллизации кальцита. Понижение концентрации вольфрама уменьшает пределы устойчивости шеелита. Наиболее заметно влияние концентрации при высоких температурах, где область устойчивости шеелита невелика. При $400^\circ C$ и концентрации вольфрама 10^{-8} шеелит, судя по расчетам, уже не образуется.

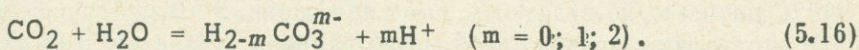
Для сравнения на этих же диаграммах показаны прямые линии, ограничивающие устойчивость шеелита при условии существования в каждой точке диаграммы только преобладающих ионов, как это делалось ранее для реакций образования молибденита. Видно, что искажение при этом является незначительным, тогда как расчеты равновесий, особенно при большом числе ионов, сильно упрощаются.

Учет изменения общей концентрации растворов, как видно на диаграммах $\lg m_{H_{2-m}CO_3^{m-}} - pH$ (рис. 29), построенных с учетом коэффициентов активности (таблица 6), весьма незначительно изменяет размеры и форму поля шеелита, несколько сокращая его. Величина этого сокращения при увеличении ионной силы раствора до 3,0 в умеренно кислых, нейтральных и умеренно щелочных средах составляет 1–1,5 $\lg m_{H_{2-m}CO_3^{m-}}$ и около 1 pH . Только при температуре выше $300^\circ C$ в слабо щелочных средах изменение величины

логарифма концентрации углекислоты в зависимости от ионной силы раствора достигают 2–2,5, а изменение кислотности – 1,5 рН. В сильно кислых и щелочных средах, где степень диссоциации угольной и вольфрамовой кислот одинаковы, изменение ионной силы раствора практически не влияет на равновесия с кальцитом. Равновесия с окисью кальция с увеличением ионной силы смещаются в сторону более кислых сред. Сокращение поля шеелита при этом не превышает единицы рН при 673°К и ионной силе 3,0. Сравнение с диаграммами, построенными без учета коэффициентов активности (рис. 28), показывает, что увеличение ионной силы до 3,0 в большом интервале кислотности приводит к тому же результату, что и уменьшение концентрации вольфрама на один, редко на два порядка.

Точность расчетов в значительной степени зависит от надежности термодинамических констант. Это хорошо видно на диаграммах $\lg \Sigma [H_{2-m}CO_3^{m-}] - pH$ (рис. 28), где приводятся линии равновесия, вычисленные с использованием свободной энергии шеелита и вольфрамат-иона, рассчитанных на основе данных И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина (1968), и констант диссоциации вольфрамовой кислоты по Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковскому (1968). Данные первой работы приводят к результатам, которые незначительно отличаются от тех, которые получены при использовании констант, рассчитанных в главе III. Существенные различия обусловлены низкими значениями первой константы диссоциации вольфрамовой кислоты, предложенными Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковским. Расчеты с использованием этих констант приводят к резкому сокращению поля устойчивости шеелита в кислых и отчасти нейтральных средах. Согласно этим данным, шеелит теряет устойчивость при очень низкой концентрации углекислоты (около $10^{-1,3}$ и $10^{-4,1}$ при температурах 200 и 300°С соответственно), а при 400°С и концентрации вольфрама 10^{-6} шеелит вообще неустойчив.

Максимальную величину концентрации углекислоты в растворе можно оценить, располагая значениями парциального давления углекислого газа над раствором, которые вычисляем из констант равновесия следующих реакций:



Решая задачу при допущении $\gamma_i = 1$, константу равновесия представим в виде:

$$K_{5.16} = \frac{[H_{2-m}CO_3^{m-}][H^+]^m}{P_{CO_2}}.$$

Линии равного парциального давления углекислоты при 10^{-5} , 10^{-3} , 1 и 10^3 атм представлены на диаграмме (рис. 28). Расчеты для давления 1000 атм не имеют смысла при температурах выше 260–270°С, так как в этом случае система $H_2O - CO_2$ находится в надкритическом состоянии (Takenouchi, Kennedy, 1964). Точность расчетов для 200°С удовлетворительна, ибо, по данным упомянутых авторов, для рассматриваемых условий концентрация углекислого газа в водном растворе должна составлять около 7% CO_2 . Чтобы учесть реальные свойства растворов и газа, введем в расчет величины коэффициентов активности растворенных веществ (таблица 6) и газов. Коэффициенты активности CO_2 определены по величине приведенных температуры и давления на основе принципа соответственных состояний (Карапетянц, 1953). Коэффициенты активности подставлены

в выражения констант равновесия приведенных выше реакций:

$$K_{5.16} = \frac{a_{\text{H}_{2-m}\text{CO}_3^{m-}} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{f_{\text{CO}_2}} = \frac{\gamma_{\text{H}_{2-m}\text{CO}_3^{m-}} \cdot m_{\text{H}_{2-m}\text{CO}_3^{m-}} \cdot a_{\text{H}^+}^m}{\gamma_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

где f_{CO_2} — фугитивность углекислоты.

Расчеты показывают, что при парциальном давлении углекислого газа 1000 атм и температурах до 300°C в растворе находится около 10 молей растворенной недиссоциированной углекислоты. Только при 400°C содержание углекислоты резко возрастает. Последние эксперименты С. Такеучи и Дж. Кеннеди (Takenouchi, Kennedy, 1965) дают возможность оценить надежность проделанных вычислений. Для 20% раствора NaCl (около 4M NaCl на 1000 г H₂O) при общем давлении 1000 бар возрастание температуры от 200 до 400 °C способствует увеличению растворимости углекислого газа примерно от 1,8 до 3,2 моля CO₂ на 1000 г H₂O. Поскольку в этой работе не приводятся данные о составе газовой фазы, вычислить величину собственно парциального давления CO₂ нельзя. Однако, учитывая, что, с одной стороны, с увеличением давления концентрация CO₂ в растворе увеличивается не слишком сильно, а с другой, — критическая кривая в системе H₂O — CO₂ при высоких давлениях располагается в области сравнительно высоких концентраций (около 30 мол. % CO₂), и, следовательно, парциальное давление CO₂ в газовой фазе при рассматриваемых условиях будет составлять значительную часть общего давления (Takenouchi, Kennedy, 1964), можно ожидать, что растворимость углекислого газа при $P_{\text{CO}_2} = 1000$ атм вряд ли возрастет более чем в 1,5 — 2 раза по сравнению с растворимостью CO₂ при общем давлении 1000 атм. Это значит, что проведенные расчеты достаточно хорошо отвечают опытным данным до температуры 300°C; для 400°C расчеты, по-видимому, дают завышенные значения растворимости.

В растворах с ионной силой менее единицы, давлении 1000 атм и температурах выше 270–300°C в системе H₂O — CO₂ наблюдается полная смешимость компонентов.

Приведенные материалы по давлению углекислого газа над раствором позволяют точнее ограничить пределы существования шеелита и кальцита. Они показывают, что при температурах 300 — 400°C могут иметь место высокие концентрации углекислоты, при которых кристаллизация шеелита невозможна, тогда как при температурах около 200°C и ниже в кислых средах (при концентрации вольфрама $\geq 10^{-6}$) должен быть устойчив шеелит, так как парциальное давление углекислоты, необходимое для его разложения, значительно больше 1000 атм. Понижение концентрации или парциального давления углекислоты во всех случаях способствует кристаллизации шеелита.

Мы рассматривали устойчивость шеелита в равновесии с кальцитом при инертном поведении кальция. Однако инертное поведение, как неоднократно подчеркивалось Д.С. Коржинским, отнюдь не означает отсутствия перемещений компонентов. Многочисленные шеелитовые месторождения и рудопроявления связаны с карбонатными породами, хотя шеелит часто кристал-

лизуются на некотором расстоянии от самих карбонатных горизонтов. Естественно предположить, что концентрация кальция в растворах здесь определяется активностью углекислоты, которая, вероятно, изменяется в значительных пределах, являясь функцией состава раствора, минерального состава породы, температуры и т.д., как это видно из выражений для констант равновесия реакций:

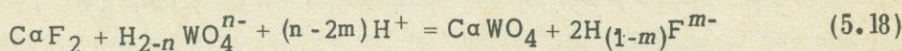
$$Ca^{2+} + H_{2-m}CO_3^{m-} = CaCO_3 + (2-m)H^+;$$

$$K = \frac{[H^+]^{(2-m)}}{C_{Ca^{2+}}^m \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot C_{H_{2-m}CO_3^{m-}} \cdot \gamma_{H_{2-m}CO_3^{m-}}} \quad (m=0;1;2). \quad (5.17)$$

Фиксация двухвалентного иона кальция в форме шеелита возможна после более или менее значительного переноса его гидротермами. Перемещение иона кальция не повлияет на суммарный эффект двух реакций: разложения карбоната с образованием иона кальция и образования шеелита с поглощением иона кальция, который равнозначен процессу, описываемому одной из рассмотренных здесь реакций (5.13), (5.14). Это показывает, что условия равновесия кальцит-шеелит, отраженные на диаграммах (рис. 28, 29), могут быть распространены не только на случаи непосредственных замещений шеелита кальцитом (или наоборот), но на все случаи, когда концентрация кальция в растворе определяется концентрацией углекислоты, т.е. когда кальций является инертным компонентом.

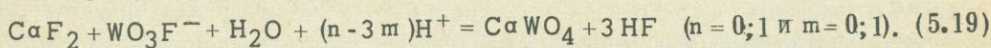
Условия кристаллизации шеелита в равновесии с флюоритом

Конкретный вид химической реакции, описывающей равновесие между флюоритом и шеелитом, зависит от степени диссоциации ионов. В области устойчивости вольфраматов имеют место следующие реакции:



при $n = 0; 1; 2$ и $m = 0; 1$.

В случае повышенной концентрации фтора в равновесии с оксофторвольфраматами реакции приобретают вид:



Реакции образования шеелита с участием оксофторвольфраматов имеют место при низких температурах. При 200°C и выше в реакциях принимает участие только вольфрамовая и фтористоводородная кислоты. Ограниченное число растворенных соединений позволяет произвести расчеты с учетом одновременного существования H_2WO_4 , HWO_4^- , WO_4^{2-} , HF и F^- .

Вычисление суммарной концентрации фтористоводородной кислоты

$$\Sigma [H_{(1-m)}F^{m-}] = [F^-] + [HF] \text{ производилось с использованием константы равновесия реакции (5.18) при } n=2 \text{ и } m=1 \text{ (lg } K_{5.18} =$$

$$= -\frac{\Delta G_{5.18}}{nRT} = 2 \lg [F^-] - \lg [WO_4^{2-}] \text{ и условии } \Sigma [H_{2-n}WO_4^{n-}] = [WO_4^{2-}] +$$

+ $[\text{HWO}_4^-] + [\text{H}_2\text{WO}_4] = 10^{-6}$ и 10^{-8} . Выразив с помощью констант диссоциации фтористоводородной (K_F) и вольфрамовой ($K_{3.3}$ и $K_{3.4}$) кислот концентрации всех ионов через $[\text{WO}_4^{2-}]$ и $[\text{F}^-]$ и произведя соответствующие подстановки, получим следующее общее выражение:

$$\lg \Sigma [\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] = -\frac{\Delta G_{5.18}^T}{nRT} + \frac{1}{2} \lg \Sigma [\text{H}_{2-n}\text{WO}_4^{n-}] + \lg \frac{\sqrt{K_{3.3} \cdot K_{3.4}}}{K_F} +$$

$$+ \lg \frac{K_F + [\text{H}^+]}{\sqrt{K_{3.3} K_{3.4} + K_{3.3} [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}},$$

рассчитанное на электронно-вычислительной машине "Мир" при значениях $[\text{H}^+]$ от 10^0 до 10^{-14} через интервал $10^{0,5}$. Вычисления производились при условии равенства химической активности и концентрации растворенных веществ ($\gamma_i = 1$) для температур 200, 300 и 400°C; результаты вычислений показаны на диаграммах $\lg \Sigma [\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 30).

Расчеты для температуры 25°C, с участием оксофторвольфрамов (рис. 30а) и все вычисления, касающиеся растворов с повышенной общей концентрацией, при которых учитывались коэффициенты активности ионов (результаты вычислений показаны на диаграммах $\lg \Sigma [\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$

(рис. 31), производились при допущении существования в каждой точке диаграммы только преобладающих ионов.

Из диаграмм $\lg \Sigma [\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 30), иллюстрирующих вычисления при условии $a_i = m_i$ ($\gamma_i = 1$), видно, что поле устойчивости шеелита в кислых средах несколько шире, чем в щелочных, хотя разница в концентрации фтористого водорода составляет величину всего около одного порядка. Если в кислых средах при суммарной концентрации вольфрама 10^{-6} и температуре 200°C шеелит переходит во флюорит при $\lg \Sigma [\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] = 10^{-2,95}$, а при 400°C $\lg \Sigma [\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] = 10^{-4,2}$, то в щелочных средах соответствующие цифры составят $10^{-3,7}$ и $10^{-5,1}$. Наиболее низкие значения концентрации фтора, необходимые для разложения шеелита, имеют место при кислотности, соответствующей рН диссоциации HF, которая с повышением температуры смещается из кислых в нейтральные, а затем в щелочные среды. Однако минимальная величина концентрации фтористоводородной кислоты, при которой происходит разложение шеелита, лишь незначительно меньше таковой, необходимой для разложения шеелита в щелочных средах. Вычисления с учетом одновременного существования в разной степени диссоциированных ионов подчеркивают незначительность этого эффекта.

Таким образом, изменение кислотности среды на равновесие шеелит-флюорит почти не влияет.

Это подтверждают и вычисления с использованием данных Г.Ф. Ивановой, И.Л. Ходаковского (1968) и И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина (1968), хотя низкие значения приводимых в первой работе констант диссоциации H_2WO_4 для повышенных температур обусловили некоторое уменьшение поля шеелита в кислых средах. Линия равновесия шеелит-флюорит, по данным

этих авторов, при суммарной концентрации вольфрама 10^{-6} показана на диаграмма $\lg \Sigma [H_{1-m}F^{m-}] - pH$ (рис. 30).

Учет коэффициентов активности не вызывает значительных изменений ни в положении, ни в форме линии, разграничивающей поля шеелита и флюорита, обуславливая некоторое сокращение поля кристаллизации шеелита по сравнению с таковым, построенным без учета коэффициентов активности (рис. 31). Вычисления с использованием коэффициентов активности для растворов с ионной силой 3,0 показывают, что учет этих величин приводит практически к тому же эффекту, что и уменьшение валовой концентрации вольфрама в растворе на один порядок. Для сравнения на диаграммах $\lg m_{H_{1-m}F^{m-}} - pH$ (рис. 31) показаны поля устойчивости шеелита при валовой концентрации вольфрама 10^{-8} и $\gamma_i = 1$.

Повышение температуры сокращает поле устойчивости шеелита, хотя и незначительно. При увеличении температуры от 200 до 400°C равновесные значения концентрации фтора реакции шеелит-флюорит уменьшаются на $10^{1,2}$ в кислых средах и на $10^{1,5}$ - в щелочных. При высоких температурах, кроме того, сильнее сказывается роль концентрации растворов, увеличивая значения коэффициентов активности веществ. Влияние температуры хорошо иллюстрируется диаграммой $\lg [H_{1-m}F^{m-}] - T$ (рис. 32).

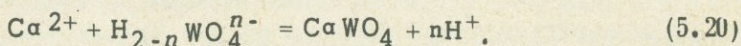
Резюмируя результаты вычислений, необходимо подчеркнуть, что кристаллизация шеелита в равновесии с флюоритом определяется, главным образом, концентрацией фтористоводородной кислоты. Влияние кислотности среды, в отличие от аналогичных равновесий с кальцитом, почти не сказывается. Падение температуры расширяет устойчивость шеелита, хотя при всех температурах определяющим фактором остается концентрация фтора в растворе. Используемые в этой работе материалы по оксофторвольфраматам не подтверждают мнения о большой роли этих комплексов в образовании шеелита. В области существования оксофторвольфрамов при повышенных температурах, судя по расчетам, устойчив флюорит.

Система без инертных компонентов.

Химическая активность или концентрация кальция является самостоятельным фактором равновесия

Условия, при которых кальций является вполне подвижным компонентом, по-видимому, довольно часто встречаются в природе главным образом среди пород, содержащих мало кальция, и в кислых средах, где растворимость кальция особенно высока. Однако отсутствие термодинамических характеристик для соединений кальция в растворе исключает возможность достаточно подробного количественного рассмотрения условий кристаллизации шеелита при вполне подвижном поведении кальция и заставляет ограничиться полуколичественными и качественными построениями.

Будем исходить из реакций с участием иона Ca^{2+} , термодинамические константы которого приводятся в таблице 2:



Пользуясь допущением о равенстве активности и концентрации компонента ($\gamma_i = 1$), рассмотрим поля устойчивости шеелита на диаграммах

$\lg m_{Ca^{2+}} - pH$ (рис. 33). Для расчетов использованы величины термодинамических констант шеелита, определенные Т.Н. Резухиной и др. (1966). Для сравнения показаны линии, ограничивающие поля устойчивости шеелита, рассчитанные по данным И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина (1968) и Г.Ф. Ивановой и И.Л. Ходаковского (1968).

Расчеты на основе данных Г.Н. Резухиной показывают, что в щелочных условиях при общей концентрации вольфрама 10^{-6} шеелит обретает устойчивость при активности кальция большей $10^{-4,3} - 10^{-3,3}$ моль/кг H_2O почти независимо от температуры. В области устойчивости HWO_4^- и H_2WO_4 с увеличением кислотности среды поле существования шеелита сокращается, устойчивость его достигается при более высокой активности кальция. С повышением температуры увеличивается область распространения H_2WO_4 и HWO_4^- и соответственно уменьшается поле шеелита. Если считать максимальной активность кальция порядка 1 моль/кг H_2O , то устойчивость шеелита ограничивается средами с pH более 2,5; 3,5 и 4,5 при температурах 473, 573 и 673°K соответственно. В более кислых средах образование шеелита в этих условиях невозможно. Понижение концентрации вольфрама, так же как увеличение температуры, уменьшает устойчивость шеелита. Увеличение ионной силы раствора значительно уменьшает поле устойчивости шеелита в равновесии с ионом Ca^{2+} . Особенно резкое уменьшение поля устойчивости шеелита в зависимости от ионной силы раствора отмечается при высоких температурах и в щелочных средах. В кислых и нейтральных средах это уменьшение приблизительно соответствует уменьшению поля шеелита за счет снижения концентрации вольфрама на один-два порядка (рис. 33).

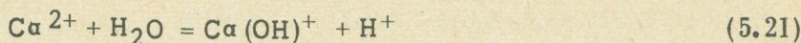
Экспериментальные определения растворимости шеелита при высоких температурах нам неизвестны. Однако полученные результаты в целом соответствуют закономерностям, установленным А.Ф. Бориной (1963) при изучении растворимости повеллита. А.Ф. Бориной было установлено, что растворимость повеллита при низких концентрациях солей в растворах с увеличением температуры уменьшается, а при высоких концентрациях солей (более 20 вес. % $KCl + NaCl$) с увеличением температуры (по крайней мере в интервале 300–500°С) увеличивается. К аналогичному выводу приводит и рассмотрение построенных нами диаграмм, хотя отсутствие данных по кислотности раствора не позволяет произвести более близкие сопоставления.

Расчеты с использованием данных И.Л. Ходаковского и др. обнаруживают более значительную зависимость от температуры, чем расчеты на основе данных Г.Н. Резухиной. Расширение поля шеелита с повышением температуры наиболее заметно в щелочных средах, но из-за одновременного увеличения pH диссоциация вольфрамовой кислоты почти не проявлена в кислых средах.

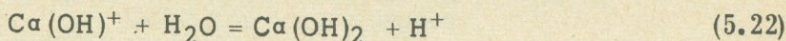
При повышении температуры, как известно, понижается степень диссоциации катионов, и область существования недиссоциированных соединений $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, $CaCO_3$ и ионов $Ca(OH)^+$, $CaCl^+$, $Ca(HCO_3)^+$ может распространяться на нейтральные и даже кислые среды. На это явление обратили внимание автора Г.Ф. Иванова и И.Л. Ходаковский.

Можно показать, что увеличение степени гидратации катионов кальция

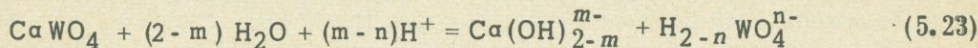
приводит к сокращению устойчивости шеелита по сравнению с устойчивостью его в равновесии с Ca^{2+} . Допустим, что образование иона $\text{Ca}(\text{OH})^+$ согласно реакции



происходит при pH меньшем pH диссоциации H_2WO_4 , а реакция

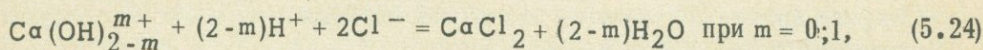


протекает в области существования иона HWO_4^- . Тогда, используя реакцию

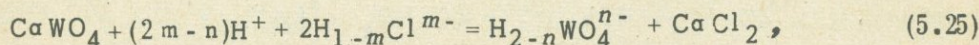


при соответствующих m и n , получим линию, ограничивающую поле шеелита. На диаграмме $\lg \Sigma[\text{Ca}(\text{OH})_{2-m}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 34а) эта линия проходит выше линии, построенной с учетом существования одного иона Ca^{2+} . Устойчивость шеелита максимальна в области развития HWO_4^- и $\text{Ca}(\text{OH})^+$. Как в кислых, так и в щелочных средах шеелит теряет свою устойчивость.

При высокой концентрации хлора возможно появление недиссоциированных CaCl_2 , которые, судя по реакции

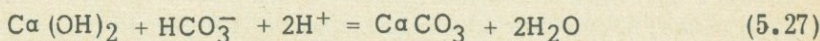
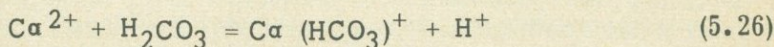


должны разрушаться при повышении щелочности. Реакции образования шеелита в равновесии с CaCl_2 , протекающие согласно уравнению:



как это видно на диаграмме $\lg \Sigma[\text{Ca}] - \text{pH}$ (рис. 34б), свидетельствуют о сокращении поля шеелита в кислых средах, по сравнению с размерами поля шеелита в равновесии с $\text{Ca}(\text{OH})_{2-m}^{m+}$.

Появление комплексов с участием уголекислоты, устойчивость которых согласно реакциям



ограничивается средами от умеренно-кислых до умеренно-щелочных, также влечет за собой сокращение поля устойчивости шеелита по сравнению с таковым в равновесии с гидратированными ионами кальция. Это хорошо видно на диаграмме $\lg \Sigma[\text{Ca}] - \text{pH}$ (рис. 34в).

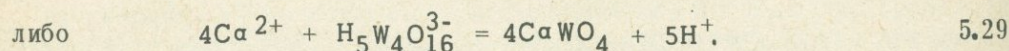
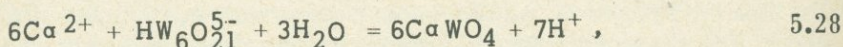
Резюмируя все сказанное выше, приходим к выводу, что границы поля шеелита в равновесии с ионом Ca^{2+} при вполне подвижном поведении кальция могут рассматриваться как максимальные. Явления гидратации катиона кальция приводят к значительному сокращению устойчивости шеелита в щелочных и отчасти нейтральных средах. Образование в растворе комплексных соединений кальция с хлором и уголекислотой способствует растворению шеелита и уменьшает его устойчивость, главным образом, в кислых средах. Таким образом, с достаточной уверенностью можно считать, что переход кальция во вполне подвижное состояние препятствует кристаллизации шеелита как в кислых, так и в щелочных средах. Наиболее благоприятными для его кристаллизации остаются умеренно кислые и нейтральные среды. Повышение концентрации хлора, уголекислоты или любых других ве-

ществ, образующих комплексные соединения с кальцием, будет препятствовать кристаллизации шеелита, хотя недостаток термодинамических данных не позволяет оценить действительную роль этих комплексов в минералообразовании при реальных составах растворов.

Кристаллизация шеелита из растворов с повышенной концентрацией вольфрама

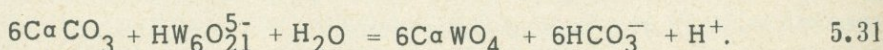
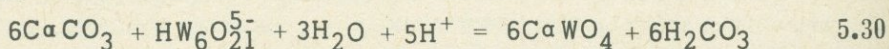
Повышение концентрации вольфрама в растворах приводит к образованию полимеризованных комплексных ионов. Выше было сказано, что с возрастанием температуры роль комплексных ионов должна уменьшиться и в гидротермальных растворах, в которых концентрация вольфрамовых ионов невелика; существование таких комплексов вряд ли возможно. Однако пока нет оснований полностью пренебрегать комплексообразованием и имеет смысл рассмотреть устойчивость шеелита в равновесии с полимеризованными ионами. Полагая, что при повышенных температурах наиболее устойчивы те же комплексы $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ и $\text{H}_5\text{W}_4\text{O}_{16}^{3-}$, что и в стандартных условиях, рассмотрим равновесия с их участием.

В случае вполне подвижного поведения кальция имеют место следующие равновесия:



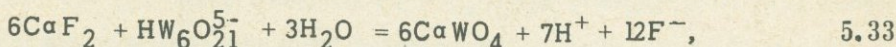
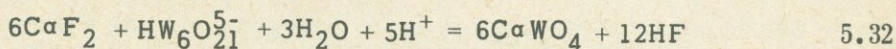
Располагая значениями кислотности, при которых начинается полимеризация, и вычислив углы наклона линий на диаграмме $\lg [\text{Ca}^{2+}] - \text{pH}$ ($\text{tg } \alpha_{5.28} = 7/6$; $\text{tg } \alpha_{5.29} = 5/4$), покажем положение поля шеелита в равновесии с полимеризованными ионами. На диаграмме $(\lg [\text{Ca}(\text{OH})_2^{\text{m}+}] - \text{pH})$ (рис. 35а), построенной для температуры 25°C , видно, что поле шеелита в равновесии с полимерами вольфрама значительно меньше поля его в равновесии с простыми вольфраматами. С повышением температуры, как было показано выше, pH начала кристаллизации в равновесии с простыми вольфраматами сдвигается в сторону более щелочных составов, и разница между размерами поля шеелита в равновесии с простыми вольфраматами и с полимеризованными комплексами сильно уменьшается, а при температурах около $250-300^\circ\text{C}$ шеелит в равновесии с простыми вольфраматами менее устойчив, чем в равновесии с полимеризованными ионами и ионом $\text{Ca}(\text{OH})^+$: $\text{Ca}(\text{OH})^+ + \text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-} = 6\text{CaWO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$. Примерные соотношения размеров полей кристаллизации шеелита при температуре около 300°C показаны на диаграмме (рис. 35б).

При инертном поведении кальция в равновесии с кальцитом реакции имеют вид:



На диаграммах $\lg [\text{H}_2\text{-mCO}_3^{\text{m}-}] - \text{pH}$ (рис. 36) показаны соотношения по-

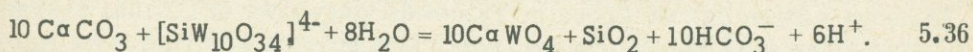
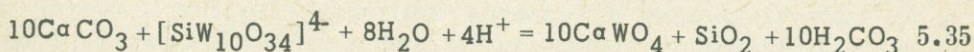
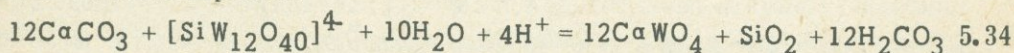
лей устойчивости шеелита в равновесии с простыми вольфраматами и ионом $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$. При стандартной температуре полимеризация приводит к уменьшению поля шеелита; при температуре порядка 300°C в кислых средах поле шеелита в равновесии с ионом $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ несколько шире, чем в равновесии с H_2WO_4 . Аналогичная картина наблюдается в равновесии с флюоритом. Как видно из диаграммы $\lg [\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 37), полимеризация, рассчитанная по уравнениям



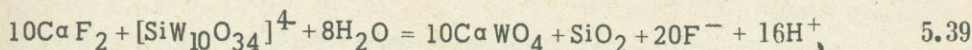
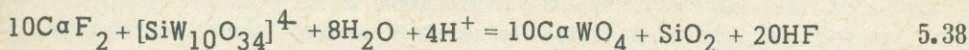
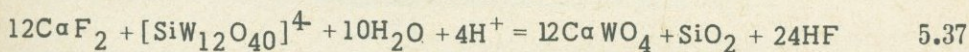
приводит к некоторому сокращению устойчивости шеелита при низких температурах и к увеличению его устойчивости при высоких.

Большой интерес представляют условия кристаллизации шеелита в реакциях с участием кремневольфрамовой кислоты. Рассмотрим реакции с ионами $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ и $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}]^{4-}$, границы устойчивости которых рассмотрены выше.

Рассмотрим случай инертного поведения кальция. Реакции между кальцием и шеелитом в области существования кремневольфрамовой кислоты протекают с участием H_2CO_3 и HCO_3^- , устойчивых в кислых, нейтральных и щелочных средах:



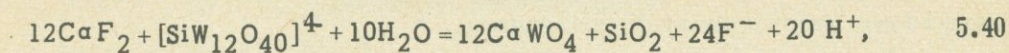
Нанесенные на диаграмму $\lg \Sigma [\text{H}_{2-m}\text{CO}_3^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 38) (соответствующую по соотношению областей устойчивости карбонатов температуре порядка 300°C), эти равновесия показывают, что кристаллизация шеелита определяется главным образом концентрацией углекислоты. В отличие от равновесий с простыми вольфраматами, наименее устойчив шеелит в близонейтральных средах, при pH , соответствующих диссоциации H_2CO_3 , и поле его расширяется как в сторону кислых, так и в сторону щелочных сред. Близкая картина наблюдается при повышенных температурах в равновесии шеелит-флюорит. В этом случае переход между насыщенными и ненасыщенными кремневольфраматами происходит в поле недиссоциированной HF . Реакции, имеющие при этом место:



позволяют утверждать, что основным фактором равновесия здесь является концентрация фтора в растворе. Наименее устойчив шеелит, как видно из диаграммы $\lg \Sigma [\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 39б), при pH , соответствующих

диссоциации HF. Шеелит расширяет свою устойчивость как в область щелочных, так и в область кислых сред, образуя на диаграмме поле, принципиально не отличающееся от поля в равновесии с простыми вольфраматами.

При низких температурах, когда диссоциация HF происходит в среде значительно более кислой, чем реакция между ионами $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ и $[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}]^{4-}$, и когда в большом диапазоне pH возможна реакция



поле шеелита в кислых средах заметно сужается, как это схематически показано на диаграмме $\lg \Sigma[\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 39а).

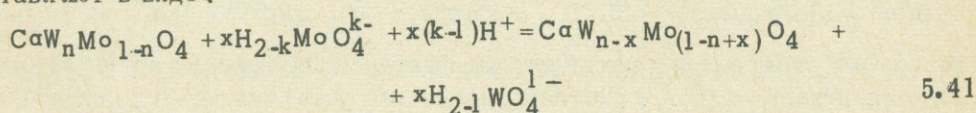
Таким образом, анализ равновесий с участием кремневольфрамовых кислот показывает, что условия кристаллизации шеелита сильно меняются в зависимости от типа вольфрамсодержащего иона в растворе и часто существенно отличаются от условий, которые получены согласно реакциям с участием простых вольфраматов. Остается только пожалеть о совершенно недостаточной изученности этой группы соединений.

Физико-химические условия кристаллизации молибденсодержащих шеелитов и повеллита

Присутствие молибдена в шеелитах обязано изоморфизму в ряду шеелит-повеллит. Примесь повеллитовой (CaMoO_4) составляющей в природных шеелитах достигает 5–10 и даже 40 мольных процентов, но обычно не более 1–3%. Значительно реже встречается гипогенный повеллит. Известны также находки повеллита с высоким содержанием шеелитовой составляющей. Свободный изоморфизм в рассматриваемом ряду дает основание считать, что свойства этой системы в какой-то степени близки к свойствам идеального раствора. Это допущение более оправдано для смесей с низким содержанием одного из компонентов твердого раствора, когда поведение системы приближается к поведению идеального раствора, даже если система в целом по свойствам далека от идеальной (Гаррелс, Крайст, 1968). Поскольку мы не располагаем экспериментальными термодинамическими константами для промежуточных членов ряда шеелит-повеллит, то воспользуемся закономерностями, выведенными для идеальных растворов, полагая, что мы получим правильную, хотя может быть и приблизительную картину. Ограничимся случаем низкой концентрации вольфрама и молибдена, когда кристаллизация минерала происходит из растворов, содержащих неполимеризованные соединения.

Система с инертным кальцием

При инертном кальции и вполне подвижном поведении вольфрама и молибдена реакции изменения состава минералов ряда шеелит-повеллит представляют в виде:



$$\Delta G_{5.41} = \Delta G_{CaW_{n-x}Mo_{1-n+x}O_4} + x\Delta G_{H_{2-1}WO_4^{1-}} - \Delta G_{CaW_nMo_{1-n}O_4} - x\Delta G_{H_{2-k}MoO_4^{k-}} - x(k-1)\Delta G_{H^+}, \text{ где}$$

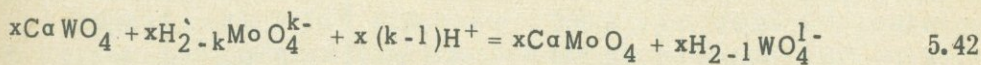
$$\Delta G_{CaW_nMo_{1-n}O_4} = n\Delta G_{CaWO_4} + nRT \ln n + (1-n)\Delta G_{CaMoO_4} + (1-n)RT \ln (1-n)$$

$$\Delta G_{CaW_{n-x}Mo_{1-n+x}O_4} = (n-x)\Delta G_{CaWO_4} + (n-x)RT \ln (n-x) + (1-n+x)\Delta G_{CaMoO_4} + (1-n+x)RT \ln (1-n+x)$$

Используя эти выражения, получим:

$$\Delta G_{5.41} = (x\Delta G_{H_{2-1}WO_4^{1-}} + x\Delta G_{CaMoO_4} - x\Delta G_{H_{2-k}MoO_4^{k-}} - x\Delta G_{CaWO_4} - x(k-1)\Delta G_{H^+}) + RT[(n-x)\ln(n-x) + (1-n+x)\ln(1-n+x) - (1-n)\ln(1-n) - n \ln n]$$

Сумма, стоящая в первых скобках, представляет собой свободную энергию обменной реакции



без учета энергии смещения.

Логарифм константы равновесия реакции равен:

$$\begin{aligned} \lg K_{5.41} &= x \lg [H_{2-1}WO_4^{1-}] - x \lg [H_{2-k}MoO_4^{k-}] - x(k-1)[H^+] = -\frac{\Delta G_{5.41}}{2,302RT} = \\ &= -\left(\frac{x\Delta G_{5.42}}{2,302RT} + \frac{RT[(n-x)\ln(n-x) + (1-n+x)\ln(1-n+x) - (1-n)\ln(1-n) - n \ln n]}{2,302RT}\right) = \\ &= x \lg K_{5.42} + 0,434[(n-x)\ln(n-x) + (1-n+x)\ln(1-n+x) - (1-n)\ln(1-n) - n \ln n], \end{aligned}$$

Равновесные значения концентрации молибдатов и вольфрамов вычисляются по формуле

$$\lg [H_{2-1}WO_4^{1-}] = \lg K_{5.42} + x \lg [H_{2-k}MoO_4^{k-}] - x(k-1)pH + \frac{[(n-x)\ln(n-x) + (1-n+x)\ln(1-n+x) - (1-n)\ln(1-n) - n \ln n]}{2,302x}$$

Числовые величины последнего слагаемого, вычисленные при 15 значениях n и при $x = 10^{-6}$ на электронно-вычислительной машине "Мир", представлены в таблице 8.

Как следует из приведенного уравнения, состав минералов ряда шеелит-повеллит при одинаковой степени диссоциации молибденовой и вольфрамовой кислот определяется соотношением концентраций или, точнее, химических активностей последних в растворе, и не зависит от pH. Поскольку

Приращение величин свободной энергии

$$\Delta G^{CM} = RT [(n+x) \ln(n+x) + (1-n-x) \ln(1-n-x) - n \ln n - (1-n) \ln(1-n)]$$

и константы равновесия $\lg K_{CM} = \frac{\Delta G_p^{CM}}{2,302 RT}$ реакции изменения состава

минерала ряда шеелит-повеллит $CaW_nMo_{(1-n)}O_4$ на величинах $x = 10^{-6}$

n	$\lg K_{CM}$	$\Delta G^{CM} \cdot 10^6$			
		298°K	473°K	573°K	673°K
10 ⁻⁴	4,00	5,457	8,661	10,485	12,315
10 ⁻³	3,00	4,090	6,492	7,863	9,236
10 ⁻²	2,00	2,721	4,319	5,232	6,145
0,1	0,95	1,301	2,065	2,502	2,938
0,2	0,60	0,821	1,303	1,578	1,854
0,3	0,37	0,502	0,796	0,965	1,133
0,4	0,18	0,240	0,381	0,462	0,542
0,5	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,6	0,18	-0,240	-0,381	-0,462	-0,542
0,7	0,37	-0,502	-0,796	-0,965	-1,133
0,8	0,60	-0,821	-1,303	-1,578	-1,854
0,9	0,95	-1,301	-2,065	-2,502	-2,938
0,99	2,00	-2,721	-4,319	-5,232	-6,145
0,999	3,00	-4,090	-6,492	-7,863	-9,236
0,9999	4,00	-5,457	-8,661	-10,485	-12,315

константы диссоциации этих кислот близки, ограничимся рассмотрением указанных равновесий последовательно при условиях $k = l = 0$, $k = l = 1$ и $k = l = 2$. Первое из этих условий соответствует реакциям с недиссоциированными H_2WO_4 и H_2MoO_4 , которые протекают в кислых средах; второе — реакциям с HMoO_4^- и HWO_4^- и третье — реакциям с ионами WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} , преобладающими в щелочных, а при низких температурах в близнеитральных средах. Результаты вычислений условий равновесия реакции (5.41) при разных значениях k и l показаны на диаграммах $\lg [\text{H}_{2-k}\text{MoO}_4^{k-}] - \lg [\text{H}_{2-l}\text{WO}_4^{l-}]$ (рис. 40). Из этих диаграмм следует, что для образования шеелитов со значительным содержанием молибдена необходимы растворы, в которых концентрация молибдена на несколько порядков выше, чем концентрация вольфрама. С повышением температуры различие в величинах концентрации вольфрама и молибдена, при которых образуется минерал определенного состава, уменьшается. Так, для кристаллизации $\text{CaW}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_4$ разность $\lg [\text{H}_2\text{MoO}_4] - \lg [\text{H}_2\text{WO}_4]$ при 298°K составляет 12, при 473°K около 8, при 573°K около 6. Изменение кислотности среды слабо влияет на равновесия. Как показывают расчеты с MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} , увеличение щелочности приводит к некоторому уменьшению содержания молибдена в минерале, которое компенсируется увеличением его концентрации в 5–10 раз.

Судя по положению линий постоянного состава, для образования шеелита с содержанием 10; 1 и 0,1% повеллитовой составляющей превышение концентрации молибдена над концентрацией вольфрама должно быть соответственно в ~ 10 , 100 и 1000 раз меньше, чем для образования минерала с равным содержанием шеелитовой и повеллитовой молекул. Однако и в этом случае, чтобы образовался шеелит с заметной примесью CaMoO_4 , концентрация молибдена должна быть значительно выше концентрации вольфрама, особенно при низких температурах. Указанные особенности хорошо объясняют сравнительную редкость молибденсодержащих шеелитов.

Непосредственные наблюдения зависимости состава минералов в ряду шеелит-повеллит от состава раствора имеются в работах А.Ф. Бориной и М.И. Равич (1964, 1965), изучавших кристаллизацию молибдатов и вольфраматов кальция в равновесии с концентрированным (79%-ным) водным раствором хлоридов калия и натрия при 520°C и 63,5%-ным водным раствором хлорида лития при 320°C . Полученная ими кривая распределения вещества между раствором и жидкой фазой показана на диаграмме (рис. 41). Эта кривая свидетельствует о том, что "за исключением небольшой области, наиболее богатой молибдатом, кристаллизующиеся из жидкого раствора твердые фазы, по сравнению с соответствующей жидкой фазой, обогащены вольфраматом кальция" (А.Ф. Борина и М.И. Равич, 1965). Отход от состояния равновесия как в случае кристаллизации из жидкого раствора, так и при избытке твердой фазы приводит к еще большему обогащению твердой фазы вольфраматом, а жидкой — молибдатом кальция.

Результаты этих экспериментов, пересчитанные на молярные соотношения, показаны на диаграмме $\lg [\text{H}_{2-k}\text{MoO}_4^{k-}] - \lg [\text{H}_{2-l}\text{WO}_4^{l-}]$ (рис. 40г). На этой диаграмме видно, что зависимость состава минералов (в пределах $n = 0,03 - 0,95$) от состава раствора достаточно хорошо согласуется с полученной путем вычислений при допущении идеальности твердого раствора.

Однако соотношение концентрации вольфрама и молибдена при этом существенно отличается от того, которое было получено путем расчетов. Образование средних членов ряда шеелит-повеллит по этим данным происходит, когда концентрация вольфрама всего в 5 раз меньше концентрации молибдена. Причина такой значительной разницы может быть связана с тем, что при высоких общих концентрациях, которые имели место в опытах, для образования молибденсодержащих шеелитов требуются иные соотношения валовых концентраций вольфрама и молибдена. Низкие значения константы равновесия обменной реакции (5.42) были получены также И.Л. Ходаковским и И.В. Мишиным (1958), вычисления которых базировались на данных по величинам произведений растворимости вольфрамата и молибдата кальция при низких температурах.

Моновариантные линии, соответствующие реакции (5.42) (или реакции 5.41 при $n = 0,5$), нанесенные по их данным, показаны на тех же диаграммах $\lg [H_2 - k Mo O_4^{k-}] - \lg [H_2 - l WO_4^{l-}]$ (рис. 40).

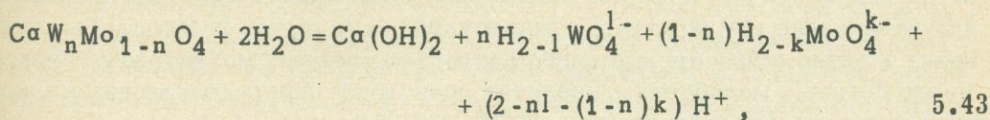
Поскольку, судя по данным указанных авторов, возникновение средних членов изоморфного ряда шеелит-повеллит происходит при весьма близких величинах концентраций вольфрама и молибдена, для объяснения резкого преобладания шеелитовой составляющей в природных минералах требуется допустить либо постоянное и значительное преобладание вольфрама над молибденом в растворах, либо, как делают И.Л. Ходаковский и И.В. Мишин, предположить широкое развитие иных комплексов молибдена, в частности окситиомолибдатов или иных соединений типа $[Mo^{x+}(HS^-)_n]^{(x-n)+}$ и $[Mo^{x+}(S^{2-})_n]^{(x-2n)+}$.

Материалы, помещенные в предыдущей главе, показали, что тиомолибдаты и окситиомолибдаты образуются при высоких концентрациях серы, настолько высоких, что большая часть молибденита кристаллизуется из растворов, содержащих оксимолибдаты. Поэтому маловероятно появление тиокомплексов в растворах, формирующих месторождения с широким развитием молибденсодержащих шеелитов, для которых сульфиды, как правило, не характерны. Однако увеличение концентрации серы (поскольку оно вызывает отложение молибденита) способствует уменьшению отношения между концентрацией молибдена и вольфрама, и это в некоторых случаях могло бы служить объяснением развития бедных молибденом шеелитов, если даже ориентироваться на данные расчетов И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина (1968). Но учитывая, что материалы, помещенные в предыдущей главе, свидетельствуют о преимущественном развитии в гидротермальных растворах именно молибденовой кислоты и незначительной роли более сложных комплексов, представляется, что вычисления упомянутых авторов дают слишком малую разницу в величинах концентраций молибдена и вольфрама, недостаточную для того, чтобы объяснить редкость молибденсодержащих шеелитов в природе. Однако используемые в настоящей работе термодинамические данные также не удовлетворительны, они дают, по-видимому, слишком большие различия указанных величин. Причины такого несоответствия в результатах расчетов лежат в низкой точности определения термодинамических параметров.

Уменьшение концентрации вольфрама и молибдена в растворах приводит к разложению минералов изоморфного ряда шеелит-повеллит. При повышенных концентрациях фтора и углекислоты и инертном кальции образуются соответственно флюорит или кальцит. При низких концентрациях лету-

чих в природных условиях возникают силикаты и алюмосиликаты кальция. Не располагая термодинамическими данными по этим минералам, остановимся на равновесии с гидроксидом кальция, хотя это соединение в природе не встречается и может рассматриваться как метастабильное. Равновесия с участием стабильных ассоциаций должны иметь место при более высокой активности вольфрама и молибдена. Таким образом, реакция с образованием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ определяет нижний предел устойчивости шеелита и повеллита при самых неблагоприятных условиях кристаллизации силикатов и алюмосиликатов.

Реакции разложения минералов ряда шеелит-повеллит с образованием гидроксидов кальция имеют вид:

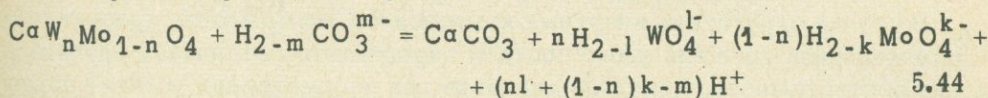


где l и k зависят от степени диссоциации кислот,

$$\Delta G_{\text{CaW}_n\text{Mo}_{1-n}\text{O}_4} = n \Delta G_{\text{CaWO}_4} + (1-n) \Delta G_{\text{CaMoO}_4} + RT(n \ln n + (1-n) \ln (1-n)).$$

Условия равновесия этой реакции, определяющей максимальную устойчивость вольфраматов и молибдатов кальция, показаны на диаграммах $\lg [\text{H}_{2-1}\text{WO}_4^{1-}] - \lg [\text{H}_{2-k}\text{MoO}_4^{k-}]$ (рис. 40). Поле гидроксидов кальция занимает область низких значений концентрации вольфрама и молибдена. В пределах развития недиссоциированных кислот ($l = k = 0$) рассматриваемое равновесие не зависит от кислотности и целиком определяется концентрациями вольфрама и молибдена, ниже определенного значения которых минералы ряда шеелит-повеллит не устойчивы. В области преобладания ионов вольфрамовой и молибденовой кислот ($l = 1; 2; k = 1; 2$) положение равновесия зависит от кислотности: чем выше щелочность, тем большие концентрации вольфрама и молибдена необходимы для образования вольфрамата и молибдата кальция. Поле гидроксидов кальция вытянуто в направлении оси $\lg [\text{H}_{2-k}\text{MoO}_4^{k-}]$, и поэтому область существования повеллита оказывается редуцированной, особенно при высокой температуре, где для образования повеллита и богатых повеллитовой составляющей шеелитов необходимы высокие концентрации молибдена. Судя по этим диаграммам, для образования богатых молибденом шеелитов и повеллита при температуре около 300°C концентрации молибдена должны достигать 10^{-5} моль/кг H_2O . Поле шеелитов с содержанием повеллитовой составляющей менее 0,1% достаточно широко и при 400°C .

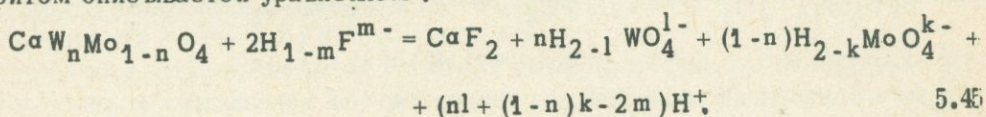
В условиях повышенной концентрации углекислоты кристаллизация минералов ряда шеелит-повеллит ограничивается появлением кальцита. Протекающие при этом реакции могут быть описаны уравнением:



где значения k , l и m зависят от степени диссоциации соответствующих кислот.

Поле кальцита, как и поле гидроксидов кальция, на диаграммах

$\lg [H_{2-1}WO_4^{1-}] - \lg [H_{2-k}MoO_4^{k-}]$ (рис. 42) располагается в области низких концентраций вольфрама и молибдена и несколько удлинено вдоль оси концентраций молибдена. Размеры поля вольфрамата и молибдата кальция зависят от концентрации углекислоты и в области преобладания диссоциированных кислот — от величины pH среды. Влияние углекислоты на разложение минералов ряда шеелит-повеллит хорошо прослеживается на диаграммах $\lg [H_{2-m}CO_3^{m-}] - \lg [H_{2-1}WO_4^{1-}]$ (рис. 42, внизу), где видно, что с повышением концентрации вольфрама при $\lg [H_{2-k}MoO_4^{k-}] = \text{const}$ поле карбоната уменьшается. Увеличение кислотности среды сокращает поле устойчивости вольфрамата и молибдата кальция, но поскольку устойчивость повеллита значительно меньше, то увеличение кислотности, также как увеличение температуры и возрастание активности углекислоты, приводит к разложению прежде всего разностей богатых молибденом. Разложение богатых молибденом шеелитов происходит при довольно низкой концентрации углекислоты порядка $10^{-4} - 10^{-6}$ моль/кг H_2O . Устойчивость минералов шеелит-повеллитового ряда в равновесии с флюоритом описывается уравнением:

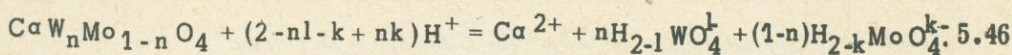


Поле флюорита на диаграммах $\lg [H_{2-1}WO_4^{1-}] - \lg [H_{2-k}MoO_4^{k-}]$ (рис. 43) расположено в области низких значений концентраций вольфрама и молибдена. С увеличением концентрации фтора и с возрастанием температуры поля шеелита и повеллита резко сокращаются. Повышение кислотности влияет на сокращение полей этих минералов в значительно меньшей степени, чем в равновесии с кальцитом. Влияние концентрации фтористоводородной кислоты хорошо видно на диаграммах $\lg [H_{1-m}F^{m-}] - \lg [H_{2-1}WO_4^{1-}]$ (рис. 43), из которых следует, что разложение повеллита и богатых молибденом шеелитов происходит при концентрации $H_{1-m}F^{m-}$ порядка $10^{-6} - 10^{-9}$ моль/кг H_2O . Весьма низкие давления летучих, необходимые для разложения этих минеральных видов, объясняют редкость их появления в природе. Следует подчеркнуть, что состав минералов изоморфного ряда шеелит-повеллит при инертном кальции не зависит от концентрации углекислоты, фтора или кислотности, а целиком определяется соотношением концентраций вольфрама и молибдена. Концентрации угольной и фтористоводородной кислот, а также величина pH определяют только условия распада этих минералов с образованием флюорита, кальцита или гидроксида кальция.

Система без инертных компонентов

В случае отсутствия инертных компонентов возможность кристаллизации минерала того или иного состава определяется величиной произведения растворимости. Как было показано при рассмотрении условий образования шеелита, максимальные размеры полей вольфрамата и молибдата кальция наблюдаются в равновесии с ионом Ca^{2+} , без учета существования в растворе его менее диссоциированных форм. Растворение минерала

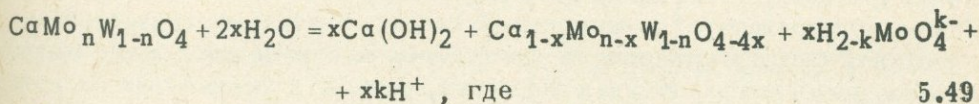
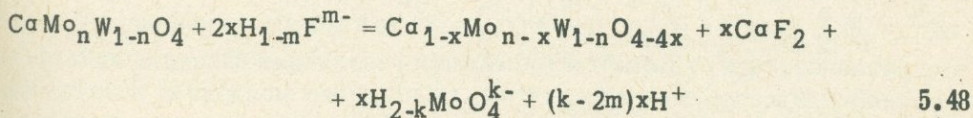
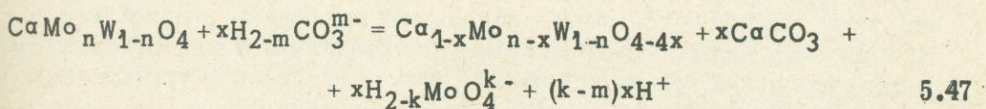
изоморфного ряда шеелит-повеллит с образованием этого иона выразится уравнением:



Условия равновесия указанной реакции иллюстрируются диаграммами $\lg [\text{H}_{2-1}\text{WO}_4^l] - \lg [\text{H}_{2-k}\text{MoO}_4^{k-}]$ (рис. 43б, в), на которых показаны границы устойчивости повеллита и шеелита при разных концентрациях кальция. Как видно из диаграмм, для отложения молибденсодержащих шеелитов необходимы довольно высокие концентрации кальция, особенно высокие в средах с повышенной кислотностью, в области развития недиссоциированных молибденовой и вольфрамовой кислот. Если полагаться на расчеты, положенные в основу этих диаграмм, то ожидать появления повеллита или богатого молибденом шеелита при вполне подвижном кальции представляется маловероятным. Введение величин коэффициентов активности ионов; учет менее диссоциированных растворимых форм кальция, как это было показано для чистого шеелита, приведет к еще большему сокращению областей устойчивости молибденсодержащих его разновидностей. Расчеты с использованием данных И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина (1968) при температурах до 200°C указывают на довольно широкие возможности для кристаллизации богатых молибденом шеелитов и повеллита, близкие таковым чистого шеелита.

Система с инертным кальцием и вольфрамом

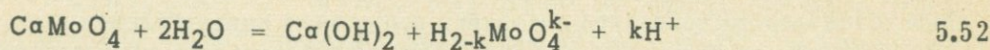
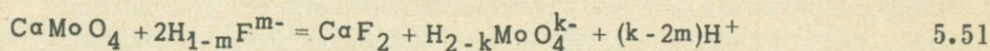
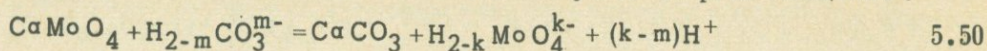
Значительно бóльшая устойчивость шеелита по сравнению с устойчивостью повеллита позволяет в некоторых случаях предполагать принципиальную разницу в поведении вольфрама и молибдена. Вольфрам, фиксирующийся в шеелите, может рассматриваться наряду с кальцием как инертный компонент, а молибден, концентрация которого в растворе относительно велика, продолжает оставаться фактором равновесия, т.е. является вполне подвижным компонентом. Протекающие при этом реакции, которыми определяется состав шеелита в равновесии с кальцитом, флюоритом и гидроокисью кальция, имеют вид:



$$\Delta G_{\text{CaMo}_n\text{W}_{1-n}\text{O}_4} = n\Delta G_{\text{CaMoO}_4} + nRT\ln n + (1-n)\Delta G_{\text{CaWO}_4} + (1-n)RT\ln(1-n);$$

$$\Delta G_{\text{CaMo}_n\text{W}_{1-n}\text{O}_4} = (n-x)\Delta G_{\text{CaMoO}_4} + (n-x)RT\ln(n-x) + (1-n)\Delta G_{\text{CaWO}_4} + (1-n)RT\ln(1-n).$$

Свободная энергия этих реакций складывается из величины свободной энергии реакций разложения x молей повеллита без учета энергии смещения:



и выражения $RT[(n-x)\ln(n-x) - n\ln n]$, отражающего изменение энергии смещения.

Например, для реакции (5.47) изменение свободной энергии составит:

$$\Delta G_{5.47} = x\Delta G_{5.50} + RT[(n-x)\ln(n-x) - n\ln n].$$

Константы равновесия этой реакции:

$$\lg K_{5.47} = x \lg K_{5.50} + \frac{[(n-x)\ln(n-x) - n\ln n]}{2.302}.$$

Числовые величины выражения $[(n-x)\ln(n-x) - n\ln n]$, вычисленные при $n = 10^{-3}$, 10^{-2} , 0,1 и 0,2 при $x = 10^{-4}$ и $n = 0$ при $x = 10^{-5}$, помещены в таблице 9. Составы со значениями $n > 0,33$ следует, по-видимому, рассматривать как метастабильные (Коренбаум, 1967).

Равновесные значения параметров этих реакций представлены на диаграммах $\lg[\text{H}_{2-m}\text{CO}_3^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 44) и $\lg[\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 45). На этих диаграммах показаны линии постоянного состава шеелита, указывающие величину максимального содержания повеллитовой составляющей в шеелите, находящемся в равновесии с кальцитом (рис. 44) или флюоритом (рис. 45). Поле устойчивости чистого повеллита, в пределах которого существуют все члены изоморфного ряда молибденит-шеелит в зависимости от соотношения кальция и вольфрама в породе, ограничено при концентрации молибдена 10^{-6} для температур 25 и 200°C и 10^{-4} моль/кг H_2O для 300°C . На этих же диаграммах условно показана линия, ограничивающая поле существования чистого шеелита при концентрации вольфрама 10^{-6} , хотя эта линия, строго говоря, относится к рассмотренной ранее системе с инертным кальцием при вполне подвижных вольфраме и молибдене.

Из диаграмм видно, что кристаллизация повеллита в рассматриваемых условиях возможна только при весьма низкой активности углекислоты (порядка $10^{-6} - 10^{-10}$ моль/кг H_2O) и фтористоводородной кислоты (около $10^{-7} - 10^{-9}$ моль/кг H_2O). При более высокой концентрации кислот повеллит разлагается, и становится возможной ассоциация кальцита либо флюорита с молибденсодержащим шеелитом. Содержание молибдена в шеелитах в этих условиях, в отличие от рассмотренной ранее системы с инертным кальцием, контролируется концентрацией кислот. Увеличение концентрации угольной кислоты примерно на три порядка по отношению к концентрации, необходимой для разложения повеллита, приводит к уменьшению содержания повеллитовой составляющей до 0,1%. Для достижения аналогичного эффекта концентрация фтористоводородной кислоты должна увеличиться примерно в 1,5 раза. Температура слабо влияет на рассматриваемые равновесия, во всяком случае менее, чем концентрация самого молибдена в растворе, увеличение которой на порядок увеличивает поле существования повел-

Таблица 9

Приращение величин свободной энергии $\Delta G_p^{CM} = RT[(n-x)\ln(n-x) - n\ln n]$,
 константы равновесия $\Delta \lg K_{CM} = \frac{\Delta G_p^{CM}}{2,302 RT}$ и стандартного окислительного
 потенциала $E_{CM}^{\circ} = \frac{\Delta G_p^{CM}}{23,06 \cdot x \cdot 2}$ за счет эффекта смещения в реакциях изме-
 нения состава минералов

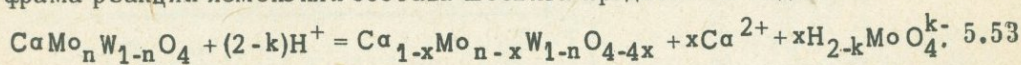
n	x	(n-x)ln(n-x)-nln·n	$\Delta \lg K_{CM}$	298°K		473°K		573°K		673°K	
				$\Delta G_p^{CM} \cdot 10^4$	ΔE_{CM}°	$\Delta G_p^{CM} \cdot 10^4$	ΔE_{CM}°	$\Delta G_p^{CM} \cdot 10^4$	ΔE_{CM}°	$\Delta G_p^{CM} \cdot 10^4$	ΔE_{CM}°
0	10 ⁻⁵	11,5129 · 10 ⁻⁵	5,0	0,682	0,148	1,082	0,234	1,311	0,284	1,540	0,334
0	10 ⁻⁴	9,2103 · 10 ⁻⁴	4,0	5,454	0,118	8,657	0,188	10,487	0,227	12,318	0,267
10 ⁻³	10 ⁻⁴	5,96 · 10 ⁻⁴	2,58	3,530	0,076	5,602	0,121	6,786	0,147	7,971	0,173
10 ⁻²	10 ⁻⁴	3,6 · 10 ⁻⁴	1,56	2,131	0,046	3,384	0,073	4,089	0,089	4,819	0,104
0,1	10 ⁻⁴	1,3 · 10 ⁻⁴	0,56	0,770	0,017	1,222	0,027	1,480	0,032	1,739	0,038
0,2	10 ⁻⁴	0,6 · 10 ⁻⁴	0,26	0,355	0,008	0,564	0,012	0,683	0,015	0,802	0,017
0,4	10 ⁻⁴	-0,1 · 10 ⁻⁴	-0,04	-0,060	-0,001	-0,094	-0,002	-0,114	-0,002	-0,134	-0,003
0,6	10 ⁻⁴	-0,5 · 10 ⁻⁴	-0,22	-0,296	-0,006	-0,47	-0,010	-0,570	-0,012	-0,670	-0,014
0,8	10 ⁻⁴	-0,7 · 10 ⁻⁴	-0,30	-0,414	-0,009	-0,658	-0,014	-0,797	-0,017	-0,936	-0,020
1,0	10 ⁻⁴	-10 ⁻⁴	-0,43	-0,592	-0,013	-0,94	-0,020	-1,139	-0,025	-1,337	-0,029

лита и молибденсодержащих шеелитов на единицу величины $\lg[\text{H}_{2-n}\text{CO}_3^m]$ в ассоциации с кальцитом и на $1/2 \lg[\text{H}_{1-n}\text{F}^m]$ в ассоциации с флюоритом.

Для образования богатых молибденом шеелитов наиболее благоприятны кислые и слабокислые среды. С повышением кислотности при низких концентрациях летучих, они разлагаются с образованием гидроксидов кальция согласно реакции (5.49). С увеличением температуры это равновесие быстро смещается в сторону кислых сред, ограничивая устойчивость повеллита значениями $\text{pH} \sim 7$ при 25°C и $\text{pH} \sim 4,5$ при 200°C . При 300°C повеллит устойчив только в случае концентрации молибдена 10^{-4} и $\text{pH} < 4,0$. Для кристаллизации повеллита при температурах более 300°C необходимы нереально высокие концентрации молибдена. Таким образом, образование шеелитов с заметным содержанием молибдена в рассматриваемом случае ограничивается сравнительно кислыми средами, условиями низкой концентрации угольной и фтористоводородной кислот, а также сравнительно невысокой температурой (до 300°C).

Система с инертным вольфрамом

При вполне подвижном поведении кальция и инертном поведении вольфрама реакция изменения состава шеелита предстает в виде:



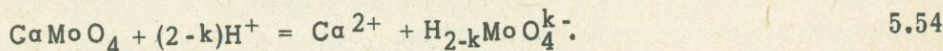
С помощью этой реакции может быть рассмотрено изменение состава шеелита под воздействием растворов с различной концентрацией кальция и молибдена. Логарифм константы равновесия этой реакции равен:

$$\begin{aligned} \lg K_{5.53} &= x \lg [\text{Ca}^{2+}] + x \lg [\text{H}_2\text{MoO}_4] - 2x \lg [\text{H}^+] = - \frac{\Delta G_{5.54}}{2.302 RT} = \\ &= - \left(\frac{x \Delta G_{5.54}}{2.302 RT} + \frac{RT[(n-x) \ln(n-x) - n \ln n]}{2.302 RT} \right) = x \lg K_{5.54} + \\ &+ \frac{[(n-x) \ln(n-x) - n \ln n]}{2.302} \end{aligned}$$

Равновесные значения концентрации кальция и pH вычисляются по формуле:

$$\lg [\text{Ca}^{2+}] = \lg K_{5.54} - \lg [\text{H}_2\text{MoO}_4] - 2\text{pH} - \frac{[(n-x) \ln(n-x) - n \ln n]}{2.302x}$$

где $\Delta G_{5.54}$ и $\lg K_{5.54}$ относятся к реакции



Числовые величины выражения $[(n-x) \ln(n-x) - n \ln n]$, вычисленные при $n = 10^{-3}, 10^{-2}, 0,1$ и $0,2$ и $x = 10^{-4}$, а также при $n = 0$ и $x = 10^{-5}$, помещены в таблице 9. Область устойчивости чистого повеллита, а также изолинии содержания CaMoO_4 в шеелите показаны на диаграммах $\lg [\text{Ca}^{2+}] - \text{pH}$ (рис. 46). Вычисления проделаны при концентрации молибдена 10^{-6} моль/кг H_2O .

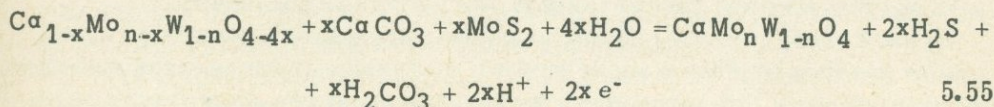
Для сравнения показана линия, ограничивающая устойчивость чистого повеллита при $[H_2MoO_4^{k-}] = 10^{-4}$. Линия разложения $CaWO_4$, показанная при концентрации вольфрама 10^{-6} , нанесена условно, поскольку она относится к системе без инертных компонентов.

Как видно из диаграмм, для кристаллизации чистого повеллита необходимы нереально высокие концентрации кальция, достигающие даже при сравнительно большой концентрации молибдена (10^{-4}) 10 и более молей на 1000 г H_2O . С повышением температуры возможности для кристаллизации $CaMoO_4$ становятся более благоприятными, однако до определенного предела, так как с повышением температуры равновесие реакции (5.49) сдвигается в сторону кислых сред и тем самым ограничивает устойчивость повеллита.

Таким образом, образование молибденсодержащих шеелитов, как и в предыдущих случаях, ограничивается сравнительно невысокой температурой (около $300^\circ C$) и кислыми или нейтральными средами. Но и в этих условиях, согласно расчетам, заметные содержания молибдена в шеелите могут иметь место лишь при концентрации молибдена в растворе не ниже 10^{-4} .

Система с инертным кальцием, вольфрамом и молибденом

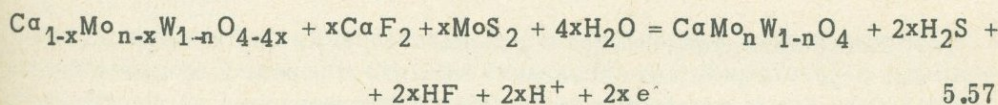
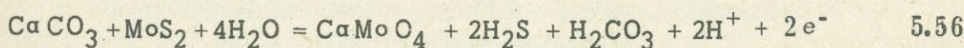
В предыдущих разделах было показано, что в кислых и умеренно кислых средах при низкой концентрации углекислоты и фтора возможно одновременное существование богатых молибденом членов изоморфного ряда повеллит-шеелит, молибденита и кальцита или флюорита. В этих условиях имеет смысл рассмотреть реакции, протекающие между молибденсодержащими шеелитами и молибденитом в присутствии кальцита или флюорита, которыми определяется состав шеелитов в этом парагенезисе. В кислых средах, в области преобладания недиссоциированных сероводородной, угольной и фтористоводородной кислот, реакции описываются уравнениями:



$$Eh_{5.55} = E_{5.55}^{\circ} + \frac{RT}{n_e F} (2lg[H_2S] + lg[H_2CO_3] - 2pH), \quad \text{где}$$

$$E_{5.55}^{\circ} = \frac{x\Delta G_{5.56}}{n_e F} - \frac{RT[(n-x)\ln(n-x) - n\ln n]}{n_e F}, \quad \text{а } \Delta G_{5.56} \text{ обозначает изменение}$$

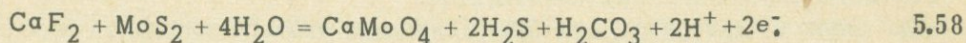
свободной энергии реакции разложения чистого повеллита:



$$Eh_{5.57} = E_{5.57}^{\circ} + \frac{RT}{n_e F} (2lg[H_2S] + 2lg[HF] - 2pH), \quad \text{где}$$

$$E_{5.57}^{\circ} = \frac{x \Delta G_{5.58}}{n_e F} - \frac{RT [(n-x) \ln(n-x) - n \ln n]}{n_e F}, \text{ а } \Delta G_{5.58} \text{ относится}$$

к реакции:



Условия равновесия этих реакций при разных значениях n показаны на диаграммах $Eh - pH$ (рис. 47). Из диаграмм следует, что образованию богатых молибденом шеелитов и повеллита способствуют повышенные значения окислительного потенциала при сравнительно низких концентрациях углекислоты и фтора. Повеллит сохраняет устойчивость и при сравнительно высоких концентрациях серы, хотя повышение концентрации серы, так же как повышение концентрации фтора и углекислоты, уменьшают область его кристаллизации. Это можно видеть из сравнения положения линий разложения чистого повеллита (реакции 5.56 и 5.58), нанесенных на диаграммы при разных значениях концентраций серы, углекислоты и фтора. Поле молибденсодержащих шеелитов расположено ниже линий разложения чистого повеллита. Зависимость состава шеелитов от величины окислительного потенциала выражена на тем резче, чем выше содержание молибденовой составляющей в шеелите. Изменению состава шеелита (n) в пределах от 0,1 до 1,0 соответствует возрастание величины Eh от $\sim 0,02$ вольта при 298°K до $\sim 0,03$ вольта при 573°K , аналогично изменению n в интервале от 0,001 до 0,1 соответствует увеличение Eh от 0,06 до 0,12 вольта. Таким образом, при повышенных температурах область развития молибденсодержащих шеелитов несколько расширяется.

С повышением температуры рассматриваемые равновесия достигаются при более высоких концентрациях летучих, что должно расширить возможности кристаллизации повеллита по отношению к молибдениту. Однако повышенная растворимость повеллита при высоких температурах препятствует, по-видимому, его отложению, поскольку сужаются пределы, в которых молибден можно рассматривать как инертный компонент.

Важной особенностью рассматриваемых равновесий является то, что они не зависят от вида и концентрации растворимых соединений вольфрама и молибдена. Это позволяет считать, что точность вычислений здесь несколько выше, чем в предыдущих случаях. Положение линий равновесия повеллит-молибденит свидетельствует о широких возможностях кристаллизации повеллита. Поэтому почти полное отсутствие повеллита в гипогенных природных образованиях нельзя объяснить широким диапазоном устойчивости молибденита, оно обусловлено высокой растворимостью самого повеллита, который легко переходит в раствор.

Основные выводы о физико-химических условиях кристаллизации шеелита

Условия кристаллизации шеелита в значительной мере зависят от конкретных парагенетических ассоциаций шеелита в породе и от соотношения инертных и вполне подвижных компонентов. Поскольку числовые значения параметров не являются достаточно надежными, ограничимся качественной характеристикой роли тех или иных факторов, определяющих устойчивость шеелита в гидротермальных средах.

Образованию шеелита благоприятствует:

1) В ассоциации с кальцитом: понижение концентрации углекислоты, повышение кислотности, уменьшение температуры.

2) В равновесии с флюоритом: главным образом уменьшение концентрации фтористоводородной кислоты, в меньшей мере понижение температуры и щелочности.

3) При низких концентрациях летучих, в равновесии с гидроокисью кальция: увеличение кислотности среды, понижение температуры.

4) При вполне подвижном поведении кальция: умереннокислые и близонейтральные среды, пониженные температуры, понижение концентраций углекислоты, хлора и других анионов, образующих растворимые соединения с кальцием.

5) Уменьшение общей концентрации (ионной силы) растворов.

Полимеризация соединений вольфрама в растворе несколько уменьшает возможности кристаллизации шеелита при низких температурах, а при повышенных — увеличивает.

Содержание повеллитовой молекулы в шеелите при инертном кальции определяется соотношением концентраций вольфрама и молибдена в растворе. Кристаллизация богатых молибденом шеелитов возможна, когда концентрация молибдена в растворах значительно выше концентрации вольфрама. С увеличением температуры эта разница уменьшается.

Существование богатых молибденом шеелитов и повеллита может иметь место при весьма низких концентрациях угольной и фтористоводородной кислот, невысоких температурах, в средах повышенной кислотности.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОЛЬФРАМИТА

Соотношение ферберитовой и гюбнеритовой молекул в вольфрамитовых большинства месторождений сильно колеблется. Это является следствием зависимости его от целого ряда различных факторов, определяющих также условия существования вольфрамитов в целом.

В одних случаях состав вольфрамитов зависит от соотношения между марганцем и железом в породе и тогда марганец и железо, по-видимому, следует рассматривать как инертные компоненты. В других случаях состав вольфрамитов является функцией состава раствора, и здесь марганец и железо, концентрации которых выступают как факторы равновесия, являются вполне подвижными компонентами. Системы первого типа, очевидно, чаще отвечают условиям метасоматического развития вольфрамитовой минерализации, системы второго типа больше соответствуют условиям, существующим при выполнении трещин. Большой интерес представляет вариант инертного поведения железа при вполне подвижном поведении марганца, который осуществляется как в жильных телах, так и в метасоматических рудах.

Вольфрам в большинстве случаев рассматривается как вполне подвижный компонент системы. Однако некоторые явления, например замещение вольфрамитов шеелитом, изменение состава вольфрамитов в гипогенных условиях могут быть разобраны только при допущении инертного поведения вольфрама.

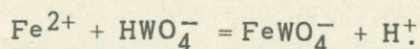
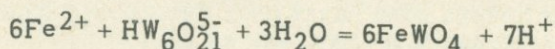
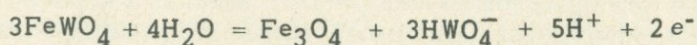
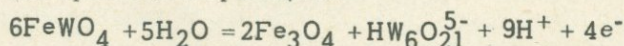
Минералы группы ферберит-гюбнерит часто кристаллизуются в ассоциа-

дии с сульфидами, фторидами и карбонатами. Это дает основание считать, что равновесия с участием этих минералов в значительной мере определяются химической активностью сероводородной, угольной и фтористоводородной кислот.

Различный набор инертных компонентов, а также большая роль летучих, которые в ряде случаев наряду с температурой, кислотностью и окислительным потенциалом среды, определяют пределы существования вольфрамитов; все это создает достаточно сложную картину кристаллизации вольфрамитов.

Недостаток термодинамических данных не позволяет рассмотреть с необходимой точностью все заслуживающие внимания варианты. В ряде случаев мы вынуждены ограничиться качественными построениями. Термодинамические свойства минералов изоморфного ряда ферберит-гюбнерит специально ни кем не изучались, поэтому, как и для минералов ряда шеелит-повеллит, будем исходить из предположения близости свойств этой изоморфной смеси свойствам идеального раствора. Учитывая довольно свободный изоморфизм в рассматриваемом ряду, можно полагать, что это допущение будет не слишком далеким от истины. Аналогичное допущение сделано для карбонатов ряда сидерит-родохрозит.

В этом разделе не будут рассмотрены равновесия с участием полимеризованных форм. Опустить эту часть работы позволяют, во-первых, приведенные выше данные, свидетельствующие о малой вероятности существования поливольфрамитов при повышенных температурах; во-вторых, выводы, полученные при изучении условий кристаллизации молибденита и шеелита, о сравнительно небольшом влиянии полимеризации на эти условия. Для равновесий с участием вольфрамита данный вывод подтверждается при сравнении уравнений простейших реакций:



Из уравнений вытекает, что реакции образования ферберита с участием полимеризованного иона $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ и иона HWO_4^- почти в одинаковой степени зависят от величин кислотности, окислительного потенциала и концентрации железа. Следствием этого, как было показано при изучении равновесий с шеелитом и молибденитом, является сходство условий кристаллизации вольфрамитов в равновесии с обеими растворимыми формами.

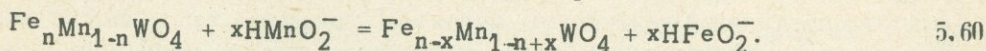
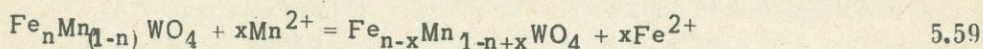
Переидем далее к рассмотрению отдельных равновесий с участием вольфрамитов и непolyмеризованных растворимых соединений.

Система с инертным вольфрамом при вполне подвижном поведении марганца и железа

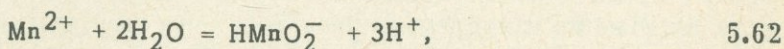
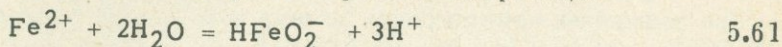
Состав вольфрамитов в рассматриваемой системе определяется реакциями с участием растворенных форм марганца и железа. В сложных многокомпонентных гидротермальных растворах есть все основания ожидать, что, кроме катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} и анионов HFeO_2^- и HMnO_2^- , термодина-

мические константы которых известны, имеется целый ряд других соединений марганца и железа, содержащих гидроксил, либо анионы хлора, фтора и т.д., учесть влияние которых пока можно только качественно.

Чтобы составить представление о факторах, влияющих на равновесия, и о некоторых количественных соотношениях, обратимся к реакциям с участием перечисленных выше ионов с известными параметрами. Уравнения реакций, определяющих состав вольфрамитов, в этих случаях будут иметь вид:



Однако, как показали вычисления условий равновесия реакций



анионные формы железа и марганца устойчивы в средах повышенной щелочности, где вольфрамиты, как будет показано ниже, гидрализуются с образованием окиси железа. Поэтому в дальнейшем равновесия с участием указанных анионных форм почти не рассматриваются.

Изменение свободной энергии реакции (5.59)

$$\Delta G_{5.59} = \Delta G_{Wt_{n-x}} + \Delta G_{\text{Fe}^{2+}} - \Delta G_{Wt_n} - \Delta G_{\text{Mn}^{2+}}, \text{ где}$$

$$\Delta G_{Wt_n} = n \Delta G_{Wt_1} + (1-n) \Delta G_{Wt_0} + RT [n \ln n + (1-n) \ln(1-n)]$$

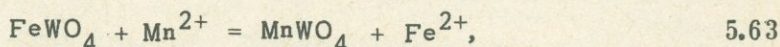
$$\Delta G_{Wt_{n-x}} = (n-x) \Delta G_{Wt_1} + (1-n+x) \Delta G_{Wt_0} + RT [(n-x) \ln(n-x) + (1-n+x) \ln(1-n+x)],$$

(Wt_n – вольфрамит с содержанием n мольных долей ферберитовой составляющей; Wt_1 – ферберит, Wt_0 – гюбнерит).

Подставляя эти выражения свободной энергии минералов, получим:

$$\Delta G_{5.59} = x \Delta G_{5.63} + RT [(n-x) \ln(n-x) + (1-n+x) \ln(1-n+x) - (1-n) \ln(1-n) - n \ln n],$$

в котором первое слагаемое представляет собой свободную энергию x молей реакции:



а второе слагаемое характеризует изменение свободной энергии за счет смешения. Числовые значения второго слагаемого при содержании марганцовистой составляющей (n) 10^{-4} ; 10^{-3} ; 10^{-2} ; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 0,99; 0,999; 0,9999 и $x = 10^{-6}$ приводятся в таблице 8.

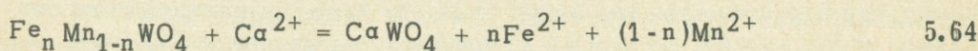
Условия равновесия рассматриваемой реакции (5.59) изображены на диаграммах $\lg [\text{Fe}^{2+}] - \lg [\text{Mn}^{2+}]$ (рис. 48), где при соответствующих n показаны линии постоянного состава вольфрамитов.

Из диаграмм следует, что поле железистых вольфрамитов заметно шире, чем поле марганцовистых разностей. Для кристаллизации вольфрамитов с близким к единице отношением гюбнеритовой и ферберитовой молекул, кон-

центрация марганца, согласно расчетам, должна быть на несколько порядков выше концентрации железа. При понижении температуры эта разница увеличивается, создавая более благоприятные условия для кристаллизации ферберита.

Рассматриваемые соотношения общих концентраций марганца и железа в растворе, необходимые для образования вольфрамита определенного состава, могут существенно измениться в тех случаях, когда в растворах образуются иные, более сложные по составу и, что весьма вероятно, не одинаковые для марганца и железа соединения. Поскольку условия существования этих соединений неизвестны, остается допустить, как наиболее вероятное, что и в равновесии с более сложными комплексами область устойчивости ферберитов будет шире, чем гюбнеритов.

При понижении концентрации железа вольфрамит распадается. В зависимости от ряда дополнительных условий этот процесс идет разными путями. Если разложение вольфрамита происходит при инертном поведении вольфрама, то кальций, предстает как вполне подвижный компонент и реакция с его участием схематически предстает в виде:

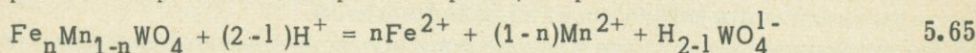


$$\Delta G = n\Delta G_{\text{Fe}^{2+}} + (1-n)\Delta G_{\text{Mn}^{2+}} + \Delta G_{\text{H}_{2-1}\text{WO}_4^1} - n\Delta G_{\text{Wt}_1} - (1-n)\Delta G_{\text{Wt}_0} - \Delta G_{\text{Ca}^{2+}}$$

Поскольку условия равновесия этой реакции определяются соотношением концентраций растворимых соединений железа, марганца и кальция, о конкретных формах существования которых в растворе данных не достаточно, то ограничимся качественными построениями (рис. 49), из которых следует, что при постоянной концентрации кальция понижение концентраций марганца и железа приводит к разложению вольфрамита и замещению его шеелитом. Такое замещение становится возможным, когда концентрация кальция достаточно велика для того, чтобы было достигнуто произведение растворимости шеелита. В противном случае имеет место растворение вольфрамита с переходом вольфрама, железа и марганца в раствор. Поведение всех трех элементов, поскольку их концентрации в растворе становятся факторами равновесия реакции, в этом случае следует рассматривать как вполне подвижное. Растворение вольфрамита при прочих равных условиях происходит при меньших концентрациях железа и марганца, чем замещение его шеелитом.

Система без инертных компонентов (при вполне подвижном поведении вольфрама, марганца и железа)

При вполне подвижном поведении вольфрама, железа и марганца появление или растворение вольфрамита определяется его произведением растворимости. Протекающие при этом реакции предстают в виде:



$$\Delta G = n\Delta G_{\text{Fe}^{2+}} + (1-n)\Delta G_{\text{Mn}^{2+}} + \Delta G_{\text{H}_{2-1}\text{WO}_4^1} - n\Delta G_{\text{Wt}_1} - (1-n)\Delta G_{\text{Wt}_0}$$

$$-(2-1)\Delta G_{H^+} - RT [n \ln n - (1-n)\ln(1-n)].$$

Линии, соответствующие условиям равновесия этой концентрации при разных значениях pH и концентрациях вольфрама 10^{-6} и 10^{-4} моль/кг H_2O , показаны на диаграммах $\lg [Fe^{2+}] - \lg [Mn^{2+}]$ (рис. 48). Из диаграмм следует, что понижение концентраций железа и марганца способствует растворению вольфрамитов. Однако полное разложение вольфрамитов возможно только при достаточно низкой концентрации как марганца, так и железа. Этот случай иллюстрируется также совмещенными диаграммами $\lg m_{Fe} -$

$-pH$ и $\lg m_{Mn} - pH$ (рис. 50), где четко вырисовываются пределы концентраций марганца и железа, ниже которых (при концентрации вольфрама 10^{-6}) гюбнерит и ферберит не устойчивы.

При высокой концентрации одного из компонентов уменьшение концентрации второго приводит только к изменению состава вольфрамита, но не к его полному разложению. Это видно на диаграмме $\lg [Fe^{2+}] - pH$ (рис. 51), где поле гюбнеритов, ширина которого варьирует в зависимости от концентрации марганца, сохраняет устойчивость при весьма низких концентрациях железа.

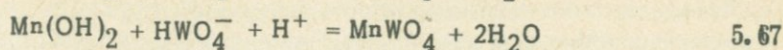
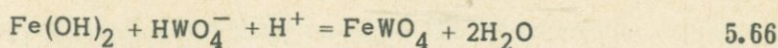
Растворение богатых гюбнеритовой составляющей вольфрамитов происходит при концентрации марганца на 3-4 порядка более высокой, чем концентрация железа при растворении ферберитов. Это свидетельствует о большей устойчивости железистых вольфрамитов, если считать, что растворимость марганца и железа примерно одинакова.

Соотношение размеров полей ферберита и гюбнерита в зависимости от температуры и кислотности видно на диаграммах $\lg [Fe^{2+}] - \lg [Mn^{2+}]$ (рис. 48) и $\lg m_{Fe} - pH$ и $\lg m_{Mn} - pH$ (рис. 50).

С увеличением температуры поле устойчивости вольфрамитов как ферберитового, так и гюбнеритового состава уменьшается, хотя поле ферберитов уменьшается несколько быстрее, при температурах до $300^\circ C$ оно имеет значительно большие размеры, чем гюбнеритов. Область более высоких температур не рассматривается, поскольку, как это будет показано в дальнейшем, вольфрамит при температурах порядка $400^\circ C$ распадается с образованием окиси железа.

С увеличением щелочности области кристаллизации ферберита и гюбнерита в равновесии с ионами Fe^{2+} и Mn^{2+} расширяются и становятся максимальными в поле преобладания аниона WO_4^{2-} . В равновесии с анионными

формами железа и марганца возрастание щелочности вызывает резкое сокращение поля вольфрамита. Судя по приводимым нами расчетам, экстремальные размеры поля вольфрамитов при повышенных температурах не могут быть достигнуты, поскольку разложение вольфрамита с образованием окислов или сульфидов, как будет показано ниже, происходит в более кислой среде. Тем не менее возможность экстремума по концентрации при изменении кислот полностью исключать не следует, так как при повышении температуры область устойчивости гидроксилсодержащих катионных и нейтральных комплексов расширяется, захватывая относительно кислые среды. Если принять во внимание реальную возможность существования в кислых растворах при повышенных температурах соединений типа $Fe(OH)^+$, $Mn(OH)^+$, $Fe(OH)_2$ и $Mn(OH)_2$, то согласно реакциям



уменьшение поля стабильности вольфраматов с повышением щелочности обнаруживается уже в области развития иона HWO_4^- , в слабокислой среде. На диаграмме $\lg m_{\text{Fe}} - \text{pH}$ (рис. 52) показаны примерные размеры поля ферберита в равновесии с этими ионами. Из диаграммы видно, что в равновесии с неполностью диссоциированными соединениями железа и марганца поле ферберита имеет меньшие размеры, чем в равновесии с двухвалентными ионами.

Нетрудно показать также, как это было сделано для шеелита, что появление более сложных комплексов с фтором, хлором и т.д. приведет к дальнейшему уменьшению поля кристаллизации ферберитов (и гюбнеритов) и, следовательно, представленные на диаграммах поля вольфраматов, рассчитанные в равновесии с ионами Fe^{2+} и Mn^{2+} , ограничивают максимально возможную, но практически недостижимую область его кристаллизации. К сожалению, недостаток термодинамических данных не позволяет количественно рассчитать уменьшение этих полей за счет изменения степени гидратации и комплексобразования.

Изменение общей концентрации растворов также приводит к сокращению полей кристаллизации вольфраматов. Расчеты условий равновесия реакции (5.65) при $n = 0$ и 1 , и $l = 0$; 1 и 2 с учетом коэффициентов активности растворенных веществ (таблица 6) для растворов с ионной силой $0,1$ и $3,0$ показали, что при ионной силе раствора $3,0$ и температурах 200 и 300°C для кристаллизации вольфраматов в равновесии с H_2WO_4 требуются концентрации железа и марганца примерно в 10 раз, в равновесии с HWO_4^- в 100 и в равновесии с вольфрамат-ионом в $300-600$ раз более высокие, чем для кристаллизации их из разбавленных идеальных растворов. При ионной силе раствора $0,1$ соответствующие цифры уменьшаются в $5-10$ раз. Поля кристаллизации чистых ферберита и гюбнерита из растворов повышенной концентрации показаны на совмещенных диаграммах $\lg m_{\text{Fe}} - \text{pH}$ и $\lg m_{\text{Mn}} - \text{pH}$ (рис. 50).

Влияние изменения концентрации вольфрама на размеры поля кристаллизации вольфрамата можно оценить при сравнении линий, ограничивающих поле вольфраматов при концентрации вольфрама 10^{-6} и 10^{-8} моль/кг H_2O и показанных на диаграммах (рис. 48 и 50).

Все рассмотренные выше соотношения относились к ионам двухвалентного железа и марганца. При повышении окислительного потенциала среды валентность этих элементов изменяется. Для выяснения пределов, в которых преобладают двухвалентные соединения этих элементов, были рассчитаны равновесия с ионами трехвалентного железа Fe^{3+} ; $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и ионами марганца Mn^{3+} и MnO_4^- . Согласно полученным результатам, ионы двухвалентного железа сохраняют свое количественное преимущество и в растворах с достаточно высоким окислительным потенциалом, на $0,3-0,7$ вольта превышающим величину окислительного потенциала реакции перехода сероводородной кислоты в серную. Широкое развитие ионов двухвалентного железа при повышенных значениях E_h было установлено

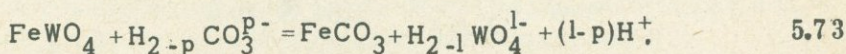
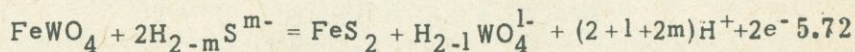
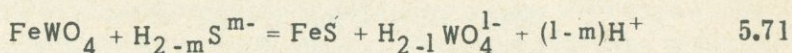
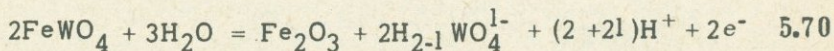
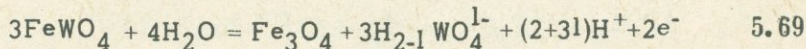
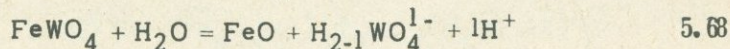
также расчетами А.С. Калинина и С.А. Кашика (1968). Переход двухвалентного марганца в трехвалентную и семивалентную форму происходит при значениях E_h на 0,3 – 0,4 вольта более высоких, чем переход двухвалентного железа в трехвалентное. Таким образом, основываясь на этих расчетах, можно полагать, что в огромном большинстве случаев в гидротермальных средах преобладающими формами являются соединения двухвалентных железа и марганца и полученные ранее выводы об условиях кристаллизации вольфрамита в равновесии с этими ионами приложимы к растворам в весьма широком диапазоне E_h .

Система при инертном поведении железа, марганца и вполне подвижного вольфрама

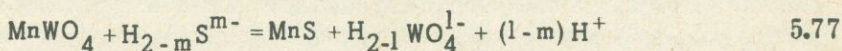
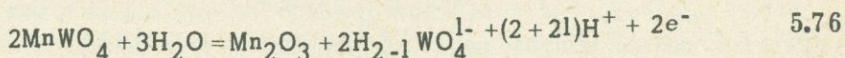
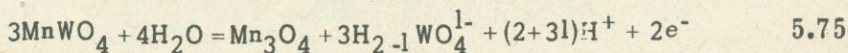
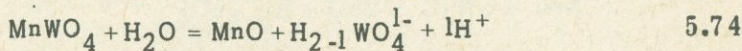
Рассмотрим условия кристаллизации вольфрамита при инертном поведении железа и марганца. Системы с инертными железом и марганцем особенно интересны для изучения метасоматических и отчасти жильных месторождений, где пределы существования вольфрамита контролируются реакциями с образованием других железистых и марганцевых минералов. Ниже будут рассмотрены равновесия вольфрамита с закисью железа (FeO), магнетитом (Fe_3O_4), гематитом (Fe_2O_3), пиритом (FeS_2), пирротинном (FeS), манганозитом (MnO), гаусманитом (Mn_3O_4) и браунитом (Mn_2O_3), а также с минералами ряда сидерит-родохрозит.

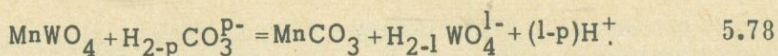
Многие результаты, полученные при изучении этой системы, используются также при рассмотрении условий кристаллизации вольфрамита при других соотношениях инертных и вполне подвижных компонентов.

Условия кристаллизации ферберита в равновесии с минералами железа с учетом степени диссоциации кислот определяются следующими реакциями:

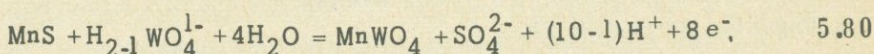
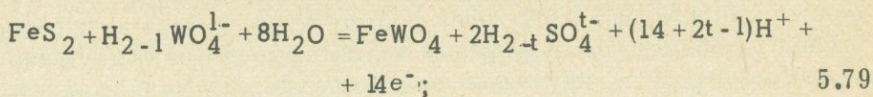


Реакции образования гюбнерита описываются серией аналогичных уравнений:

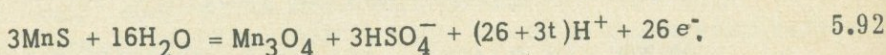
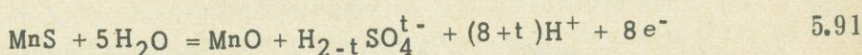
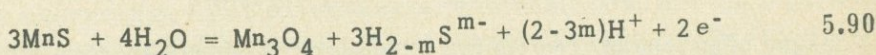
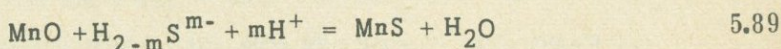
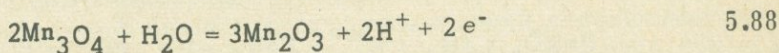
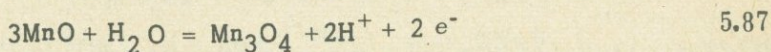
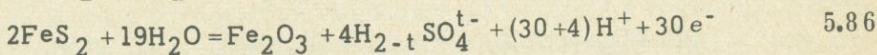
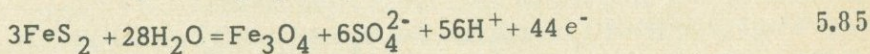
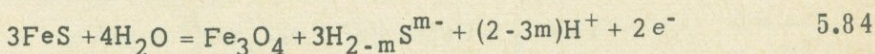
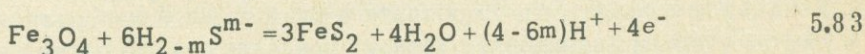
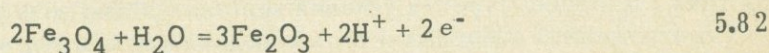
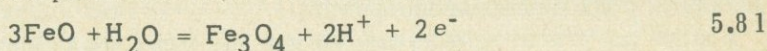




В окислительных условиях, в области преобладающего развития серной кислоты реакции с участием сульфидов контролируются реакциями:

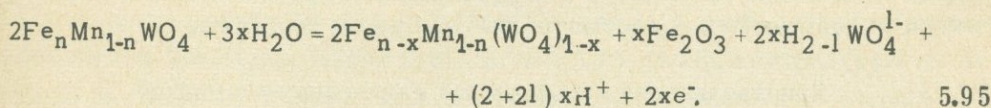
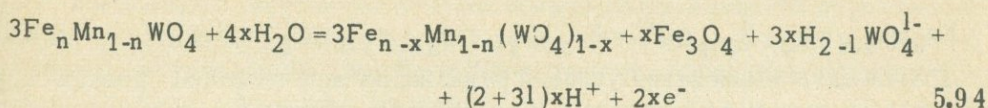
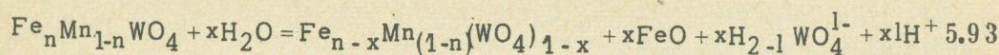


Условия равновесия перечисленных реакций определяются различными параметрами. Кроме температуры и концентрации вольфрама в растворах, смещение равновесия большинства реакций зависит от кислотности среды, величины окислительного потенциала, а для реакций с сульфидами и карбонатами, кроме того, от концентрации серы и углекислоты в растворах. Наиболее общими параметрами во всех случаях остаются температура, концентрация вольфрама, кислотность-щелочность и окислительный потенциал. Для изображения всей совокупности приведенных реакций воспользуемся диаграммами Eh – pH для разных температур при заданных концентрациях вольфрама, серы, углекислоты в растворе и диаграммами концентрации компонента-кислотность. На этих диаграммах изображены также линии равновесия между минералами железа и марганца, не содержащими вольфрама:

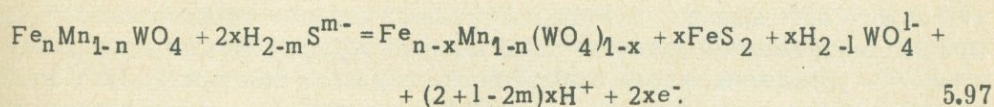
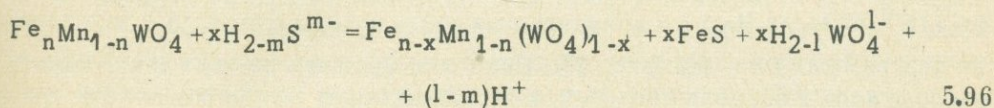


В тех условиях, где устойчивы крайние члены ряда вольфрамита, в силу полной взаимной растворимости компонентов устойчивы и все промежуточные члены ряда. В области существования одного из крайних членов ряда состав вольфрамита изменяется за счет содержания другого компонента

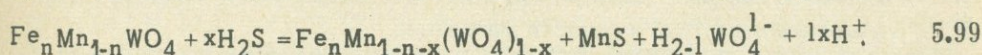
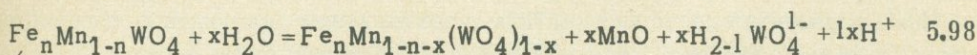
изоморфной смеси. Реакции изменения состава вольфрамита в парагенезисе с закисью железа, магнетитом и гематитом имеют вид:



Изменение состава вольфрамита в парагенезисе с сульфидами отражено посредством реакций:



Эти реакции описывают условия распада смеси с выделением железистой составляющей. Они характеризуют изменение состава гюбнерита, содержащего до 0,32 мольных долей ферберитовой молекулы ($0 \leq n \leq 0,32$). Распад вольфрамита с выделением марганцовистой составляющей, как будет показано ниже, имеет место только в восстановительных условиях в равновесии с MnO и MnS:



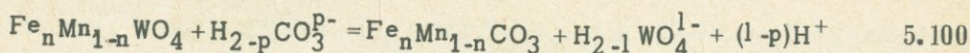
Реакциями (5.98) и (5.99) описывается изменение состава ферберита, содержащего до 0,32 мольных долей гюбнеритовой молекулы ($0,68 \leq n \leq 1$). Указанные пределы изменения состава минералов вытекают из выражения изобарно-изотермического потенциала реакций изменения состава вольфрамитов. Это выражение, как было показано в предыдущей главе на примере молибденсодержащего шеелита, состоит из двух слагаемых, первое из которых определяется свободной энергией реакции разложения x молей ферберита или гюбнерита, а второе представляет собой выражение $RT[(n-x)\ln(n-x) - n\ln n]$ при соответствующем n для реакций (5.93) – (5.97) и выражение $RT[(1-n-x)\ln(1-n-x) - (1-n)\ln(1-n)]$ для реакций (5.98) и (5.99).

Для реакции (5.93), например, имеем

$$\Delta G_{5.93} = \Delta G_{5.68} + \frac{RT[(n-x)\ln(n-x) - n\ln n]}{x}$$

Числовые значения второго слагаемого (таблица 9), характеризующие изменение свободной энергии в реакциях (5.93) – (5.97) и (5.97) – (5.98), становятся отрицательными при $n > 0,32$ и при $n < 0,68$ соответственно. Области составов, в которых величина второго слагаемого меньше нуля, как было показано ранее, следует рассматривать как метастабильные.

Реакции между вольфрамитом и карбонатами рассчитывались при допущении бесконечно малого различия между составами сосуществующих минералов. Переход вольфрамитового состава n в карбонат того же состава описывается уравнениями:



Результаты вычислений условий равновесия перечисленных реакций при разных значениях температур и концентрации летучих компонентов приводятся на диаграммах, к рассмотрению которых и перейдем.

Кристаллизация вольфрамита из растворов с низкой концентрацией летучих компонентов

Размещение полей устойчивости минералов при низкой концентрации серы (10^{-6} моль/кг H_2O) и концентрации углекислоты менее 10^{-7} показано на диаграммах $E_h - \text{pH}$ (рис. 53). Поле вольфрамита на этих диаграммах расположено в области кислых и нейтральных сред и при повышении окислительного потенциала сужается, смещаясь в сторону низких значений pH . При рассматриваемой величине концентрации серы, сульфиды — пирротин и пирит, — устойчивы только в области очень низких температур. Как видно на диаграмме рис. 43 а, построенной для стандартных условий, равновесие пирротин-ферберит имеет место при pH около 10 и не зависит от E_h . Равновесие с пиритом, наоборот, определяется главным образом величиной окислительного потенциала и в меньшей степени кислотностью среды. Примечательно, что повышение степени окисления в области преобладания сероводородной кислоты приводит к разложению ферберита с образованием пирита, тогда как в присутствии серной кислоты соотношения обратные — увеличение E_h приводит к образованию ферберита вместо пирита. Поле существования сульфидов не распространяется в область высоких значений E_h , в которой имеют место реакции (5.69) — (5.70) с участием гематита и отчасти магнетита.

Таким образом, в области перехода растворенной серы из двухвалентной в шестивалентную происходит усложнение диаграммы с образованием двух экстремумов: минимума pH , совпадающего с линией равных концентраций сероводородной и серной кислот, и максимума, приходящегося на область перехода сульфидного железа в его окисную форму (реакции 5.85 и 5.86). Поле устойчивости гюбнерита имеет более простые очертания. Так как сульфид марганца является менее прочным соединением, чем сульфид железа, то область существования MnS в рассматриваемых условиях менее значительна и ограничивается узкой полоской, которая с увеличением pH сменяется окисью марганца, а с уменьшением pH гюбнеритом. Реакция гюбнерита с сульфидом марганца не зависит от E_h . При повышенных значениях окислительного потенциала в равновесии с Mn_3O_4 и Mn_2O_3 поле гюбнерита выклинивается, вытесняясь минералами, содержащими соединения марганца с более высокой валентностью. В целом поле кристаллизации гюбнерита больше поля устойчивости ферберита.

В более высокотемпературных условиях при рассматриваемой концентрации серы (рис. 53 б, в) имеют место только реакции между вольфрамитом и окислами железа и марганца.

Реакции с FeO и MnO (5.68 и 5.74) не зависят от окислительного потенциала и целиком определяются кислотностью.

Эти реакции сами по себе, видимо, не имеют практического значения и представляют интерес лишь потому, что они отражают пределы устойчивости других минералов, содержащих окись железа или марганца. Области существования таких минералов, по-видимому, шире, чем чистых FeO и MnO , и в большой степени зависят от химической активности других компонентов, входящих в состав марганец- или железосодержащих минералов, например, от активности кремниевой кислоты, если говорить об устойчивости силикатов марганца и железа.

Равновесия с магнетитом и гаусманитом (Mn_3O_4), особенно с гематитом и браунитом (Mn_2O_3) (реакции 5.69 – 5.70 и 5.75 – 5.76), контролируются не только кислотностью среды, но и величиной окислительного потенциала, увеличение которого приводит к кристаллизации окислов вместо вольфрамита.

Как видно из диаграмм, гюбнерит сохраняет устойчивость при значительно более высоком окислительном потенциале, чем ферберит. В восстановительных средах, наоборот, ферберит оказывается несколько более устойчивым, хотя величины рН разложения этих минералов очень близки.

На всех диаграммах показаны линии постоянной железистости вольфрамита, повторяющие контуры линии, ограничивающей устойчивость чистого ферберита. В порядке удаления от этой линии они соответствуют содержанию железистого компонента $n = 0,2; 0,1; 10^{-2}; 10^{-3}$ и рассчитаны при $x = 10^{-4}$ и, кроме того, при $n = 0$ и $x = 10^{-5}$.

В окислительных условиях, судя по этой диаграмме, железистость вольфрамитов быстро уменьшается с увеличением E_h и при возрастании щелочности. В сильно восстановительных условиях, как показывают расчеты, устойчивы как железистые, так и марганцовистые разности, и составы вольфрамитов определяются соотношением марганца и железа в породе.

Возрастание температуры сильно сокращает поле вольфрамита. Если при стандартной температуре поле устойчивости вольфрамита распространялось до рН 10,7, то при 200°C вольфрамит разлагается, когда рН около 7, а при 300°C величина рН, выше которой вольфрамит (ферберит) разлагается, составляет 5,3. Одновременное поле вольфрамита смещается в более восстановительную область. При 400°C , судя по расчетам, вольфрамит вообще теряет способность кристаллизоваться.

Влияние общей концентрации растворов прослеживается на диаграммах $E_h - \text{pH}$ (рис. 53 б, в), где показаны границы поля ферберита при ионной силе растворов 3,0. Значительное уменьшение размеров поля минерала (на 0,5 рН и более) устанавливается в нейтральных и слабокислых средах. В кислой среде, в пределах устойчивости H_2WO_4 , в равновесии с гематитом и магнетитом поле кристаллизации ферберита несколько увеличивается.

Кристаллизация вольфрамита из растворов с повышенной концентрацией серы

Повышение концентрации серы сокращает пределы устойчивости вольфрамита, особенно его железистой составляющей. Это хорошо видно при сравнении диаграмм $E_h - \text{pH}$ (рис. 54), построенных при концентрации серы 10^{-2} моль/кг H_2O с диаграммами $E_h - \text{pH}$ (рис. 53) при концентрации серы 10^{-6} .

При концентрации серы 10^{-2} в поле сероводородной кислоты вольфрамит находится в равновесии с сульфидами железа и марганца (реакции 5.71 – 5.72 и 5.77), и только при высоких Eh, где преобладают ионы серной кислоты, устойчивы парагенезисы с окисными формами. Ферберит сохраняет здесь свою устойчивость только при температурах менее 300°C . На диаграммах он образует два изолированных поля, разделенных полем пирита, который ассоциирует здесь с марганцовистыми вольфрамитом переменной железистости. Линии постоянной железистости, рассчитанные согласно реакциям (5.97), позволяют судить о составе вольфрамита в этом поле. В ассоциации с пиротином, которая характеризует наиболее восстановительные среды, ферберит теряет свою устойчивость при $\text{pH} = 6,4$ и $4,9$ (для 25 и 200°C соответственно), сменяясь с повышением щелочности пиротином, а марганцовистые разновидности вольфрамита сохраняют свою устойчивость при тех же температурах до значений $\text{pH} = 7,0$ и $5,3$.

Широкое развитие, как видно на приведенных диаграммах, вольфрамиты получают в окислительных условиях, в области перехода сульфидов железа и марганца в окислы. При более высоких Eh поле вольфрамита снова резко сокращается.

При температуре 300°C и концентрации серы 10^{-2} железистые вольфрамиты вообще неустойчивы, а гюбнерит, как это показано на диаграмме (рис. 54 г), сохраняется только при высоком окислительном потенциале, но и он разлагается при дальнейшем повышении температуры.

Влияние изменения концентрации серы на условия кристаллизации и парагенезисы вольфрамита сказывается лишь при сравнительно высокой общей концентрации серы, когда становятся устойчивыми сульфиды железа и марганца. Пирит в парагенезисе с вольфрамитом появляется при относительно высоком окислительном потенциале и умеренных температурах, по-видимому, ниже 300°C . Изменение концентрации серы резко смещает это равновесие. На диаграмме Eh – pH, построенной для концентрации серы 10^{-2} при 200°C (рис. 54 б), для сравнения показано поле ферберита, соответствующее концентрации серы 10^{-1} моль/кг H_2O . Увеличение концентрации серы на один порядок значительно сокращает поле ферберита и смещает его в область более восстановительных сред. Марганцовистые вольфрамиты при этом сохраняют свою устойчивость, но железистость их при постоянных Eh понижается.

Влияние изменения концентрации серы на условия кристаллизации вольфрамита в парагенезисе с пиротином (реакции 5.71 и 5.96) прослеживается при сравнении диаграмм Eh – pH, построенных при концентрациях серы 10^{-4} и 10^{-3} моль/кг H_2O для 300°C (рис. 55). В этом парагенезисе увеличение концентрации серы уменьшает устойчивость вольфрамита, смещая границу полей ферберита и гюбнерита в сторону все более кислых сред. На диаграммах концентрация сероводородной кислоты – pH (рис. 56), иллюстрирующих распределение полей вольфрамита, FeS , MnS , FeO и MnO в восстановительных условиях, видно, что существует предел концентрации сероводородной кислоты, выше которого существование вольфрамита невозможно. Этот максимум с увеличением температуры быстро понижается и составляет при 200°C величину порядка $1,0$ моль/литр, и при 300°C – 10^{-2} моль/литр. Диаграммы $\lg [\text{H}_2\text{-mS}^{\text{m-}}] - \text{pH}$ показывают также, что тивольфраматы возникают при концентрациях серы значительно более вы-

соких, чем те, при которых происходит разложение вольфрамитов с образованием сульфидов. Только при сравнительно невысоких температурах (порядка 200°C и ниже) и преимущественно в кислых средах могут протекать реакции образования вольфрамитов с участием тивольфраматов. Появление тиокомплексов способствует переходу вольфрама в раствор с выделением сульфидов железа и марганца.

Увеличение ионной силы раствора уменьшает поле кристаллизации вольфрамитов. На диаграмме $\lg [H_2S^{m-}] - pH$ (рис. 56) показаны размеры поля для ферберита в растворах с ионной силой 3,0. С увеличением степени диссоциации вольфрамовой кислоты, влияние ионной силы на устойчивость вольфраматов в равновесии с сульфидами увеличивается. Оно почти не проявляется в присутствии H_2WO_4 и достигает максимума в области преобладания WO_4^{2-} , сокращая поле вольфрамитов по сравнению с размерами его в разбавленных растворах приблизительно на 1 порядок концентрации сероводорода или на единицу pH.

Кристаллизация вольфрамитов из растворов с повышенной концентрацией углекислоты

Увеличение концентрации углекислоты, так же как увеличение концентрации серы, сокращает поле кристаллизации вольфрамитов. На диаграммах $Eh - pH$ (рис. 57), построенных для температур 200°C (а) и 300°C (б) при концентрациях углекислоты 10^{-2} моль/кг H_2O (вверху) и 1,0 моль/кг H_2O (внизу), показано положение полей вольфрамитов, карбонатов изоморфного ряда родохрозит-сидерит и окислов железа и марганца. Поле карбонатных пород располагается в средней части диаграммы в близонейтральных средах. Размеры поля родохрозита значительно больше, чем размеры поля сидерита. Так, при 200°C и концентрации углекислоты 10^{-2} моль/кг H_2O поле сидерита, в пределах которого устойчивы карбонаты всего изоморфного ряда, лежит в пределах pH от 6,6 до 7,8, а поле родохрозита — в пределах pH от 5,3 до 10,4. Между линиями, ограничивающими поле родохрозита и поле сидерита, расположена зона родохрозитов с повышенным содержанием железа, но чтобы не усложнить диаграмму, линии постоянной железистости карбоната на них не показаны. Поле вольфраматов расположено в области кислых сред и примыкает к полю карбонатов. При $pH < 5,3$ устойчивы вольфраматы любого состава от гюбнерита до ферберита. В интервале pH от 5,3 до 6,6 железистость вольфрамитов, находящегося в парагенезисе с карбонатом, быстро возрастает согласно реакции (5.100). При повышенной щелочности и высоком окислительном потенциале сохраняют устойчивость окислы железа, и имеют место рассмотренные выше реакции перехода между вольфрамитом и окисными соединениями.

Повышение концентрации углекислоты от 1,0 моль/кг H_2O при той же температуре заметно расширяет поля карбонатов за счет вольфрамитов с одной стороны, и за счет окислов с другой. Наиболее быстро расширяется область существования родохрозита; в результате при указанной концентрации углекислоты марганцовистые вольфраматы устойчивы лишь до значений $pH = 3,4$, а крайние железистые разновидности переходят в сидерит при pH около 5,6. Карбонаты получают большее развитие в окислительных сре-

дах, но схема размещения полей отдельных минералов в рассматриваемом диапазоне изменения концентраций углекислоты остается такой же, как и на верхней диаграмме при концентрации углекислоты 10^{-2} моль/кг H_2O .

Повышение температуры изменяет соотношения между полями устойчивости карбонатов марганца и железа. Так, при температуре $300^\circ C$ и концентрации углекислоты 10^{-2} моль/кг H_2O железистый карбонат неустойчив, тогда как поле родохрозита имеет достаточно широкий диапазон условий. Сокращение области существования вольфрамита происходит прежде всего за счет его марганцовистой составляющей, которая разлагается при $pH = 4,6$, тогда как реакция разложения ферберита с образованием закиси железа имеет место при pH около $5,4$ в восстановительной среде. В области умеренно высоких и высоких значений Eh карбонат марганца устойчив в парагенезисе с магнетитом и гематитом.

Повышение концентрации углекислоты до 1 моль/кг H_2O при $300^\circ C$ приводит к резкому расширению устойчивости родохрозита, поле которого занимает область кислых сред, исключая возможности кристаллизации гюбнеритов. Область кристаллизации ферберита простирается до значений $pH = 4,6$, выше которых образуется сидерит. Таким образом, увеличение концентрации углекислоты приводит к относительному увеличению устойчивости вольфрамитов, обогащенных ферберитовой составляющей, тогда как увеличение концентрации серы, как было показано выше, уменьшает прежде всего устойчивость железистых разностей, способствуя более широкому развитию вольфрамитов, богатых гюбнеритом.

На диаграммах $\lg [H_2 - m CO_3^m] - pH$ (рис. 58), характеризующих восстановительные условия, показано соотношение полей вольфрамита, карбонатов и окислов FeO и MnO при разных температурах. Влияние углекислоты, как видно на этих диаграммах, начинает сказываться при концентрации ее от 10^{-7} моль/кг H_2O при $298^\circ K$ и от $10^{-2,7}$ моль/кг H_2O при $573^\circ K$, при которых начинается реакция перехода окислов или вольфрамитов (рис. 58 а) в карбонаты. Процесс этот начинается в близ-нейтральных или щелочных (при $298^\circ K$) средах. С увеличением концентрации углекислоты поле карбонатов разрастается как в сторону кислых, так и щелочных условий.

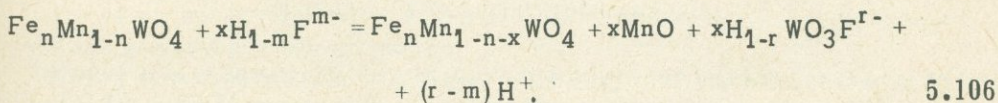
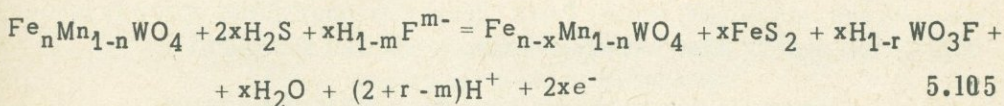
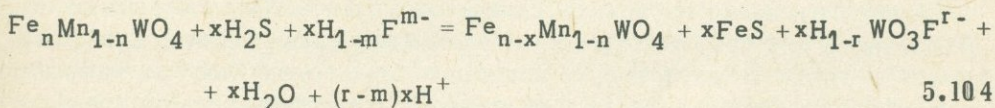
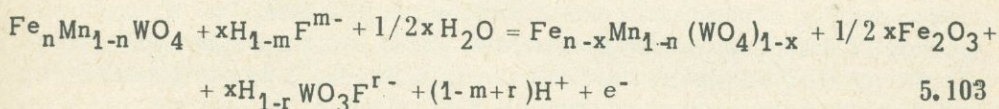
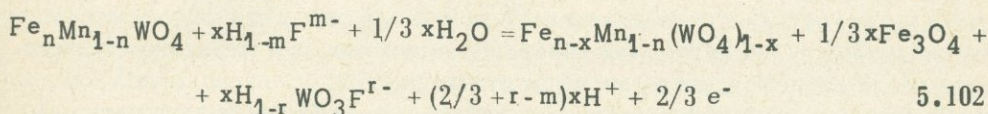
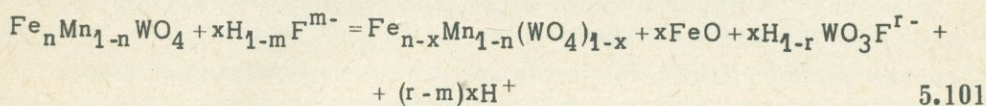
Область устойчивости родохрозита значительно шире, чем сидерита; для образования последнего при температурах $200 - 300^\circ C$ требуется концентрация углекислоты на 2-3 порядка более высокая, чем для образования родохрозита. Верхний предел концентрации углекислоты, выше которого вольфрамиты неустойчивы, с увеличением температуры понижается, и если при стандартных температурах для разложения вольфрамита требуется слишком высокая концентрация углекислоты (около 10^{+4} моль/кг H_2O для гюбнерита), то при $200^\circ C$, судя по расчетам, она составляет для гюбнеритовой составляющей $10^{0,25}$, для ферберитовой 10^3 моль/кг H_2O и соответственно понижается до $10^{-1,4}$ и $10^{0,75}$ моль/кг H_2O при $300^\circ C$.

В области, где чистый гюбнерит исчезает, а ферберит продолжает сохранять устойчивость, происходит постепенная смена состава ассоциирующих карбоната и вольфрамита. По мере увеличения концентрации углекислоты или повышения щелочности железистость сосуществующих вольфрамитов и карбоната увеличивается. Кстати, из рассматриваемых диаграмм следует также, что изменение кислотности и щелочности влияет на устойчи-

вость и состав вольфрамита при низких температурах значительно сильнее, чем при высоких и, наоборот, -- концентрация уголекислоты является более важным фактором при повышенных температурах.

Кристаллизация вольфрамита из растворов с повышенной концентрацией фтора

Увеличение концентрации фтора в растворах приводит к образованию оксофторвольфрамов, поля развития которых, рассчитанные ранее, показаны на диаграммах $\lg [H_{1-m}F^{m-}] - pH$ (рис. 31). Рассмотрим условия кристаллизации вольфрамита в области преобладающего развития оксофторвольфрамов. Протекающие при этом реакции с участием окислов и сульфидов железа и марганца представлены в виде уравнений:



Условия равновесия этих реакций, рассчитанные при $n = 0$ и 1 и концентрации фтора $1 \text{ моль/кг } H_2O$ для температур 200 и $300^\circ C$, представлены на диаграммах $Eh - pH$ (рис. 59) и $\lg [H_{2-m}S^{m-}] - pH$ (рис. 60). Диаграммы показывают, что в случае концентрации фтора более $10^{-2,4} \text{ моль/кг } H_2O$ при $200^\circ C$ и более $10^{-1,2} \text{ моль/кг } H_2O$ при $300^\circ C$, когда в растворах преобладают оксофторвольфраматы, увеличение концентрации фтористоводородной кислоты значительно сокращает поле кристаллизации вольфрамита. Так, поле вольфрамита в восстановительных условиях при температуре $200^\circ C$, концентрации сероводородной кислоты $10^{-2} \text{ моль/кг } H_2O$ и фтористоводородной $1 \text{ моль/кг } H_2O$ почти на $2,5$ единицы pH меньше поля вольфрамита, рассчитанного при концентрации $H_{1-m}F^{m-} < 10^{-2,4} \text{ моль/кг } H_2O$,

и ограничено средами с $pH < 3$. Аналогично при $300^\circ C$ и низкой концентрации сероводорода, уменьшение концентрации фтористоводородной кислоты от 1 до $10^{-1,2}$ моль/кг H_2O обуславливает увеличение поля вольфрамита на величину несколько большую $1pH$.

Как видно на диаграммах $Eh - pH$ (рис. 59), увеличение концентрации фтористоводородной кислоты сокращает поле вольфрамита и при высоких значениях окислительного потенциала. Но если при низких концентрациях серы в равновесии с окислами поле вольфрамитов сохраняет те же простые очертания, что и при низких концентрациях $H_{1-m}F^{m-}$ (рис. 59 б), то при высоких концентрациях серы форма полей ферберита и гюбнерита изменяется, и сильнее выделяется экстремум в области перехода $MnS - Mn_3O_4$ (рис. 59а).

Уменьшение размеров поля вольфрамитов в восстановительных средах хорошо иллюстрируется диаграммами $lg [H_{2-m}S^{m-}] - pH$ (рис. 60), на которых очерчены размеры полей минералов при разных концентрациях фтора.

Из этих диаграмм следует, что увеличение концентрации фтора на какую-либо величину имеет приблизительно тот же эффект, что и уменьшение на ту же величину концентрации сероводородной кислоты или соответствующее увеличение концентрации иона водорода.

Увеличение общей концентрации растворов еще более сокращает поле вольфрамитов, ограничивая его область кислых сред. При ионной силе раствора 3,0 граница вольфрамита, как видно на диаграммах (рис. 59 и 60), смещается в сторону кислых сред на 0,6–1,0 pH по сравнению с границей его в разбавленных растворах.

Приведенные выше материалы свидетельствуют о том, что высокие концентрации фтора препятствуют кристаллизации вольфрамита. Если полагаться на точность расчетов, то следовало бы считать, что при концентрациях фтора порядка 1 моль/кг H_2O появление вольфрамитов практически невозможно, исключая, может быть, низкотемпературные условия (около $200^\circ C$) при низких концентрациях серы.

Система при инертном поведении железа и вполне подвижном вольфрама и марганца

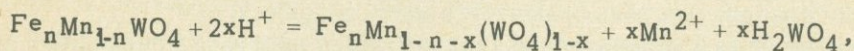
Кристаллизация ферберитовой составляющей при инертном поведении железа определяется рассмотренными выше реакциями (5.68) – (5.73). Равновесия с участием гюбнерита при вполне подвижном марганце, находящемся в растворе в виде двухвалентного катиона, описываются реакцией (5.65).

На диаграммах $Eh - pH$ (рис. 61) показаны поля этих минералов, ограниченные при концентрации вольфрама 10^{-6} и марганца 10^{-2} и 1 моль/кг H_2O . Поле ферберита построено при условии низкой концентрации серы в равновесии с окислами железа. Гюбнерит сохраняет устойчивость в определенном диапазоне pH , разлагаясь как при повышении, так и при понижении кислотности. При увеличении кислотности разложение гюбнерита может иметь место в довольно широком диапазоне pH в зависимости от концентрации марганца. Положение этой границы и пределы концентраций Mn^{2+} , ниже которых гюбнерит неустойчив, можно проследить на приводившихся ранее диаграммах $lg m_{Mn} - pH$ (рис. 50).

Условия разложения гюбнерита при повышении щелочности менее ясны. Поскольку марганцовые минералы, исключая карбонаты, на вольфрамовых месторождениях встречаются нечасто, можно считать, что разложение гюбнерита с переходом марганца в раствор происходит в более кислой среде, чем реакции с образованием других марганцевых минералов.

Следовательно, поле гюбнерита при вполне подвижном поведении марганца всегда уже поля гюбнерита, рассчитанного в тех же внешних условиях, но при инертном марганце.

Положение линий постоянного состава вольфрамита в рассматриваемом здесь случае определяется из реакции



а также для области высокого окислительного потенциала (где в равновесии с гематитом и магнетитом находится гюбнерит) — из реакций (5.94) и (5.95).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что поле богатых марганцем вольфрамитов существует в довольно ограниченном диапазоне кислотности-щелочности и что в очень кислых средах содержание марганца в вольфрамитах должно уменьшаться. Здесь следует иметь в виду, что повышение кислотности способствует также растворению минералов, содержащих железо, и может вызвать переход железа во вполне подвижное состояние. Однако поскольку ферберит сохраняет устойчивость в более кислой среде, чем гюбнерит (рис. 50), а концентрация железа — элемента более распространенного — вероятно, выше, чем марганца, растворение ферберита и соответственно переход железа во вполне подвижное состояние должны иметь место в более кислых средах, чем для марганца. Таким образом, реальность рассматриваемого в этом разделе случая соотношений инертности и подвижности элементов не только следует из геологических наблюдений, но и вытекает из термодинамических свойств веществ.

Основные выводы по физико-химическим условиям кристаллизации вольфрамита

Состав и пределы устойчивости вольфрамита определяются большим числом разнообразных факторов.

При вполне подвижном поведении марганца и железа состав вольфрамитов определяется соотношением активностей этих элементов в растворе. Область кристаллизации железистых вольфрамитов в этом случае шире, чем марганцовистых, особенно при низких температурах. Железистые разновидности сохраняют свою устойчивость в более кислых средах, чем марганцовистые, и при меньшей концентрации катиона.

При инертном поведении железа и марганца вольфрамиты устойчивы в кислых и нейтральных средах. При повышении щелочности вольфрамиты разлагаются, сменяясь сульфидами, карбонатами, окислами железа и марганца. С повышением температуры устойчивость вольфрамитов ограничивается все более кислыми средами. При температурах порядка 350° С и выше вольфрамиты неустойчивы.

Повышение концентраций сероводорода, уголекислоты, фтора препятствует кристаллизации вольфрамитов. Роль летучих особенно значительна при повышенных температурах. Увеличение концентрации сероводорода

затрудняет кристаллизацию главным образом железистых вольфрамитов. Влияние этого фактора проявляется наиболее интенсивно в поле устойчивости пирита. Повышение концентрации углекислоты препятствует образованию прежде всего марганцовистых вольфрамитов. Роль фтора, как фактора, задерживающего кристаллизацию вольфрамита, проявляется при высокой его концентрации, достаточно и для образования оксофторвольфрамитов. Увеличение величины окислительного потенциала способствует разложению преимущественно железистых вольфрамитов. Роль E_h особенно ярко выражена в ассоциации с пиритом.

Переход марганца во вполне подвижное состояние уменьшает устойчивость марганцовистых вольфрамитов в кислых средах.

Повышение общей концентрации (ионной силы) растворов сокращает поля кристаллизации вольфрамитов.

Появление в растворе полимеризованных вольфрамитов не изменяет существенно размеры и конфигурацию полей кристаллизации вольфрамитов, построенных в равновесии с мономерными формами.

Глава VI

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

В предыдущих главах были рассмотрены физико-химические условия образования минералов молибдена и вольфрама. Несмотря на ряд ограничений и заведомых упрощений, устанавливается большое количество разнообразных факторов, оказывающих существенное влияние на процессы минералообразования. Наиболее общими факторами, определяющими возможности кристаллизации рассматриваемых минералов, по-видимому, следует считать температуру, концентрацию летучих компонентов и кислотность-щелочность среды. Падение температуры, уменьшение концентрации летучих компонентов, а также возрастание (до известных пределов) кислотности способствуют кристаллизации всех трех минералов: молибденита, шеелита и вольфрамита. И наоборот, высокие температуры, повышенные щелочность и концентрация летучих, особенно фтора, благоприятны для переноса молибдена и вольфрама.

Рассмотрение концентрационных диаграмм свидетельствует о том, что влияние состава раствора на минералообразование имеет весьма сложный характер. Один и тот же компонент раствора может не оказывать существенного влияния на минералообразование в одном случае и являться фактором равновесия в другом. В тех случаях, когда компонент раствора входит в состав минералов, участвующих в реакции, пределы и характер его влияния определяется относительно просто. Например, концентрация углекислоты становится фактором равновесия реакции образования шеелита, когда в породе присутствуют карбонаты кальция, и реакции образования вольфрамита, если карбонаты содержат железо и марганец. В этих случаях диапазон условий, в котором проявляется роль того или иного фактора, определяется достаточно точно, и минеральные ассоциации не просто являются основным источником информации об условиях образования рудного компонента, но и определяют специфические факторы равновесия, которыми контролируется появление или изменение состава рудных минералов.

В случаях, когда вещество, участвующее в реакции, образует с каким-либо компонентом раствора только растворимое соединение, роль этого, не фиксируемого в минералах компонента как фактора равновесия, не может быть установлена непосредственно путем анализа минеральных параге-

незисов. Так, роль концентрации фтора очевидна при определении устойчивости шеелита в ассоциации с флюоритом, но остается проблематичной при изучении условий кристаллизации вольфрамита и молибденита, когда фтор, образующий растворимые комплексы с вольфрамом и молибденом, не фиксируется в минералах, участвующих в реакциях. В этом случае о роли фтора, как фактора равновесия можно судить лишь на основании косвенных данных: по содержанию фтора в сингенетических минералах, например слюдах, по составу газовой-жидких включений в минералах и проч.

Рассмотрим далее некоторые физико-химические особенности кристаллизации минералов вольфрама и молибдена при образовании месторождений различных генетических типов.

Специфическую группу образуют скарновые месторождения вольфрама и молибдена, формирующиеся в условиях относительно высокой щелочности при инертном поведении кальция. Для месторождений в скарнах характерна шеелитовая минерализация. Шеелит находится в ассоциации с кальцитом, флюоритом, силикатами и алюмосиликатами кальция. Изучение скарновых месторождений показывает, что оруденение в них связано с более поздней кислотной стадией минералообразования (Жариков, 1960, 1961). К этому выводу приходят также многие исследователи собственно шеелитовых месторождений в скарнах (Нечелюстов, 1947, 1968; Кристальный, 1963 и др.). Н.В.Нечелюстов (1968) характеризует этот процесс следующим образом "... Выпадение из растворов рудных минералов протекало в условиях постепенного нарастания кислотности от шеелитовой стадии, когда возрастание кислотности вызывало только замену кислых оснований слабыми, до кварцево-сульфидной, когда отмечается заметный вынос из породы всех оснований с замещением их кварцем ...". Отложение шеелита, а также молибденита при повышении кислотности, отмечающееся на основе геологических наблюдений, находит объяснение при анализе минеральных равновесий на основе диаграмм $\text{Lg}[\text{H}_{2-m}\text{CO}_3^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 28) и $\text{Lg}[\text{H}_{1-m}\text{F}^{m-}] - \text{pH}$ (рис. 30), построенных при условии инертного поведения кальция, а также диаграмм $\text{Eh} - \text{pH}$ (рис. 7, 15). Поля шеелита и молибденита на упомянутых диаграммах занимают области кислых сред.

Конкретные значения pH отложения этих минералов зависят от очень многих факторов. Они изменяются в зависимости от температуры, концентрации рудного вещества, а также активности угольной и фтористоводородной кислот, если речь идет о замещении шеелитом кальцита и флюорита, и в зависимости от концентрации сероводородной, фтористоводородной кислот и величины Eh при кристаллизации молибденита. Заметное влияние оказывает общая концентрация растворов. При метасоматическом замещении существенное значение имеет также степень пересыщения раствора веществами, входящими в состав реагирующих минералов, определяющая их кристаллизационную силу. Однако во всех случаях отложение молибденита и, при инертном поведении кальция – шеелита происходит в процессе повышения кислотности. Учитывая это, высказывание В.А.Жарикова и Б.И.Омельяненко (1965) об отложении рудных минералов в процессе нейтрализации кислых рудоносных растворов при взаимодействии с богатой основаниями средой скарнов следует относить только к случаю кристаллизации шеелита при условии вполне подвижного поведения кальция.

Вполне подвижное поведение кальция на месторождениях скарнового типа отмечается лишь в локальных зонах наиболее интенсивной гидротермальной переработки. Переход кальция во вполне подвижное состояние и растворение шеелита имеют место в средах достаточно высокой кислотности; условия протекания соответствующих реакций отражены на диаграммах $\text{Lg}[\text{Ca}^{2+}] - \text{pH}$ (рис. 33, 34).

Кристаллизация шеелита в скарнах в целом охватывает, по-видимому, значительный интервал времени и температур. Об этом свидетельствует разнообразие минеральных ассоциаций, в которых он образуется. Но для отдельных месторождений чаще всего характерен тот или иной сравнительно узкий температурный интервал отложения рудного вещества. В высокотемпературных условиях шеелит кристаллизуется при непосредственном замещении силикатов и алюмосиликатов кальция — пироксенов, отчасти граната, а также при замещении остаточного кальцита. Широко проявленные процессы замещения шеелитом пироксенов и гранатов отмечаются на месторождении Тырнауз (Хрущов, 1958; Пэк, 1962). Главным фактором, определяющим кристаллизацию шеелита в этих условиях, является кислотность среды. Химическая активность углекислоты, а также других анионов в этот период невелика, что было отмечено Ж.Гитаром и П.Лаффигом (1961) для скарнов пика Костабонн в Пиренеях.

Образование шеелита, близкое по времени к процессам перекристаллизации пироксенов и гранатов, наблюдается на многих других месторождениях, в частности на Чорух-Дайроне (Кристалльный, 1963; Губанов, Зеленко, 1968), Лянгарском (Нечелюстов, 1947; Абдуллаев, 1964). Однако на этих месторождениях основная масса шеелита тесно связана с окварцеванием, фельдшпатизацией, с образованием сульфидов. Этот гидротермальный процесс вызывает хлоритизацию, иногда биотитизацию, актинолитизацию (уралитизацию), эпидотизацию и является более низкотемпературным, чем процесс, при котором происходит непосредственное замещение шеелитом пироксена и граната. Для шеелитов, кристаллизующихся в это время, характерны ассоциации с кальцитом, который нередко замещается шеелитом и реже с флюоритом. При анализе упомянутых выше диаграмм, становится заметной большая роль температуры и режима летучих. Расширением поля шеелита при уменьшении температуры можно объяснить отсутствие широко проявленных явлений замещения шеелита при наложении более поздних гидротермальных процессов. Низкотемпературные ассоциации шеелита в скарнах формируются, по-видимому, в средах, более богатых летучими, чем высокотемпературные ассоциации. Для низкотемпературных шеелитов характерна тесная ассоциация с кальцитом, иногда с флюоритом, которые кристаллизуются совместно с шеелитом, либо замещаются последним, как это имеет место на месторождении Майхура (Ивашенцев, 1947) и Лянгар (Нечелюстов, 1947; Римская-Корсакова и др., 1959). Однако в пределах скарновых залежей концентрация углекислоты скорее всего не так высока, как во вмещающих известняках. Поэтому шеелит довольно часто развивается по кальцитам в скарнах, но редко по кальцитам известняков, для замещения которых необходима более кислая среда, чем для замещения кальцита в скарнах.

Весьма важным представляется учет роли температуры и при изучении взаимоотношений вольфрамовой и молибденовой минерализации. Шеелиты в

высокотемпературной ассоциации часто содержат повышенные количества молибдена, как это имеет место на месторождении Тырнауз. Повышенные содержания молибдена в шеелите, судя по диаграммам (рис. 42, 43, 44, 45), имеют место при низкой активности угольной и фтористоводородной кислот в слабо кислых и близ-нейтральных средах.

Именно такие условия существовали, по всей видимости, на месторождении Тырнауз во время кристаллизации первых генераций шеелита. Увеличение отношения содержания шестивалентного молибдена к содержанию шестивалентного вольфрама при уменьшении глубины, отмеченное в рудных телах этого месторождения Н.А.Хрущовым (1958), находит объяснение в изменении отношения этих компонентов в растворах, которые по мере приближения к поверхности быстрее теряли вольфрам, чем молибден. В ассоциации с молибденсодержащим шеелитом часто присутствует молибденит, появление которого связано с частичным разложением молибдошеелита. Условия такого распада отражены на диаграммах $Eh - pH$ (рис. 47), из которых следует, что при высоких температурах для разложения молибдошеелита необходимы довольно высокие концентрации летучих (углекислоты и серы), не наблюдавшиеся на ранних стадиях минералообразования на месторождении Тырнауз. Разложение молибденистых шеелитов происходило при меньшей температуре, когда реакция протекает при более низкой активности кислот. Особенно четко влияние активности углекислоты прослеживается при образовании шеелитов "пятой стадии", выделенной Ю.В.Кононовым (1958). Шеелиты этой стадии не содержат молибдена и образуются за счет богатых молибденом ранних шеелитов в контакте с кальцитом.

Существенное значение при образовании молибдошеелитов имеет кислотность среды, повышение которой способствует вхождению молибдена в шеелит. Влияние кислотности устанавливается для скарных тел пика Костабонн, где, по свидетельству Ж.Гитара и П.Лаффита (1961), обогащенные молибденом шеелиты локализуются преимущественно в ближайшей к гранитам зоне — "кварцевом скарне", где кислотность была выше, чем в гранат-пироксеновых и пироксеновых скарнах.

В тесной связи с проблемой образования молибденсодержащих шеелитов находится проблема кристаллизации молибденита. Как было показано в четвертой главе, высокие температуры и повышенная щелочность затрудняют кристаллизацию молибденита даже при высоких концентрациях серы. Этим, видимо, и объясняется в первую очередь отсутствие на Тырнаузе молибденита среди минералов ранних стадий послескарнового рудного процесса, несмотря на очевидное присутствие молибдена в растворах. Отсюда также становится понятным образование молибденита в породах более кислого состава: в биотитовых и биотит-кордиеритовых роговиках, гидротермально измененных лейкократовых гранитоидах и на флангах месторождения, т.е. на участках относительно повышенной кислотности и, возможно, пониженных температур.

Сравнение диаграмм устойчивости шеелита и молибденита (рис. 28,30,7) свидетельствует также о том, что высказанное В.А.Жариковым утверждение о большей кислотофильности молибденита по сравнению с кислотофильностью шеелита справедливо лишь для сравнительно высокотемпературных

условий, например, таких, которые существовали на месторождении Тырнауз. С уменьшением температуры поле устойчивости молибденита быстро разрастается в сторону щелочных сред, и поэтому кристаллизация основной массы молибденита в скарнах обычно происходит при относительно низких температурах и в тех же ассоциациях, что и шеелита. Так, на месторождении Чорух-Дайрон молибденит ассоциирует с альбитом, хлоритом, актинолитом, а также с кварцем, шеелитом и сульфидами (Кристалльный, 1963). Этот парагенезис свидетельствует об относительно низких температурах кристаллизации рудных минералов. На таких месторождениях часто устанавливается более поздняя по сравнению с шеелитом кристаллизация молибденита (Абдуллаев, 1964).

На последних стадиях процесса шеелит часто находится в ассоциации с сульфидами железа — пиритом, пирротинном, реже магнетитом. Поэтому встает вопрос: почему несмотря на обилие железа в этих рудах кристаллизуется шеелит, а вольфрамит появляется скорее как исключение. Детальное изучение минералогии показывает, что находки вольфрамита приурочены к тем участкам, где появляется магнетит, как это имеет место на Кабутинском месторождении (Ивашенцев, 1947; Нечелюстов, 1947), либо железистый хлорит, сидерит и магнетит, которые описаны Д.А.Дорофеевым (1961) на одном из месторождений Восточной Якутии. На месторождении Лянгар в ассоциации с вольфрамитом отмечался уралит (Абдуллаев, 1964). В то же время вольфрамит отчетливо локализуется во внутренних зонах метасоматической колонки, там, где растворы имели еще достаточно кислую реакцию.

Учитывая специфику парагенезисов, можно предполагать, что вольфрамит в скарных месторождениях образуется при пониженных температурах, при которых вольфрамит обладает достаточно высокой устойчивостью не только в кислых, но и близнеитральных средах. При этом решающим фактором, определяющим появление в рудах шеелита или вольфрамита, вероятно, является концентрация серы. На участках с низкой ее концентрацией в ассоциации с магнетитом, железистым хлоритом, уралитом и т.д. может образовываться вольфрамит, а при повышенных концентрациях серы в ассоциации с сульфидами кристаллизуется шеелит. Этот вывод нельзя, конечно, использовать для объяснения устойчивости парагенезиса шеелита с магнетитом в высокотемпературных условиях, в которых поле существования вольфрамитов редуцировано и тяготеет к кислым средам.

Значительная часть месторождений молибдена и вольфрама относится к грейзеновой формации. В понимании Д.В.Рундквиста (1968) эта формация охватывает не только собственно грейзеновые, но и жильные образования, сопровождающиеся зонами кислотного выщелачивания. Давно установлено (Наковник, 1954), что молибденитовая, шеелитовая и вольфрамитовая минерализации тяготеют к определенным фациям грейзенов. Молибденит приурочен преимущественно к серицитовой (мусковитовой) и полевошпатовой фациям; вольфрамит к мусковитовой, турмалиновой, отчасти топазовой; шеелит к мусковитовой, полевошпатовой. Связь типа рудной минерализации с определенными фациями грейзенов, формирующихся при разной кислотности раствора, объясняется на основании проделанных расчетов следующим образом. Молибденит, как это видно на диаграммах (рис. 7, 15, 19), устой-

чив в кислых и умеренно кислых средах, но растворяется при повышении концентрации фтора. Поскольку повышенная кислотность при образовании грейзенов чаще всего является следствием высокой концентрации фтора, в кислых богатых фтором фациях грейзенов молибденит почти не появляется. Шеелит устойчив, как и молибденит, в средах умеренной кислотности и при увеличении содержания фтора или углекислоты замещается соответственно флюоритом или карбонатом. В кислых фациях месторождений грейзеновой формации устойчив вольфрамит, который в очень кислых средах под влиянием высокой активности фтора или при переходе железа во вполне подвижное состояние также растворяется.

В качестве типичного примера связи типа оруденения с определенными фациями грейзенов можно указать метасоматические породы месторождения Байназар, где молибденит достаточно четко приурочен к мусковитовым, а вольфрамит — к топаз-мусковит-кварцевым грейзенам. Для наиболее кислых кварцево-топазовых фаций этого месторождения вольфрамит уже не характерен, там встречается только касситерит (Щерба, 1960).

Рассмотренные общие закономерности имеют много исключений. Более детальный анализ минеральных парагенезисов руд с использованием результатов количественных расчетов позволяет в некоторых случаях объяснить отклонения от общих закономерностей, выяснить значения для рудообразования отдельных параметров среды, причины зональности, причины изменения состава минералов.

Обратимся к вольфрамитовым месторождениям. Изучение парагенетических ассоциаций и состава сопутствующих минералов показывает, что вольфрамит образуется в определенном, довольно узком интервале условий.

О влиянии фтора на устойчивость вольфрамита можно судить по содержанию его в составе ассоциирующего с вольфрамитом мусковита. Так, на месторождении Иультин содержание фтора в мусковите зон грейзенизации составляет 0,6% (Загрузина, Колесниченко, 1965), а в мусковите из кварцевой жилы анализ, выполненный в лаборатории ДВГИ из образца коллекции В.С.Иванова, показал (вес. %): SiO_2 — 46,65; Al_2O_3 — 32,39, TiO_2 — 0,15, Fe_2O_3 — 1,54, FeO — 3,12, MnO — 0,31, MgO — 0,79, CaO — 0,27, Na_2O — 0,77, K_2O — 10,70, H_2O^+ — 2,12, H_2O^- — нет, P_2O_5 — 0,18, F = 0,90 (аналитик Ж.А.Макарова).

Концентрация фтора в мусковитах Ингодинского месторождения составляет 0,76% (Доломанова, 1959), Букукинского в Забайкалье — 0,12% (Барабанов, 1961), Караобинского в Казахстане от 0,50 до 1,2% (Ермилова, 1964). Наиболее высокие содержания фтора (до 3%) отмечаются в мусковитах первых генераций, содержащих также повышенные количества лития и кристаллизующихся, по крайней мере частично, раньше вольфрамита (Барабанов, 1961; Ермилова, 1964). Таким образом, намечается некоторый интервал содержания фтора в слюдах, ассоциирующих с вольфрамитом. К сожалению, из-за малочисленности анализов и отсутствия в ряде работ указаний на соотношения анализируемого мусковита с вольфрамитовой минерализацией, определить эти пределы в настоящее время довольно трудно. Низкие концентрации фтора для слюд, ассоциирующих с вольфрамитом, не характерны, вероятно, потому, что эти слюды образуются в условиях пониженной кислотности, не благоприятной для образования вольфрамита. Очень высокие со-

держания фтора для слюд, равновесных с вольфрамитом также не характерны, поскольку они свидетельствуют о высоких концентрациях фтора в растворах, при которых образуются оксифторвольфраматы, препятствующие кристаллизации вольфрамита.

В зависимости от температуры и pH растворов устойчивость оксифторвольфрамов и влияние их на кристаллизацию вольфрамита изменяются (рис. 59,60), и потому концентрация фтора в слюдах и пределы устойчивости вольфрамита не могут быть связаны линейной зависимостью.

Существенным фактором, определяющим условия кристаллизации и состав вольфрамитов, является химическая активность серы. Влияние активности серы на состав вольфрамитов обнаруживается на месторождениях Западном (Щерба, 1960) и Караоба (Ермилова, 1964) в Центральном Казахстане, где гюбнеритовые разности приурочены к жилам с повышенным содержанием сульфидов. Химическая активность серы чаще всего проявляется как вторичный фактор на фоне действия более общих параметров, например, изменений температуры или кислотности-щелочности среды. В целом ассоциации вольфрамита с сульфидами являются, как правило, сравнительно низкотемпературными. Месторождения, для которых характерна эта ассоциация, составляют специфическую группу, наиболее полно изученным представителем которой является Джидинское месторождение гюбнерита в Забайкалье. Непосредственные измерения температуры образования гюбнерита этого месторождения методом гомогенизации включений показали, что оно формировалось в интервале 205–265°С (Наумов, Иванова, 1967). Высокая активность серы в сравнительно низкотемпературных условиях, как это следует из диаграмм Eh – pH (рис. 54–56) и обусловила, по-видимому, высокую марганцовистость основной массы вольфрамитов. Однако из упомянутых диаграмм также следует, что широкое развитие марганцовистых вольфрамитов в ассоциации с пиритом возможно только при относительно высоких значениях окислительного потенциала. Действительно, в мусковитах Джидинского месторождения, в отличие от собственно вольфрамитовых месторождений, содержание окисного железа много выше, чем закисного (Повилайтис, 1960). На этом же месторождении известен барит. Находки гематита, свидетельствующие о высоком окислительном потенциале растворов, были сделаны на верхних горизонтах Бом-Горхонского месторождения (Шмураева, 1968) и отмечены в продуктах ранних стадий рудоотложения Булуктайского месторождения (Коржинский, 1967), относящихся к типу Джидинского.

Обилие сульфидов и ассоциация с полевыми шпатами заставляют считать, что Джидинское месторождение формировалось при относительно высокой щелочности, когда условия больше благоприятствуют образованию шеелита, чем гюбнерита. Причину почти полного отсутствия шеелита в эту стадию минералообразования можно видеть в высокой концентрации фтора в гидротермальных растворах, которая препятствовала его кристаллизации. Это предположение подтверждается данными химических анализов мусковитов, в которых, по данным М.М.Повилайтис (1960), содержится до 2,96% фтора.

В качестве примера, когда влияние высокой химической активности серы на состав и устойчивость вольфрамита проявляется при изменении

кислотности, можно привести явления замещения вольфрамита пиритом, описанные В.Ф. Барабановым (1961) на Букукинском и Белухинском месторождениях. Эти явления происходят на участках развития полевого шпата, т.е. в условиях повышенной щелочности. На первых стадиях процесса наблюдается лишь обогащение вольфрамита марганцовистой составляющей. В дальнейшем происходит полное растворение вольфрамитов, и на участках широкого развития полевых шпатов количество его в рудах резко уменьшается. Описанный процесс хорошо объясняется с помощью диаграмм $Eh - pH$ (рис. 45,56), из которых следует, что повышение щелочности при повышенной концентрации сероводорода приводит сначала к повышению марганцовистости, а затем к полному разложению вольфрамитов.

Интересный пример зональности в более крупном масштабе дает месторождение Майтас в Средней Азии, на котором по мере увеличения кислотности метасоматических фаций наблюдается изменение состава рудного компонента в последовательности пирит \rightarrow вольфрамит (Боголепов, Бочаров, 1968).

Роль режима кислотности-щелочности при отложении вольфрамитов вообще очень велика. Вольфрамиты устойчивы в кислых средах, и при повышении щелочности растворяются или замещаются шеелитом даже при низкой концентрации фтора, серы и других летучих компонентов. Это подтверждается многочисленными наблюдениями. Например, на молибденит-шеелитовом месторождении Батыстау в Казахстане вольфрамит встречается только среди кислых туфов и фельзитов. Вольфрамитовая минерализация кварцевых жил упомянутого выше Белухинского месторождения сменяется иногда шеелитовой в кварцево-серицитовых залежах этих жил, где шеелит находится в ассоциации с флюоритом, кальцитом, полевыми шпатами, то есть минералами, характеризующими относительно щелочную среду.

Пределы существования вольфрамитов по щелочности сильно зависят от температуры процесса. При высоких температурах вольфрамиты устойчивы в кислых средах — в мусковитовых, отчасти топазовых фациях грейзенов. При понижении температуры область существования вольфрамитов несколько расширяется и они могут кристаллизоваться в парагенезисе с полевыми шпатами.

Многочисленные примеры высокотемпературных вольфрамитовых месторождений, формировавшихся при температурах порядка $300^{\circ}C$ и выше (см. главу I), известны в Забайкалье. На большинстве этих месторождений вольфрамит связан с мусковитовыми, иногда топазовыми фациями грейзенов.

Парагенезис вольфрамитов с полевым шпатом отмечается на многих месторождениях Китая, Гонконга. На месторождении Шанпин в Китае устанавливается тесная связь вольфрамитовой минерализации с кварц-полевошпатовыми участками жил. С глубиной содержание полевого шпата, а также вольфрамитов, в жилах падает, но в возрастающих количествах появляется мусковит (Быбочкин, 1965). По-видимому, падение температуры в данном случае имеет большее значение для рудоотложения, чем некоторое увеличение щелочности, выразившееся в смене мусковитовой фации полевошпатовой. Сравнительно низкотемпературными, вероятно, являются жилы "гранитных пегматитов", состоящих из кварца, ортоклаза, флюорита с железистым вольфрамитом, редкими молибденитом, галенитом, сфалеритом

и касситеритом, описанные Девисом (Davis, 1964) на месторождении Нидл Хил в районе Гонконга. Можно считать доказанным относительно низкотемпературный (порядка 200–260°) парагенезис гюбнерита с полевым шпатом на упомянутом выше Джидинском месторождении.

Состав вольфрамитов на месторождениях грейзенового типа колеблется в широких пределах. Это обусловлено тем, что при инертном поведении железа и марганца вольфрамиты любого состава устойчивы в значительном интервале рН – от весьма кислых до умеренно кислых при повышенных температурах и от весьма кислых до слабо щелочных при пониженных температурах. Состав вольфрамита в этих условиях, как видно из диаграмм (рис. 53–60), определяется только соотношением марганца и железа в породе или жиле. Но поскольку жилы часто формируются в условиях вполне подвижного поведения компонентов, соотношение марганца и железа в них в значительной мере определяется параметрами раствора в той или иной точке месторождения. При этом в случае вполне подвижного поведения марганца и железа решающее значение имело соотношение их концентраций в растворе и степень гидролиза, как это видно из диаграмм (рис. 48–52). В случае инертного поведения железа состав вольфрамита определялся величиной концентрации марганца и рядом других параметров, влияющих на устойчивость ферберитового компонента, что с некоторыми упрощениями отражено на диаграммах (рис. 61).

Но состав растворов и характер поведения элементов во многом определяется составом вмещающих пород. Поэтому влияние состава пород на соотношение гюбнеритовой и ферберитовой составляющих в вольфрамитах во многих случаях проявлено достаточно четко и отмечалось неоднократно В.Ф.Барабановым (1961, 1967).

Ввиду недостаточной изученности месторождений и серьезных затруднений при оценке величины различных факторов равновесия, в частности концентрации летучих, кислотности, температуры и проч., установить причины изменений состава вольфрамита в каждом отдельном случае в настоящее время достаточно трудно. Только для относительно простых месторождений можно с большей или меньшей степенью приближения выявить роль некоторых наиболее важных параметров.

Например, для месторождения Иультин, рудные тела которого прослеживаются на значительную глубину, устанавливается постепенное увеличение содержания железа в вольфрамитах по направлению к поверхности (Лугов, 1965, 1967; Зильберминц, 1966). Судя по данным А.В.Зильберминца (1966), отложение вольфрамита предшествовало образованию сульфидов, и имеется достаточно оснований считать, что кристаллизация его происходила при вполне подвижном поведении элементов. В этом случае падение температуры растворов при постоянстве прочих параметров должно способствовать, как это видно из диаграмм (рис. 48), отложению все более железистых вольфрамитов. Зависимость состава вольфрамита от температуры для месторождения Иультин была отмечена С.Ф.Луговым (1967).

По-видимому, наиболее низкотемпературными являются месторождения вольфрамита в ассоциации с антимонитом и киноварью. Вольфрамит этих месторождений представлен ферберитом с содержанием марганцевой составляющей не более 3–5%. Формирование этих месторождений, по мнению

А.Д.Щеглова (1959, 1960), происходит в малоглубинных условиях из растворов щелочного и слабо щелочного характера при температурах не более 100–150°С. Приводимые выше диаграммы подтверждают возможность появления вольфрамитов в низкотемпературных условиях не только в кислых, но и в слабо щелочных средах (рис. 53). Поскольку отложение руд происходило при вполне подвижном поведении компонентов, то кристаллизовавшийся минерал должен быть сильно железистым. Это следует из сравнения диаграмм $\lg[\text{Fe}^{2+}] - \lg[\text{Mn}^{2+}]$ (рис. 48. а, б), судя по которым для кристаллизации богатого марганцем вольфрамита при температуре менее 200°С концентрация железа должна быть примерно на 4 порядка ниже, чем концентрация марганца. Такое соотношение концентраций в растворах, находящихся в равновесии с обычными бедными марганцем и богатыми железом породами, вряд ли осуществимо.

Рассмотрим далее условия, в которых на месторождениях грейзеновой формации происходит кристаллизация шеелита. Околорудные изменения, сопровождающие жилы с шеелитовой минерализацией на месторождениях этой группы, представлены как мусковитовыми (серицитовыми), так и полевошпатовыми фациями, эти же минералы встречаются в составе жильных тел. Ассоциация с полевыми шпатами свидетельствует о пониженной кислотности растворов. Формирование шеелита в парагенезисе с мусковитом имеет место в широком интервале рН и активности фтористоводородной кислоты, но концентрации фтора в мусковитах шеелитовых месторождений в целом, по-видимому, ниже, чем вольфрамитовых.

Так, на Комсомольском месторождении в Забайкалье содержание фтора в мусковите из грейзенов с шеелитом составляет 0,19% (Калинин, 1965). На месторождении Караоба, где шеелит встречается во флюорит-мусковитовой породе, развивающейся по известнякам, слюда содержит около 0,5% фтора. Более высокие содержания фтора в мусковитах, ассоциирующих с шеелитом, нам не известны.

Низкая активность фтористоводородной кислоты во многих случаях связана с пониженной кислотностью гидротерм, и определение роли каждого из этих факторов в отдельности связано со значительными трудностями. Локализацией того, что понижение кислотности способствует кристаллизации шеелита, служат многочисленные случаи замещения вольфрамита шеелитом, которые наблюдаются почти на всех вольфрамитовых месторождениях в стадию понижающейся кислотности. Этот процесс широко проявлен на месторождениях Южный Джаур в Казахстане (Щерба, 1960), Запан и Экин-Убур в Забайкалье (Рипп, 1966), на месторождениях Восточной Калбы, описанных Н.К.Морозенко (1937), и других.

Приведенные факты хорошо подтверждают выводы, полученные с помощью физико-химических диаграмм, о том, что кристаллизация шеелита происходит в более щелочной среде, чем кристаллизация вольфрамита и при меньшей концентрации летучих – фтора, углекислоты, которые препятствуют отложению шеелита в большей степени, чем вольфрамита (рис. 28–30). Отсутствие шеелита в кислых фациях грейзеновых месторождений при низкой активности фтористоводородной и угольной кислот хорошо объясняется растворением его по мере перехода кальция во вполне подвижное состояние (рис. 33, 34).

При высоких температурах шеелит более устойчив, чем вольфрамит. Раннее по сравнению с вольфрамитом образование шеелита отмечается на некоторых месторождениях Казахстана, например, на месторождении Саран, где молибденит и шеелит отлагаются в кварцевых и кварц-полевошпатовых прожилках при температурах порядка 400°С (Щерба, 1960). Вольфрамит на этом месторождении образуется в более позднюю стадию, замещая шеелит.

Богатые молибденом шеелиты на месторождениях грейзеновой формации, так же как и на скарновых месторождениях, связаны с процессами сравнительно высокотемпературными, протекающими в условиях повышенной кислотности и низкой активности летучих. Эти шеелиты ассоциируют с кварцем и полевым шпатом. В кварц-ортоклазовых метасоматитах, например, обнаружен сейригит состава $\text{CaW}_{0,65}\text{Mo}_{0,38}\text{O}_4$ на описанном В.В.Дистлером и О.В.Кузьминой (1966) месторождении Восточного Забайкалья. При падении температуры и увеличении окислительного потенциала, судя по парагенезису с магнетитом и гематитом, этот сейригит разлагается с выделением молибденита. В тесной ассоциации с полевыми шпатами залегают гнезда кварц-шеелитовых пород Синегорского рудопроявления в Приморье, в шеелитах которого содержится до 11 мол. % молибдена; и температуры образования которого, судя по форме кривых растрескивания, приводимых в работе Ю.Г.Иванова и Г.Б.Левашова (1964), имели величину порядка 300°С.

Перейдем далее к вопросу о том, насколько результаты физико-химического анализа условий отложения молибденита согласуются с материалами геологических исследований на молибденовых месторождениях.

Молибденит встречается на месторождениях различных генетических типов, формирование которых происходило в широком температурном интервале.

В высокотемпературных условиях на месторождениях грейзеновой формации образование молибденита происходит в сравнительно узкой зоне перехода полевошпатовых фаций метасоматитов, залегающих в основном ниже рудного горизонта, в серицитовые фации. Кварцево-сланцевые грейзены залегают, как правило, выше зоны отложения основной части молибденита. Такое положение оруденения свидетельствует о кристаллизации молибденита в условиях нарастающей кислотности гидротермальных растворов.

Величина кислотности, при которой происходит отложение молибденита, для отдельных месторождений и рудных тел колеблется. В одних случаях отложение его происходит в ассоциации с полевыми шпатами, в других — в ассоциации с мусковитом (серицитом).

На месторождении Восточный Коунрад, по Ф.В.Чухрову и Л.Б.Шлайн (1963), молибденит отлагался в ассоциации с мусковитом и пиритом выше зоны кварц-полевошпатовых метасоматитов, но ниже зоны широкого развития кварц-мусковитовых грейзеновых образований с пиритом, иногда с вольфрамитом. Зонами кварц-серицитового замещения сопровождаются рудные тела Шахтаминского месторождения в Забайкалье, Июльского в Казахстане (Щерба, 1960) и других. Примечательно, что концентрация фтора в мусковитах молибденовых месторождений, судя по данным Ф.В.Чухрова (1960) для Коунрада, достаточно высока и достигает 2,0 вес.%,

В ассоциации с полевыми шпатами образуется ранняя молибденитовая минерализация на месторождении Батыстау, Караджаг и многих других. Связь молибденовой минерализации с полевошпатово-кварцевыми метасоматитами подчеркивалась В.И.Рехарским (1966).

Для топазовых богатых фтором фаций метасоматитов и жил молибденит не характерен. Этот широко известный факт объясняется образованием растворимых фторсодержащих комплексов молибдена, в равновесии с которыми поле кристаллизации молибденита, как это видно из диаграмм $Eh - pH$ (рис. 19), сокращается. Однако молибденитовая минерализация на грейзеновых, в частности вольфрамитовых месторождениях, формирующихся при высокой активности фтора, отмечается довольно часто. Во многих случаях она является, по-видимому, близкой по времени к вольфрамитовой и топазовой, как это отмечалось О.Д.Левицким (1964) для некоторых жил Белухинского и Куранжинского месторождений Забайкалья. Но молибденит здесь локализуется в зальбандах рудных тел в ассоциации с мусковитом и полевыми шпатами. Исключением из этого правила является месторождение Шерлова гора, на котором описана (Левицкий, 1964) ассоциация молибденита с ферберитом среди топазово-сидерофиллитовых грейзенов. Устойчивость этого парагенезиса объясняется, скорее всего, необычно низкими значениями окислительного потенциала, благодаря которым и появляется на этом месторождении сидерофиллит.

В большинстве случаев молибденит на богатых фтором грейзеновых месторождениях кристаллизуется либо раньше минералов наиболее кислых фаций, либо позже. Он ассоциирует с мусковитом, полевыми шпатами, иногда флюоритом, пиритом и чаще всего образуется позднее, чем минералы олова и вольфрама. Отложение молибденита на поздних стадиях гидротермального процесса отмечается на многих вольфрамовых месторождениях Казахстана (Щерба, 1960) и Забайкалья (А.Ф.Коржинский, 1967).

Кристаллизация молибденита на последних стадиях гидротермального процесса становится возможной благодаря тому, что при понижении температуры область устойчивости молибденита заметно расширяется (рис. 7, 15). Он становится устойчивым в более щелочных средах и при более высоком окислительном потенциале. И хотя для отложения молибденита по-прежнему благоприятна повышенная кислотность растворов, поле его устойчивости охватывает также щелочные среды, в которых молибденит нередко отлагается в ассоциации с хлоритом, кальцитом, серпентином, как это описывается на месторождениях Шалгия в Казахстане (Щерба, 1960), Гумбейских и Турьинских на Урале (Д.С.Коржинский, 1959; Баклаев, Баклаева, 1959).

Парагенезис молибденита с кальцитом, альбитом и хлоритом характерен для верхних частей наиболее низкотемпературных месторождений уранинит-молибденитовой формации (Рехарский, 1959, 1966). На этих же месторождениях широким развитием пользуется гематит, появление которого свидетельствует о высоком окислительном потенциале среды. В средах с повышенной щелочностью и при повышенном окислительном потенциале, как следует из упомянутых диаграмм (рис. 7), молибденит может кристаллизоваться только при пониженных температурах.

На месторождениях с широким развитием сульфидной минерализации молибденит встречается редко и в незначительных количествах. Он описан на некоторых колчеданных месторождениях Урала, Рудного Алтая, Кавказа, но в целом для месторождений с низкотемпературными сульфидными, в частности свинцово-цинковыми рудами, молибденит не характерен. Причину этого явления можно видеть в образовании при высоких концентрациях H_2S растворимых тиомолибдатных комплексов, в равновесии с которыми увеличение активности серы, как видно из диаграмм $lg[H_nS^{(2-n)}] - pH$ и $Eh - pH$ (рис. 14, 15), препятствует кристаллизации молибденита. Появление тиомолибдатных комплексов в низкотемпературных условиях имеет место при сравнительно небольших концентрациях сероводородной кислоты и, судя по данным экспериментальных работ и расчетов, отраженных на диаграммах $lg[H_nS^{(2-n)}] - pH$ (рис. 13), участие их в процессах минералообразования представляется вероятным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химические аспекты проблемы отложения рудных минералов разработаны значительно слабее, чем геолого-тектонические, и настоящая работа призвана несколько уменьшить этот разрыв в отношении месторождений молибдена и вольфрама. Применение физико-химических расчетов для изучения конкретных геологических объектов представляет часто весьма сложную задачу. Сложность ее обусловлена необходимостью иметь об изучаемом природном объекте информацию достаточно полную для воспроизведения физико-химической модели процесса, приводящего к возникновению этого объекта. Такое воспроизведение, как показывает опыт, возможно только при весьма детальном изучении месторождений, включая практически все данные общегеологического, петрографо-минералогического и геохимического характера. Чем полнее изучено месторождение, тем надежнее и эффективнее приложение результатов физико-химического анализа для интерпретации его генетических особенностей.

В главах IV и V рассмотрено большое число возможных вариантов систем, различающихся по характеру поведения компонентов, набору факторов равновесия, концентрации растворенных веществ. Эти системы соответствуют процессам минералообразования, протекающим в различных геологических условиях. Но работа далека от исчерпывающего охвата имеющихся в природе соотношений. В ней не учтены равновесия с силикатами, расчет которых потребовал бы большего количества дополнительных термодинамических констант, не рассмотрены некоторые достаточно важные в практическом отношении варианты, например такие, как устойчивость вольфрамита при вполне подвижном поведении марганца и инертном железа. Все эти случаи еще ждут своего рассмотрения.

Пользуясь диаграммами, следует иметь в виду, что здесь рассматриваются равновесия только в водных растворах, при давлении, близком к давлению насыщенного пара (см. главу II), хотя при температурах более 300°С давление оказывает существенное влияние на химические равновесия с участием диссоциированных веществ. Экспериментальные определения влияния давления на константы диссоциации проделаны для небольшого числа соединений (Franck, 1956, 1961; Quirst and oth., 1963, 1965; Fogo and oth., 1954). Если распространить эти результаты на изученные в работе соединения, то можно предполагать, что увеличение давления будет препятствовать осаждению соединений молибдена и вольфрама из раствора, а уменьшение давле-

ния — способствовать их осаждению. В геологической литературе уже имеются попытки физико-химических построений с учетом давления на основе упомянутых выше работ (Говоров, 1968).

Кроме того, все приведенные в работе диаграммы отражают пределы устойчивости минералов в равновесии с раствором при свободном росте кристалла в среде, не занятой другими твердыми фазами. Возможности метасоматического роста кристалла на месте другого индивида определяются соотношением величин кристаллизационной силы этих кристаллов, которое зависит от степени пересыщения раствора компонентами, входящими в состав кристаллов (Коржинский, 1949). В результате может оказаться, что и в благоприятных для отложения рудного минерала условиях, в пределах поля его устойчивости, кристаллизация его в породах не будет иметь места, если раствор по отношению к породообразующим минералам пересыщен в большей степени, чем к рудному минералу. Отложение рудного вещества в этом случае возможно только в пустотах.

Точность определения и надежность экстраполяции многих используемых в работе термодинамических величин является, может быть, слишком приблизительной. Но изучение геологических процессов даже на таком уровне точности позволяет вскрыть некоторые практически важные закономерности, дает новые критерии рудоносности. Физико-химические построения оказывают большую помощь в расшифровке условий формирования месторождений, помогают выявить их генетические особенности, облегчая тем самым задачу поисков и, особенно, оценки рудных тел и рудопроявлений.

Л и т е р а т у р а

- Абдуллаев Х.М.* Геология шеелитоносных скарнов Средней Азии. Собрание соч., т. II. Изд. "Наука", Узб. ССР, Ташкент, 1964.
- Алексеева И.И.* Изучение полимеризации молибденовой кислоты кинетическим методом. Журн. неорг. хим., 1967, 12, вып. 7.
- Арутюнян Л.А.* Об устойчивости воднорастворимых форм молибдена в серо-содержащих растворах при высоких температурах. Геохимия, 1966, № 4.
- Бабко А.К., Гетьман Ф.Е.* Хлоридные комплексы пентавалентного молибдена. Журн. неорг. хим., 1959, 4, вып. 3.
- Баклаев Я.П., Баклаева М.В.* Самородный висмут и некоторые другие минералы из Туринских меднорудных месторождений на Урале. Тр. горн.-геол. ин-та УФ АН СССР, 1959, вып. 42.
- Бакуменко И.Т.* О процессах образования высокотемпературных зон пегматитов. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. I. Изд. "Наука", 1968.
- Банщикова И.В.* Стадийность минерализации месторождения Караоба по данным изучения газовой-жидких включений в минералах. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия". Изд. "Наука", 1965.
- Барабанов В.Ф.* Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд. Ленингр. ун-та, 1961.
- Барабанов В.Ф.* Минералогия и генезис вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. В кн. "Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений". Изд. Ленингр. ун-та, 1967.
- Берзина А.П., Сотников В.И.* О физико-химических особенностях рудообразующих растворов Сорского месторождения. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. I, Изд. "Наука", 1968.
- Боголепов В.Г., Бочаров В.Е.* О методах выявления и некоторых причинах возникновения вертикальной метасоматической зональности на примере грейзеновых месторождений Центрального Казахстана. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. I. Изд. "Наука", 1968.
- Борина А.Ф.* Водно-солевые растворы при высоких давлениях и температурах как возможная среда переноса рудных элементов в гидротермальных условиях. Геохимия, 1963, № 7.
- Борина А.Ф., Равич М.И.* Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе хлорида лития. Журн. неорг. хим., 1964, 9, вып. 4.

- Брызгалин О.В.* Моделирующий эксперимент для решения некоторых вопросов геохимии вольфрама. В кн. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов". Изд. АН СССР, 1962.
- Брызгалин О.В.* Экспериментальные исследования в области генезиса эндогенных вольфрамовых месторождений. В кн. "Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур". Изд. "Наука", 1965.
- Брызгалин О.В.* О влиянии состава растворов на форму переноса вольфрама в гидротермальных условиях. В кн. "Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений". Изд. Ленингр. ун-та, 1967.
- Быбочкин А.М.* Месторождения вольфрама и закономерности их размещения. Изд. "Недра", 1965.
- Васильева И.А., Мудрецова С.Н., Никитина С.Д.* Термодинамика системы Са - W - O. Журн. физ. хим., 1968, 62, вып. 1.
- Верятин У.Д., Машурев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Рогожкин Б.Д., Коробов И.В.* Термодинамические свойства неорганических веществ (справочник). Атомиздат, 1965.
- Воробев С.П., Давыдов Н.П., Шилин И.В.* Поведение молибдена (VI) в хлорнокислых и азотнокислых растворах. Журн. неорг. хим., 1967, 12, вып. 8.
- Гаррелс Р.М.* Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. Изд. иностр. лит., 1962
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. Изд. "Мир", 1968.
- Гитар Ж., Лаффитт П.* Скарны пика Костабонн (Восточные Пиренеи). В кн. "Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд", т. I. Изд. АН СССР, 1961.
- Говоров И.Н.* Термодинамическая теория гидротермального минералообразования и ее приложение к расчету и интерпретации системы турмалина. Тезисы докладов на VIII Всесоюз. совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии. Новосибирск, 1968.
- Говоров И.Н., Филиппова Т.Г., Ефимова М.И.* Химизм и температура минералообразующих растворов редкометалльных месторождений Дальнего Востока, связанных с гранитоидными интрузиями. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. I. Изд. "Наука", 1968.
- Губанов А.М., Зеленко Б.Ф.* Изменение пород, вмещающих молибденит-шеелитовое оруденение на месторождении Чорух-Дайрон. В кн. "Второе совещ. по минералогии, геохимии, генезису и возможностям комплексного использования вольфрамовых месторождений СССР", тезисы докл. Изд. Ленингр. ун-та, 1968.
- Дистлер В.В., Кузьмина О.В.* О сейригите из молибденового месторождения Восточного Забайкалья. В кн. "Новые данные о минералах СССР". Тр. минер. музея им. Ферсмана, 1966, вып. 17
- Доломанова Е.И.* Оловянно-вольфрамовые месторождения Ингодинского рудного узла и их генетические особенности. Тр. ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 23.
- Дорофеев Д.А.* Один из типов вольфрамовых месторождений Восточной Якутии. В кн. "Материалы по геологии и полезным ископаемым Якутской АССР", вып. 5. Госгеолтехиздат, 1961.

- Ермилова Л.П.* Минералы молибдено-вольфрамового месторождения Караоба в Центральном Казахстане. Изд. "Наука", 1964.
- Жариков В.А.* Условия образования скарновых руд. В кн. "Генетические проблемы руд". Междунар. геол. конгресс, XXI сессия. Докл. советских геологов. Проблема 16. Госгеолтехиздат, 1960.
- Жариков В.А.* Кварц-полевошпатовые метасоматиты в скарновых месторождениях. Докл. АН СССР, 1961, 138, № 3.
- Жариков В.А., Омельяненко Б.И.* Некоторые проблемы изучения изменений вмещающих пород в связи с металлогеническими исследованиями. В кн. "Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов". Изд. "Недра", 1965.
- Жаркова Л.А., Герасимов Я.Н.* Приближенный расчет термодинамических характеристик вольфрамов и молибдатов двухвалентных металлов. Журн. физ.хим., 1961, 35, вып. 10.
- Загрузина И.А., Колесниченко П.П.* Новые данные о гранитах Иультинского оловянно-вольфрамового месторождения. В кн. "Позднемеловые гранитоиды Чукотки". Тр. СВКНИИ, 1965, вып. 12, Магадан.
- Зильберминц А.В.* Геология и генезис Иультинского оловянно-вольфрамового месторождения. Изд. "Наука", 1966.
- Иванов В.В.* Условия образования и состав гидротерм областей современного вулканизма. В кн. "Проблемы гидрогеологии". Госгеолтехиздат, 1960.
- Иванов В.В.* Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. Тр. лаб. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19.
- Иванов Ы.Г., Левашов Г.Б.* К вопросу о типах вольфрамового оруденения. Информац. сборник Приморск. геологич. управл., 1964, № 5, Владивосток.
- Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л.* Формы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. Геохимия, 1968, № 8.
- Ивашенцов А.Г.* Оловянно-вольфрамовое оруденение в скарнах истоков р. Варзоб. Сов. геол., 1947, № 14-15.
- Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. Изд. "Химия", 1966.
- Ионов С.П., Ионова Г.В.* Потенциал ионизации и распределение электронной плотности в системах $\text{MX}_k^{\text{п} \pm}$. Журн. неорг. хим., 1967, 12, вып. 11.
- Калинин А.С.* Грейзены Гыр-Галунского интрузива. В кн. "Петрография Восточной Сибири", т. 3. Изд. "Наука", 1965.
- Калинин А.С., Кашик С.А.* К вопросу о формах растворенного железа в гидротермальных растворах. Докл. АН СССР, 1968, 182, № 1.
- Карамян К.А., Маданян О.Г.* Термометрические исследования жильного кварца и стадийность формирования Каджаранского медномолибденового месторождения. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. II. Изд. "Наука", 1968.
- Карапетьяниц М.Х.* Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
- Карапетьяниц М.Х., Карапетьяниц М.Л.* Таблицы некоторых термодинамических свойств различных веществ. Тр. хим.-технологич. ин-та, 1961, вып. 34.
- Карякин Ю.В., Крячко Э.Н.* Фторидные комплексы Mo^{VI} в разбавленных водных растворах. Журн. неорг. хим., 1967, 12, вып. 10.

- Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С., Левицкий Э.А.* О реакции диспропорционирования пентавалентного молибдена в щелочной фазе. Журн. неорг.хим., 1961, 6, вып. 2.
- Козинцева Т.Н.* Растворимость сероводорода в воде и солевых растворах при повышенных температурах. В кн. "Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур". Изд. "Наука", 1965.
- Кожорин А.М., Кожорина Д.К.* Температуры образования кварца продуктивных стадий оловянно-вольфрамового месторождения турмалинового типа. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. II. Изд. "Наука", 1968.
- Колтун Л.И., Ляхов Ю.В., Мязь Н.И., Пизнюр А.В., Руденко Г.Ф., Симкив Ж.А.* К вопросу о составе рудообразующих растворов золоторудных, молибденовых и оловянно-вольфрамовых месторождений Восточного Забайкалья. В кн. "Тезисы докладов III Всес.совещ. по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов", 1968.
- Кононов О.В.* О поведении вольфрама и молибдена в процессе формирования Тырны-Аузского скарнового месторождения. Вестн. Моск. ун-та, сер. биол., почвов., геол., геогр., 1958, № 3.
- Коренбаум С.А.* Минеральные парагенезисы тальковых месторождений. Изд. "Наука", 1967.
- Коржинский А.Ф.* Околорудные изменения боковых пород Гумбейских месторождений шеелита. Тр. Горно-геол. ин-та УФ АН СССР, 1959, вып. 42.
- Коржинский А.Ф.* Гидротермально-измененные породы редкометалльных месторождений Восточной Сибири. Изд. "Наука", 1967.
- Коржинский Д.С.* Термодинамические потенциалы открытых систем и пример их применения в геохимии. Изв. сектора физ.-хим. анализа, 1949, 19.
- Котов Е.И., Тимофеев А.В., Хотеев А.Д., Пашков Ю.Н.* Некоторые результаты определения относительных температур минералообразования кварц-молибденитовых месторождений методом декрепитации. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. II. Изд. "Наука", 1968.
- Краткий справочник физико-химических величин. Изд. "Химия", 1965.
- Кристалльный Б.В.* О стадийности процесса эндогенного минералообразования в рудоносных зонах Чорух-Дайронского рудного поля. Геол.рудн.-ный, 1963, № 1.
- Лазько Е.М., Дорошенко Ю.П., Колтун Л.И., Ляхов И.В., Мязь Н.И., Пизнюр А.В.* О физико-химических условиях формирования постмагматических месторождений Восточного Забайкалья. В кн. "Тезисы докладов III Всес.совещ. по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов", 1968.
- Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Изд. иностр. лит., 1954.
- Левицкий О.Д.* Геология рудных месторождений Забайкалья. Изд. "Наука", 1964.
- Лесняк В.Ф.* Опыт минералотермометрических исследований Тырны-Аузского скарново-рудного комплекса на Северном Кавказе. Тр. Всес. научно-исслед. ин-та пьезоопт. мин. сырья, 1957, 1, вып. 2.

- Лесняк В.Ф.* О некоторых особенностях формирования скарново-рудных комплексов. Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15.
- Летников Ф.А.* Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. Изд. "Недра", 1965.
- Лугов С.Ф.* Геологические особенности оловянно-вольфрамового оруденения Чукотки и вопросы поисков. Изд. "Недра", 1965.
- Лугов С.Ф.* Особенности минерального состава вольфрамитовых месторождений Центральной Чукотки. В кн. "Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений". Изд. Ленингр. ун-та, 1967.
- Малинин С.Д.* Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. В кн. "Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур". Изд. "Наука", 1965.
- Мамонтов Б.В.* Температурные условия образования Южно-Янгиканского медно-молибденового месторождения. В кн. "Тезисы докл. 3-го Всесоюзн. совещ. по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов", 1968.
- Маракушев А.А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд. "Наука", 1965.
- Махон У.А.* Химические исследования пара и воды, выделяющихся из скважин и горячих источников Каверау. В кн. "Геохимия современных поствулканических процессов". Изд. "Мир", 1965.
- Меерсон Г.А., Зеликман А.И.* Металлургия редких металлов. Metallurgizdat, 1955.
- Морозенко Н.К.* Прииртышский гранитный массив и связанные с ним месторождения олова и вольфрама (Восточная Калба). Ленинград-Москва, 1937.
- Набоко С.И.* Вулканические эксгаляции и продукты их реакций. Тр. лаб. вулканологии АН СССР, 1959, вып. 16.
- Набоко С.И.* Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд. АН СССР, 1963.
- Набоко С.И.* Современные фации гидротермально-измененных пород. В кн. "Современный вулканизм". Тр. II Всес. вулканологич. совещ., т. I. Изд. "Наука", 1966.
- Наковник Н.И.* Грейзены. В кн. "Измененные околорудные породы и их поисковое значение". Госгеолтехиздат, 1954.
- Наумов В.Б., Иванова Г.Ф.* О температурах образования вольфрамитовых месторождений грейзенового типа в Восточном Забайкалье. В кн. "Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений". Изд. Ленинград. ун-та, 1967.
- Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л.* Термодинамические потенциалы ионов в водных растворах при повышенных температурах. Докл. АН СССР, 1966, 170, № 4.
- Нечелюстов Н.В.* Месторождения шеелита в Средней Азии. Сов. геол., 1947, № 14-15.
- Нечелюстов Н.В.* О стадиях процесса минерализации на месторождениях скарново-вольфрамовой формации Средней Азии. В кн. "Второе совещание по минералогии, геохимии, генезису и возможностям комплексного использования вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов. Изд. Ленингр. ун-та, 1968.

- Пизнир А.В.* Особенности формирования Жирекенского молибденового месторождения (Забайкалье). В кн. "Тезисы докладов III Всес. совещания по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов", 1968.
- Повилайтис М.М.* Основные черты минералогии Джидинского молибденово-вольфрамового месторождения. Тр. ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 24.
- Прошина З.В., Резухина Т.Н.* Определение теплот образования $MnWO_4$ и $NiWO_4$. Журн. неорг. хим., 1960, 5, вып. 5.
- Лэк А.В.* Геологическое строение рудного поля и месторождения Тырны-Ауз. Тр. ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 56.
- Равич М.И., Борина А.Ф.* Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе $KCl + NaCl$. Журн. неорг. хим., 1965, 10, № 3.
- Резников А.А., Нечаева А.А.* Окисление молибденитов. Информац. сборник ВСЕГЕИ, 1962, № 56
- Резухина Т.Н., Герасимов Я.И., Симаков Ю.П.* Термодинамика редких металлов. Вестн. МГУ, сер. хим., 1949, 6, 103.
- Резухина Т.Н., Левицкий В.А.* Термодинамические свойства молибдатов щелочноземельных металлов. Изв. АН СССР, сер. неорг. мат., 1967, 3, № 1.
- Резухина Т.Н., Левицкий В.А., Френкель М.Я.* Термодинамические свойства вольфраматов бария и кальция. Изв. АН СССР, сер. неорг. мат., 1966, 2, № 2
- Рехарский В.И.* К вопросу о закономерностях распределения молибдена и урана в минерализованных зонах. Изв. АН СССР, сер. геол., 1959, № 8.
- Рехарский В.И.* О полевошпат-кварцевых метасоматитах молибденовых месторождений. В кн. "Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании". Изд. "Недра", 1966.
- Римская-Корсакова О.М., Сахоненко В.В., Кулик Н.А.* Лянгарское молибдено-вольфрамовое месторождение. Вестник Ленингр. ун-та, 1959, № 6.
- Рипп Г.С.* Новые данные о стадийности в формировании Булуктаевского молибдено-вольфрамового месторождения. В кн. "Мат. по геол. и пол. ископаемым Бурят. ССР", 1966, вып. 10.
- Рундквист Д.В.* Онтогенез и филогенез грейзеновых месторождений. Автореферат докт. диссертации. Ленинград, 1968.
- Рыженко Б.Н.* Определение константы диссоциации фтористоводородной кислоты в условиях замещения кальцита флюоритом. Геохимия, 1965, № 3.
- Рысс И.Г., Тульчинский В.Б.* Вторая константа диссоциации фтористоводородной кислоты H_2PO_3F . Журн. неорг. хим., 1961, 6, вып. 8.
- Сидоров С.С.* Термальные воды Курильских островов. В кн. "Современный вулканизм". Тр. II Всес. вулканологич. совещ., т. I. Изд. "Наука", 1966.
- Спицин В.И., Космодемьянская Г.В.* Термохимическое исследование реакций взаимодействия кремне-12-вольфрамовой кислоты с едким натром. Журн. неорг. хим., 1968, 13, вып. 8.
- Спицин В.И., Пирогова Г.Н.* Исследование растворов паравольфрамата натрия методом диализа. Журн. неорг. хим., 1957, 11, № 9.
- Справочник химика. Т. I. Госхимиздат, 1962.

- Сушевская Т.М., Иванова Г.Ф.* О составе минералообразующих растворов некоторых вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья (по данным газовой-жидких включений). *Геохимия*, 1967, № 9.
- Сушевская Т.М., Мрия Ф., Янечка.* Состав минералообразующих растворов месторождения Циновец (ЧССР). В кн. "Тезисы докладов III Всесоюз. совещ. по минералогической термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов", 1968.
- Уайт Д.Е.* Термальные воды вулканического происхождения. В кн. "Геохимия современных поствулканических процессов". Изд. "Мир", 1965.
- Уайт Д.Е., Андерсон Е.Г., Груббе Д.Е.* О вероятном рудообразующем магматическом расслоении и метаморфизирующихся породах, вскрытых глубокой скважиной в Южной Калифорнии. В кн. "Геохимия современных поствулканических процессов". Изд. "Мир", 1965.
- Уайт Д.Е., Уоринг Г.А.* Вулканические эманации. В кн. "Геохимия современных поствулканических процессов". Изд. "Мир", 1965.
- Урусов В.С., Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л.* Энергетические и термодинамические характеристики молибдатов и вольфраматов в связи с некоторыми чертами их геохимии. *Геохимия*, 1967, № 10.
- Усатая Е.С.* Об окислении молибденита в водных растворах. *Зап. Всес. мин. об-ва*, 1952, 81, вып. 4.
- Феодотьев К.М., Терешина И.А.* О некоторых внешних факторах миграции молибдена. В кн. "Вопросы геохимии", V, Тр. ИГЕМ, 1963, вып. 99.
- Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. Изд. иностр. лит., 1952.
- Хелгесон Г.К.* Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд. "Мир", 1967.
- Хитаров Н.И., Арутюнян Л.А., Рыженко Б.Н.* Влияние сероводорода на миграцию молибдена в виде кремнемолибденового комплекса в условиях повышенных температур. *Геохимия*, 1965, № 3.
- Хитаров Н.И., Рыженко Б.Н.* Об условиях возможного существования кремнемолибдата натрия в рудообразующих растворах. В кн. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов". Изд. АН СССР, 1962.
- Ходаковский И.Л., Жогина В.В., Рыженко Б.Н.* О константах диссоциации сероводородной кислоты при повышенных температурах. *Геохимия*, 1965, № 7.
- Ходаковский И.Л., Мишин И.В.* О произведении растворимости молибдата и вольфрамата кальция и соотношении повеллитовой и шеелитовой минерализации в гидротермальных условиях. *Геол. рудн. м-ний*, 1968, 10, № 5.
- Хрущов Н.А.* Тырны-Ауз, скарновое молибденово-вольфрамовое месторождение на С. Кавказе. *Сов. геол.*, 1958, № 2.
- Цап М.Л.* О взаимосвязи молибдена с кремневой кислотой. Условия образования синей кремнемолибденовой гетерополикислоты. *Заводская лаборатория*, 1955, 21, № 3.
- Чухров Ф.В.* Минералогия и зональность Восточного Коунрада. Тр. ИГЕМ, 1960, вып. 50.
- Чухров Ф.В., Шлайн Л.Б.* О количественной характеристике зонального изменения состава грейзенов на примере Восточного Коунрада. Конф. "Проблемы постмагматического рудообразования", т. I. Прага, 1963.

- Шмураева Л.Я.* Вольфрамовая минерализация Бом-Горхонского месторождения. В кн. "Второе совещ. по минералогии, геохимии, генезису и возможностям комплексного использования вольфрамовых месторождений СССР". Тезисы докладов, Изд. Ленингр. ун-та, 1968.
- Щеглов А.Д.* О некоторых особенностях формирования ртутно-сурьмяно-вольфрамовых месторождений Забайкалья. Зап. Всес. мин. об-ва, 1959, 88, вып. 1.
- Щелов А.Д.* Генетические особенности ртутно-сурьмяно-вольфрамовых месторождений Забайкалья. В кн. "Генетические проблемы руд". Междунар. геол. конгресс, XXI сессия. Докл. сов. геол. Проблема 16. Госгеолтехиздат, 1960.
- Щерба Г.Н.* Формирование редкометалльных месторождений Центрального Казахстана. Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1960.
- Щербина В.В.* Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентраций. В кн. "Вопросы геохимии и минералогии". Изд. АН СССР, 1956.
- Идин И.М.* Некоторые данные о температурных условиях и последовательности образования эндогенных руд Коунрадского месторождения. В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия", т. II. Изд. "Наука", 1968.
- Яковлева Р.А., Резухина Т.Н.* Теплоемкость вольфраматов кальция, марганца и кобальта при высоких температурах. Журн. физ. хим., 1960, 34, № 4.
- Яцимирский К.Б., Алексеева И.И.* Изучение спектров поглощения и определения констант диссоциации молибденовой кислоты. Изв. высш. учебн. завед., сер. химия и хим. технология, 1958, 1, № 3.
- Яцимирский К.Б., Алексеева И.И.* О состоянии молибденовой кислоты в слабокислых растворах. Журн. неорг. хим., 1959, 4, вып. 2.
- Яцимирский К.Б., Захарова Л.А.* Спектрофотометрическое исследование тиосолей молибдена в растворе. Журн. неорг. хим., 1963, 8, вып. 1.
- Яцимирский К.Б., Нарышкина Е.Ф.* Кинетика реакции окисления тиосульфата перекисью водорода в присутствии вольфрамовой кислоты. Журн. неорг. хим., 1958, 3, вып. 2.
- Яцимирский К.Б., Прик К.Е.* Комплексообразование вольфрама VI с некоторыми неорганическими лигандами в разбавленных растворах. Журн. неорг. хим., 1964, 9, вып. 1.
- Яцимирский К.Б., Романов В.Ф.* Кинетика и механизм реакции окисления n -фенилендиамина йодатом калия в присутствии соединения вольфрама (VI). Журн. неорг. хим., 1965, 10, вып. 7.

Barany R. Heats and free energies of formation of calcium tungstate, calcium molybdate and magnesium molybdate. U.S. Bur. Mines Rept. Invest., 1962, N 6143 (цитируется по Chem. Abstr., 1963, 58, N 6).

Bernard J.C. et Tridot G. Contribution à l'étude des thio tungstates et thiomolybdates alcalins: Identification et filiation de leurs ions en solution aqueuse. I. Préparation et étude de quelques thio tungstates et thiomolybdates alcalins. II. Sulfuration des solutions aqueuses de tungstates alcalins. III. Sulfuration des solutions aqueuses de molybdates alcalins. Bull. Soc. Chim. France, 1961, № 4.

- Chojnacka J.* Protonation of molybdate ions in nitric and perchloric acid solutions. *Roczn. Chem.*, 1965, 39, №2.
- Chojnacka J.* Mobility of tungstates and their polymerization. *Roczn. Chem.*, 1967, 41, №5.
- Chojnacka J.* Zastosowanie W¹⁸⁵ do badania procesow agregacji w roztworach wolframianow. *Nukleonika*, 1967, 12, №9.
- Cobble J.W.* Empirical consideration of entropy. II. The entropies of inorganic complex ions. *Journ. Chem. Phys.*, 1953, 21, №9.
- Connick R.E. and Powell R.E.* The entropy of aqueous oxy-anions. *Journ. Chem. Phys.*, 1953, 21.
- Cooper M.K. and Salmon J.E.* Condensed ions in aqueous solution. III. Ion-exchange behaviour of molybdate ions. *Journ. Chem. Soc.*, 1962, №5.
- Criss C.M. and Cobble J.W.* The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. V. The calculation of ionic heat capacities up to 200°. Entropies and heat capacities above 200°. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, №24.
- Davis S.G.* Mineralogy and genesis of the wolframite ore deposits at Needle Hill Mine, New Territories, Hong Kong. *Symp. on land use and mineral deposits in Hong Kong, Southern China and South-East Asia.* Hong Kong University Press, 1964.
- Duncan J.F., Kepert D.L.* Polyanion equilibria in aqueous solution. Part I. The quantitative analysis of acidified tungstate solutions. *Journ. Chem. Soc.*, 1961, №12.
- Duncan J.F., Kepert D.L.* Polyanion equilibria in aqueous solution. Part II. A thermodynamic study of the paratungstate anion. *Journ. Chem. Soc.*, 1962, №1.
- Ellis A.J. and Golding R.M.* The solubility of carbon dioxide above 100°C in water and in sodium chloride solutions. *Amer. Journ. Sci.*, 1963, 261, №1.
- Fogo J.K., Benson S.W., and Copeland C.S.* The dielectric constant of supercritical steam. *Journ. Chem. Phys.*, 1954, 22, №2.
- Franck E.U.* Hochverdichteter Wasserdampf. III. Ionendissoziation von HCl, KOH, H₂O in überkritischem Wasser. *Z. Phys. Chem.*, 1956, N.F., 8, H.3/4.
- Franck E.U.* Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel. *Angew. Chemie*, 1961, 73, №10.
- Geyer R., Henze G.* Die Redox-Potentiale des Wolframs in salzsauren Lösungen. *Z. anal. Chem.*, 1960, 177.
- Graham R.L., Heppler L.G.* Heats of formation of sodium molybdate, molybdic acid and aqueous molybdate ion. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, №19.
- Haeringer B. et Schwing J.P.* Influence de la force ionique sur les equilibres de condensation des molybdates. *Bull. Soc. Chim. France*, 1967, №2.
- Haight G.P.* Polarography of hexavalent molybdenum in hydrochloric acid. *Journ. Inorg. Nucl. Chem.*, 1962, 24.
- Jander G., Jahr K.F., Heikeshawen W.* Über amphotere Oxyhydrate, deren wässrige Lösungen und krystallisierende Verbindungen. XI. Mitt. Aufbau und Abbau hochmolekularer anorganischer Verbindungen in Lösung am Beispiel der Molybdate Polymolybdate und Polymolybdansäuren. *Z. anorg. all. Chem.*, 1930, 194.
- Jander G. und Krücker U.* Über Parawolframsäuren und Parawolframate. *Z. anorg. allg. Chem.*, 1951, 265.

- Goldstein G., Haeringer M., Lagrange Ph. Influence of the ionic strength on the condensation of molybdates. Proc. 10th Internat. Conf. Coord. Chem., Tokyo-Nikko, 1967, Abstr. Papers. Tokyo Chem. Soc. Japan, 1967.
- Jenkins I.L., Wain A.G. Molybdenum species in acid solution. Journ. Appl. Chem., 1963, 13.
- King E.G., Weller W.W. Low-temperature heat capacities and entropies at 298, 15°K of monotungstates of sodium, magnesium and calcium. U.S. Bur. Mines Rept. Invest., 1961, № 5791.
- Markham A.M., Kobe K.A. The solubility of carbon dioxide and nitrous oxide in aqueous salt solutions, Journ. Amer. Chem. Soc., 1941, 63.
- Muldrow C.N., Hepler L.G. Heats of precipitation and formation of lead and calcium molybdates. Journ. Phys. Chem., 1958, 62.
- Pistorius C., Sharp W. Properties of water. Part VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10–1000°C and 1–250,000 bars. Amer. Journ. Sci., 1960, 258.
- Quist A.S., Franck E.U., Jolley H.R. and Marshall W.L. Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. I. The conductances of potassium sulfate-water solutions from 25° to 800° and pressure up to 4000 bars. Journ. Phys. Chem., 1963, 67, № 11.
- Quist A.S., Marshall W.L. and Jolley H.R. Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. II. The conductances and ionization constants of sulfuric acid-water solutions from 0 to 800° and at pressures up to 4000 bars. Journ. Phys. Chem., 1965, 69, № 8.
- Ripan R. and Puscasin M. Heteropolytungstates with transition metal ions (Ni Fe). Powder X-ray diffraction study. Z. anorg. allg. Chem., 1968, 358, № 1–2.
- Robie R.A. Thermodynamic properties of minerals. Washington, 1962.
- Robinson R.A., Bowen V.E. Properties of aqueous mixtures of pure salts. Thermodynamics of the ternary system: water – sodium chloride – calcium chloride at 25°C. J. Res. Nat. Bur. Standarts, 1966, 70, № 4.
- Rohwer E.F., Gruywagen J.J. Monomeric chloro-complexes of molybdenum (VI). Journ. S. Afric. Chem. Inst., 1966, № 1.
- Rossini F.D., Wagman D.D., Evans W.H., Levine S. and Jaffee. Selected values of chemical thermodynamic properties. Nat. Bur. Stand., 1952, Circ. 500.
- Sasaki Y., Sillen L.G. and Lindquist I. On the first equilibrium steps in the acidification of the molybdate ion. Journ. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 9.
- Saxena R.S., Jain M.C., Mittal M.L. Electrometric investigations of an acid-thiomolybdate system and the formation of polyanions. Austr. Journ. Chem., 1968, 21, № 1.
- Schwarzenbach G. and Meier J. Formation and investigation of unstable protonation and deprotonation products of complexes in aqueous solution. Journ. Inorg. Nucl. Chem., 1958, 8.
- Singh S.S. Polarographic Behaviour of Tungstate in Hydrochloric Acid. Z. Phys. Chem., 1967, 56, № 5/6.
- Sourirajan S., Kennedy G.G. The system H₂O–NaCl at elevated temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., 1962, 260.
- Tai An-pang, Wang Tsan-wen Degree of polymerization of tungstic acid at the first stage of acidification of sodium tungstate. Sci. Sinica, 1965, 14, № 4.

- Takenouchi S., Kennedy G.C.* The binary system H_2O-CO_2 at high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., 1964, 262, № 9.
- Takenouchi S., Kennedy G.C.* The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. Amer. Journ. Sci., 1965, 263, № 5.
- Tammann G., Westerhold F.* Chemische Reaktionen in Pulverförmigen Gemeng zweier Kristallarten. Z. Anorg. Chem., 1925, 149, № 1.
- Weller W.W.* Low-temperature heat capacities and entropies at 298°K of ferrous molybdate and ferrous tungstate. U.S. Bur. Mines Rept. Invest., 1966, № 6782.
- Weller W.W., King E.G.* Low-temperature heat capacities and entropies at 298,15°K of monomolybdates of sodium, magnesium and calcium. U.S. Bur. Mines Rept. Invest., 1963, № 6147.
-

Иллюстрации

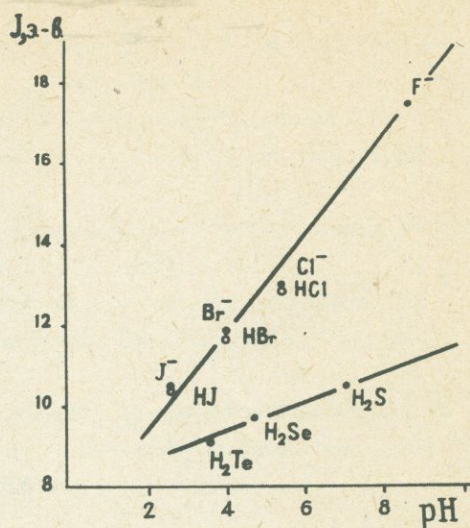
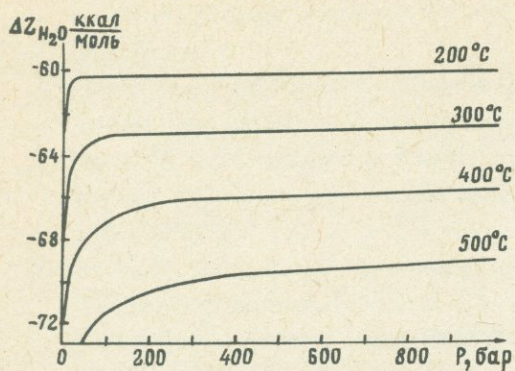


Рис. 1. Диаграмма зависимости свободной энергии Гиббса (ΔZ_{H_2O}) для воды от давления при температурах 200, 300, 400 и 500°C, по данным Писториуса и Шарпа (Pistorius and Sharp, 1960).

Рис. 2. Диаграмма зависимости между pH диссоциации кислот и потенциалами ионизации молекул и атомов (I, ε, σ).

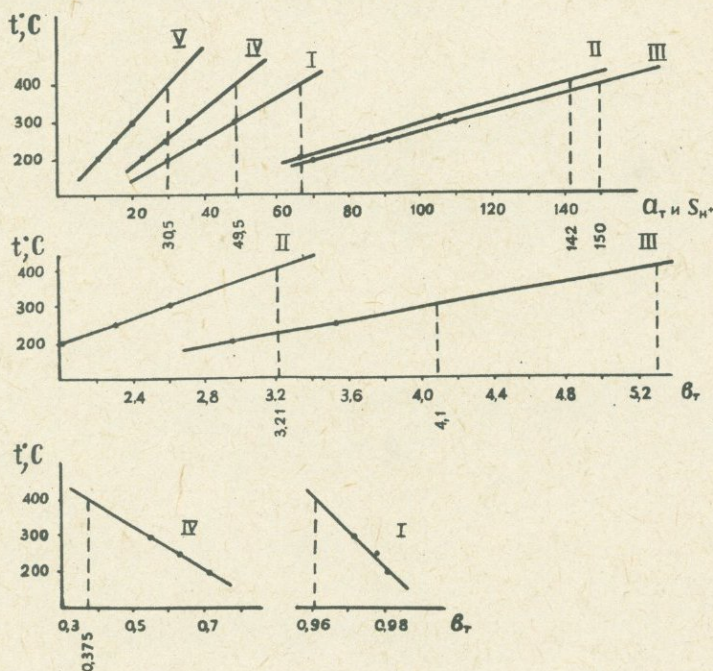


Рис. 3. Графики экстраполяции значений энтропии иона водорода (S_{H^+}) и констант a_T и b_T в формуле Крисс и Коббла (Criss and Cobble, 1964) для ионов различного типа. I — анионы и OH^- ; II — оксианионы; III — кислые оксианионы; IV — катионы; V — ион водорода.

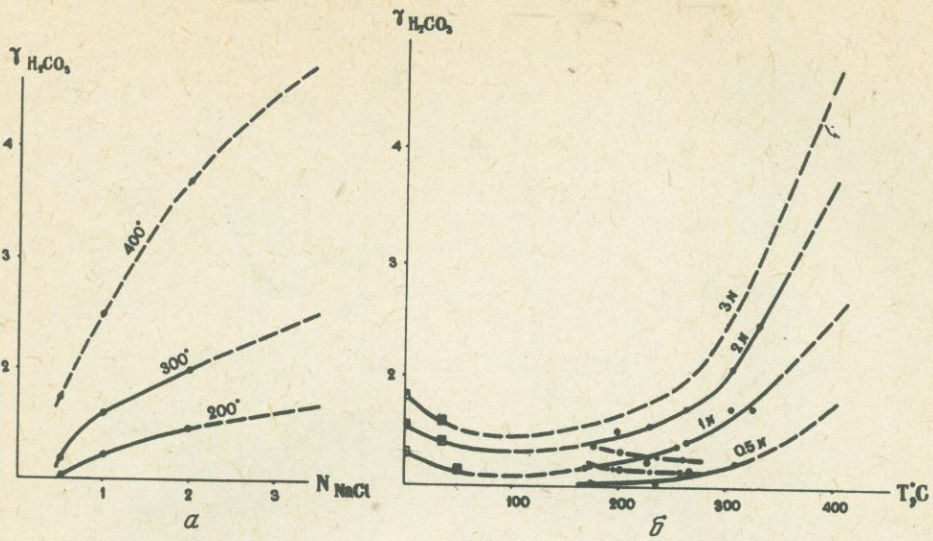


Рис. 4. Графики экстраполяции коэффициентов активности H_2CO_3 в растворах с концентрацией $NaCl$ 0,5, 1 и 2 моль/л до: (а) – концентраций 3 моль/л и (б) – температур $400^\circ C$. Вычислено по данным Эллиса и Голдинга (точки) и Маркама и Коба (квадраты) (Ellis, Golding, 1963; Markham, Kobe, 1941). Штрих-пунктирными линиями и кружками показаны коэффициенты активности H_2S , по данным Т.Н.Козинцевой (1965), при концентрации $NaCl$ 0,5 моль/л (нижняя линия) и 1 моль/л – (верхняя линия).

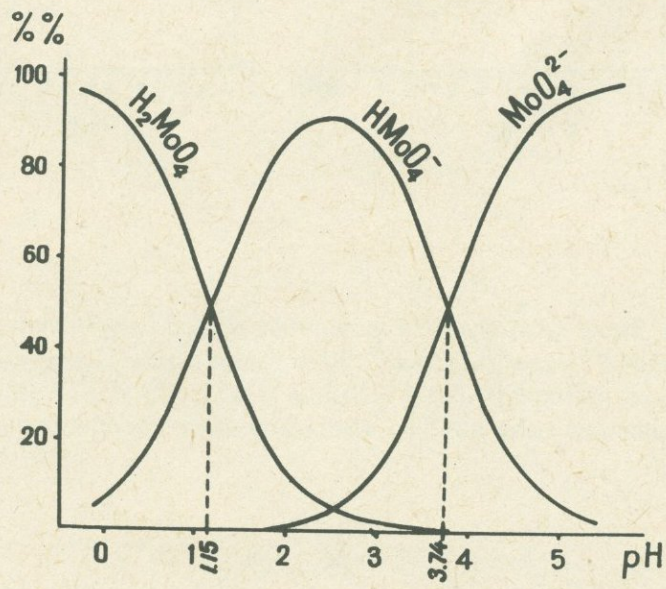


Рис. 5. Относительное содержание MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$ и H_2MoO_4 в процентах, в зависимости от pH (по К.Б.Яцимирскому и И.И.Алексеевой, 1958).

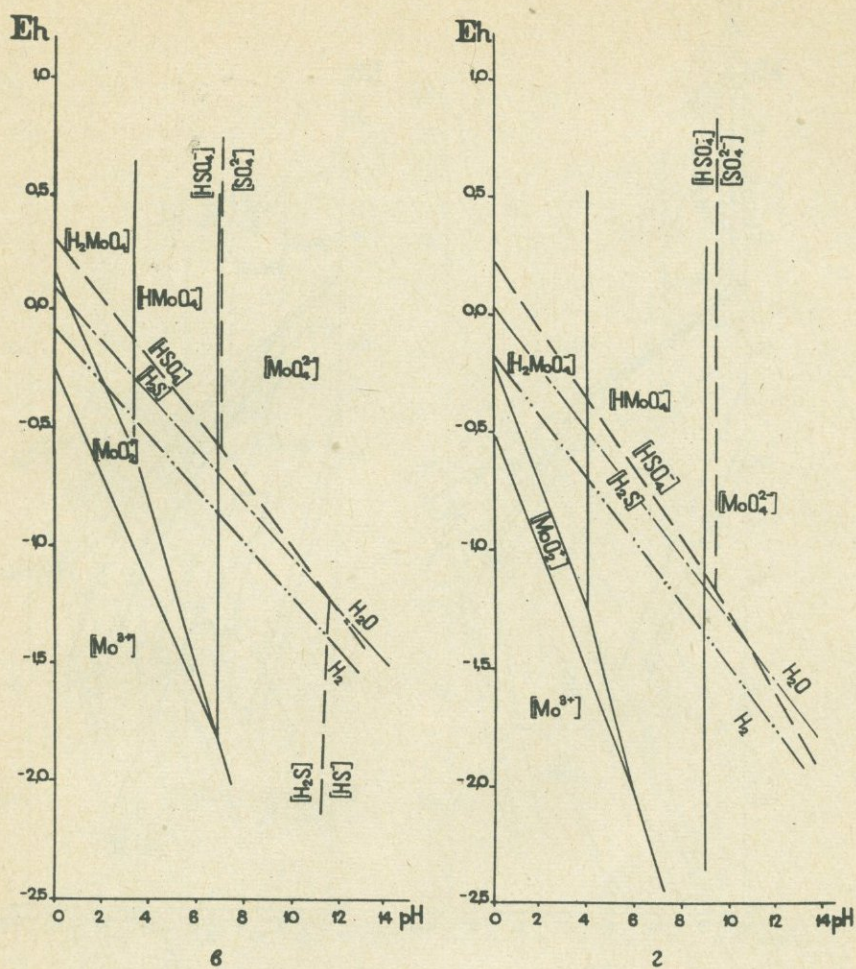
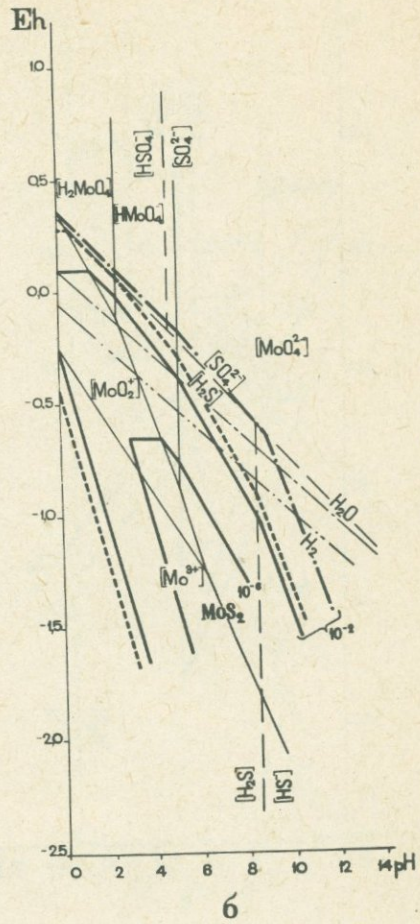
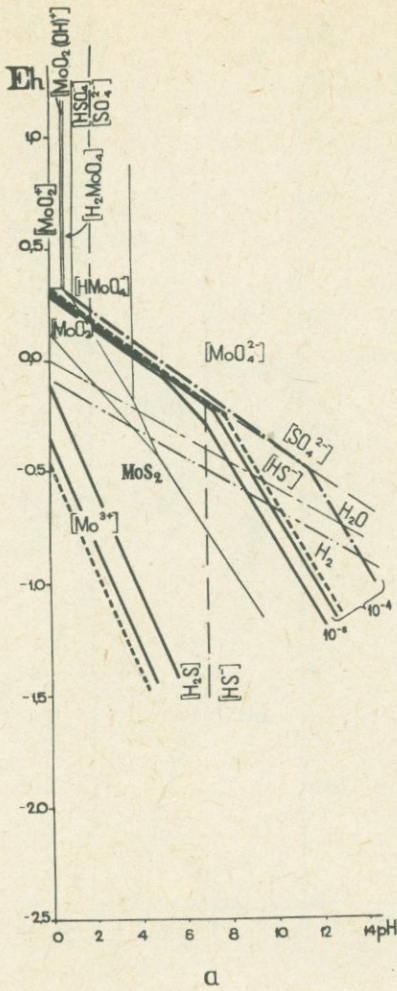


Рис. 6. Диаграммы Eh – pH состояния растворимых форм молибдена при низкой концентрации молибдена ($< 10^{-4}$ моль/л), серы, фтора и температурах: 298° К (а); 473° К (б); 573° К (в); 673° К (г). Показаны линии, ограничивающие поле устойчивости воды при 1 атм и 1000 атм давления водорода.



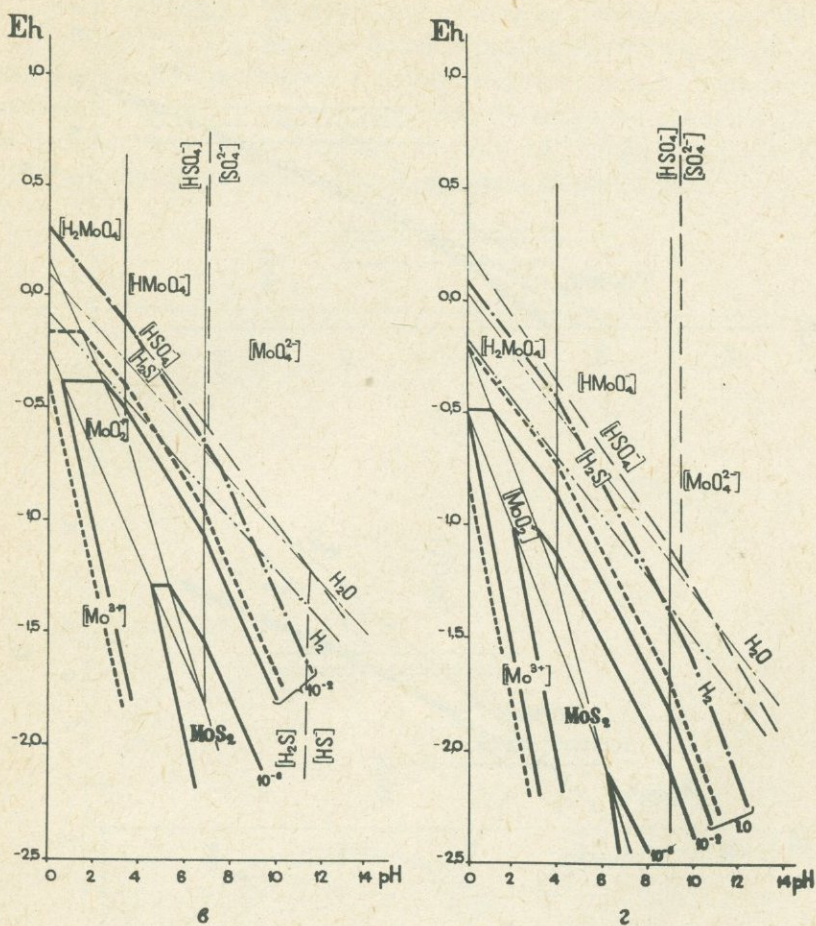


Рис. 7. Диаграммы кристаллизации молибденита в зависимости от Eh и pH при разных концентрациях серы и молибдена для температур 298°K (а), 473°K (б), 573°K (в) и 673°K (г). Поле устойчивости молибденита показано при концентрации ионов молибдена 10^{-6} (жирная сплошная линия) и при 10^{-4} (жирная штриховая линия). Штрих-пунктирной линией показана граница поля молибденита, вычисленная на основе данных R, Robie (1962), И.Л. Ходаковского и И.В. Мишина (1968) при концентрации молибдена в растворе 10^{-6} моль/кг H_2O . Цифры указывают концентрацию серы в растворе. Тонкие сплошные линии ограничивают области устойчивости растворимых форм молибдена, штриховые — ионов серы в растворе. Линии, ограничивающие устойчивость воды, здесь и далее для давления водорода 1 атм (штрих-пунктир) и 1000 атм (двухточечный штрих-пунктир). Концентрации растворенных веществ здесь и далее выражены в молях на 1000 г H_2O .

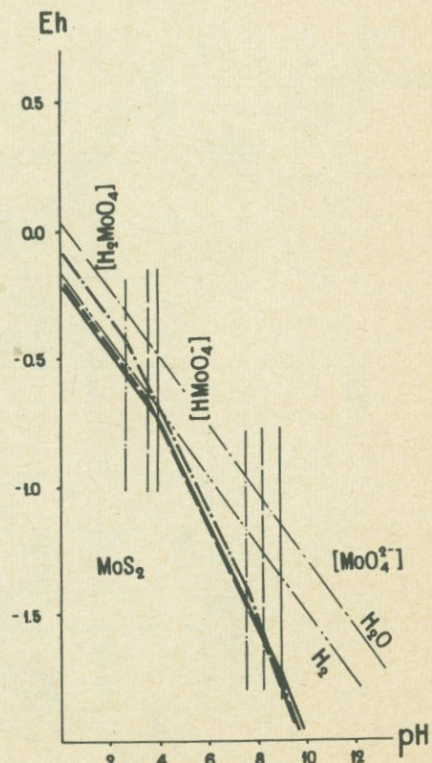
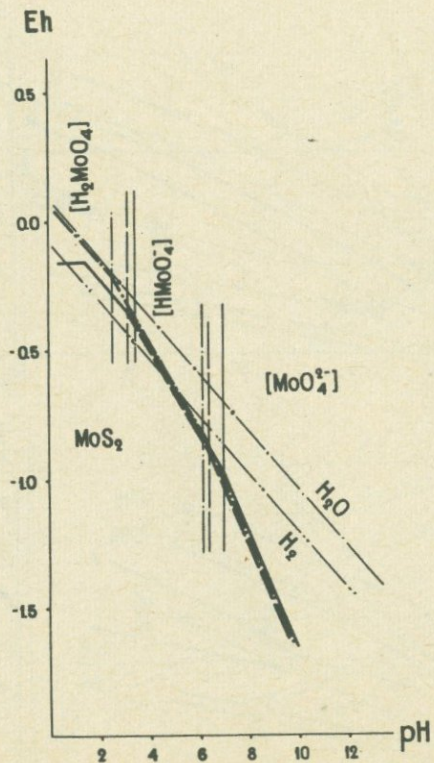
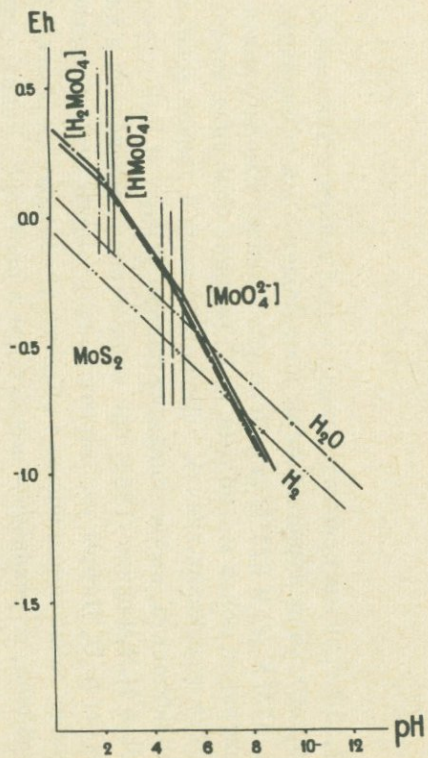


Рис. 8. Диаграммы Eh — рН, демонстрирующие изменение условий кристаллизации молибденита в равновесии с простыми оксимолибдатами, в зависимости от общей концентрации раствора при температурах 473° К (а), 573° К (б) и 673° К (в). Границы полей в разбавленных растворах показаны сплошной линией, в растворах с ионной силой 0,1 и 3,0 соответственно штриховой и штрих-пунктирной линиями. Вычисления сделаны для концентрации молибдена 10^{-4} ; концентрация серы 10^{-2} (при 473 и 573° К) и 1,0 (для 673° К). Линии устойчивости H_2O — как на рис. 6 и 7.

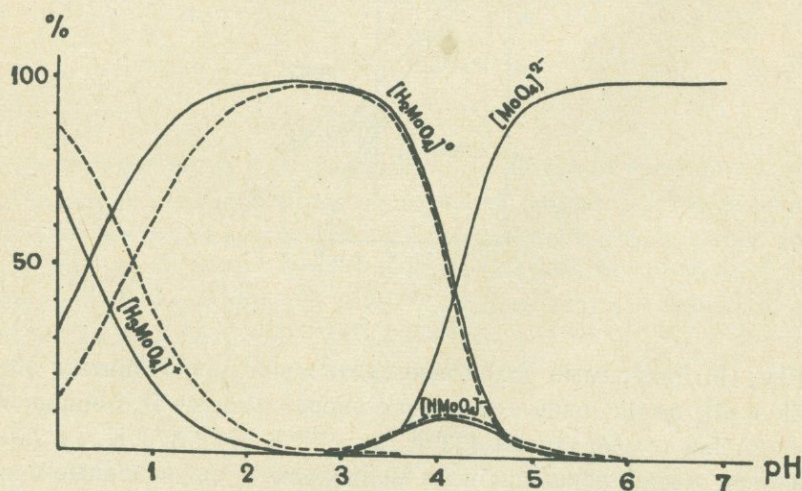


Рис. 9. Относительное содержание MoO_4^{2-} , $HMoO_4^-$, H_2MoO_4 и $H_3MoO_4^+$ (в %) в зависимости от pH в растворах HNO_3 (сплошная линия) и $HClO_4$ (штриховая линия), по Я.Хойнацкой (Chojnacka, 1965).

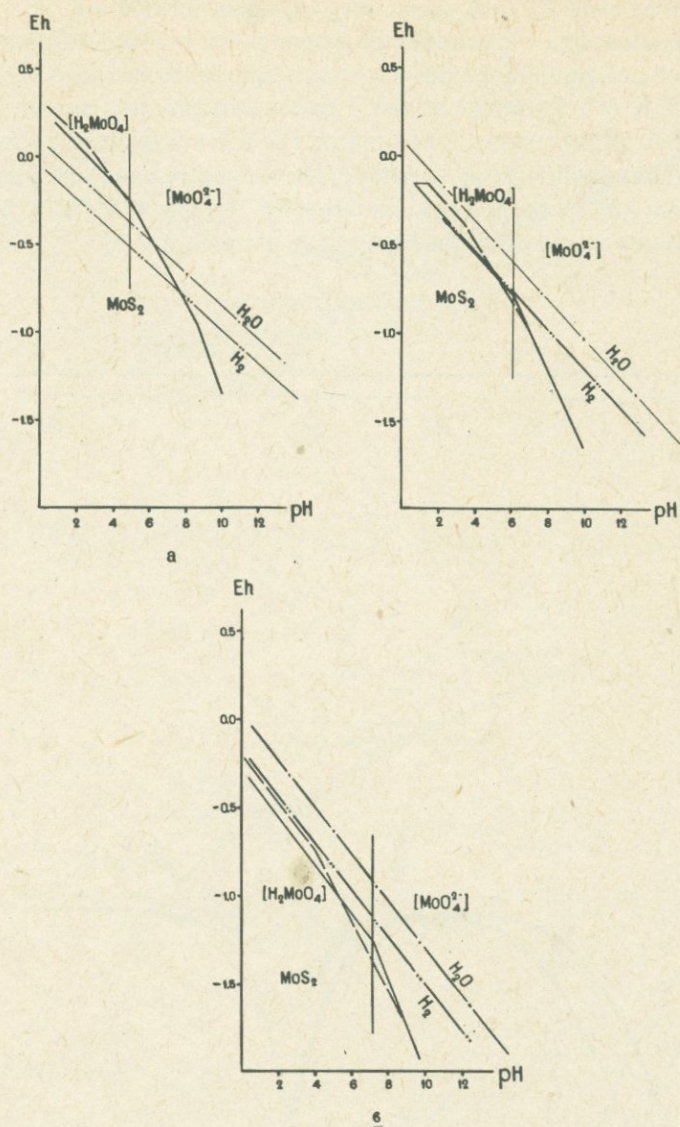


Рис. 10. Диаграмма полей кристаллизации молибденита в зависимости от Eh и pH, вычисленные на основе экспериментов Я.Хойнацкой (Шойнаска, 1965) при температурах 473° К (а), 573° К (б) и 673° К (в). Для сравнения штриховой линией показаны поля молибденита, вычисленные при тех же условиях по данным К.Б.Яцимирского и И.И.Алексеевой (1958).

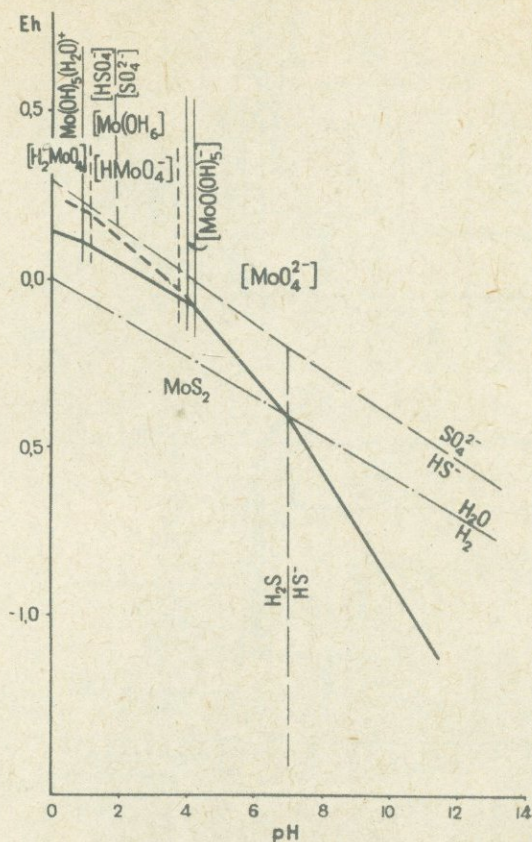


Рис. 11. Сравнение на диаграмме Eh –pH полей устойчивости молибдена в равновесии с молибдатами (пунктирная линия) и в равновесии с растворимыми комплексами молибдена в шестерной координации: $\text{Mo}(\text{OH})_5^-$, $\text{Mo}(\text{OH})_6$ и $\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}^+$ (сплошная линия), при 298°K , суммарной концентрации серы – 1^- и молибдена – 10^{-6} . Линии, соответствующие реакциям с ионами MoO_2^{2+} , $\text{MoO}_2(\text{OH})^+$ опущены

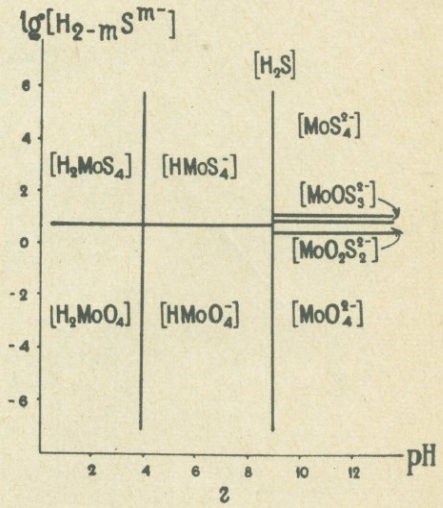
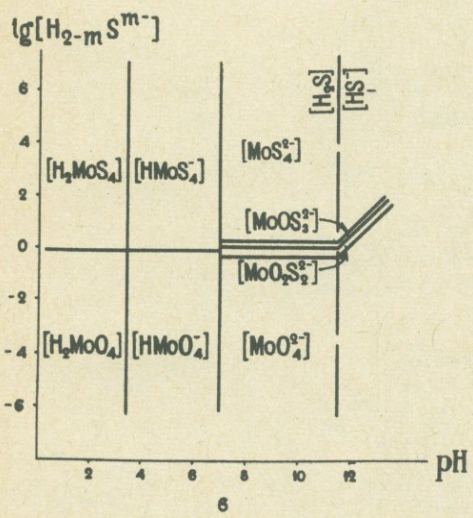
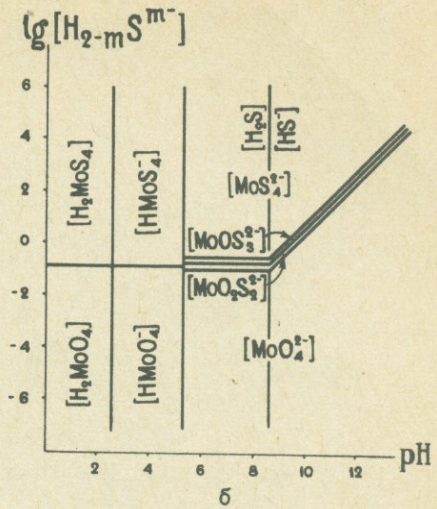
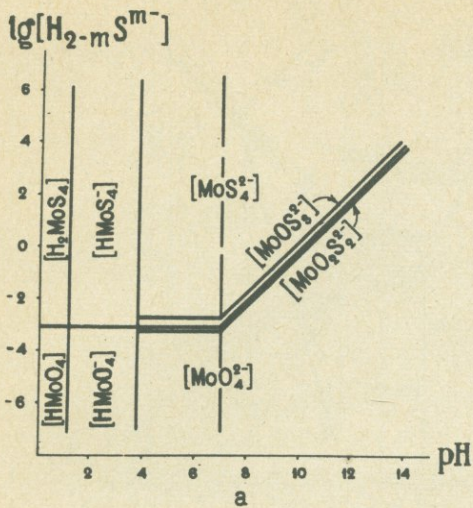


Рис. 13. Диаграммы $\lg[H_{2-m}S^{m-}] - pH$ для растворимых форм шестивалентного молибдена при температурах 298° К (а), 473° К (б), 573° К (в), 673° К (г) и допущении равенства констант диссоциации окси- и тиомолибдатов и неустойчивости кислых и недиссоциированных окситиомолибдатных форм.

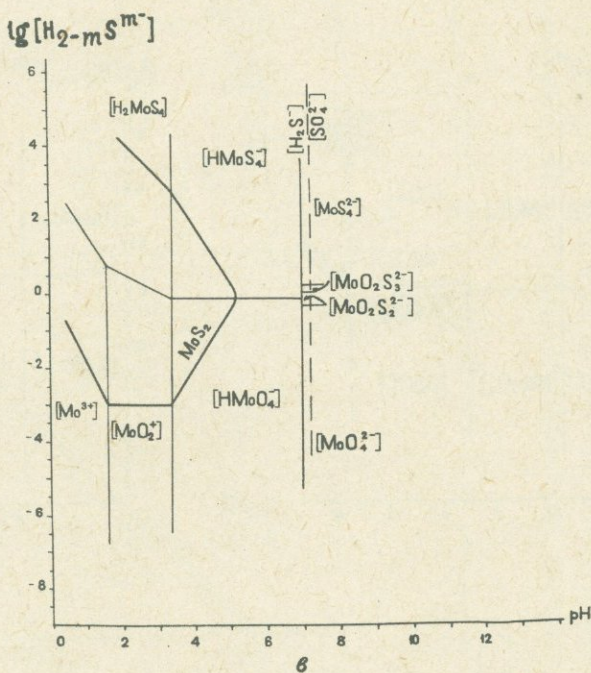
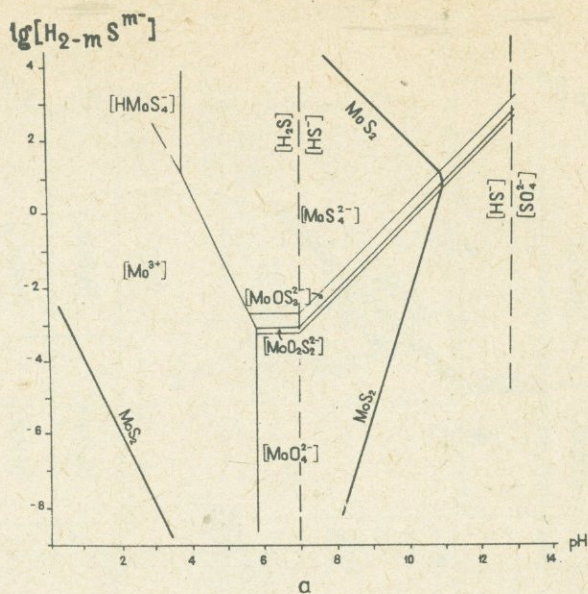
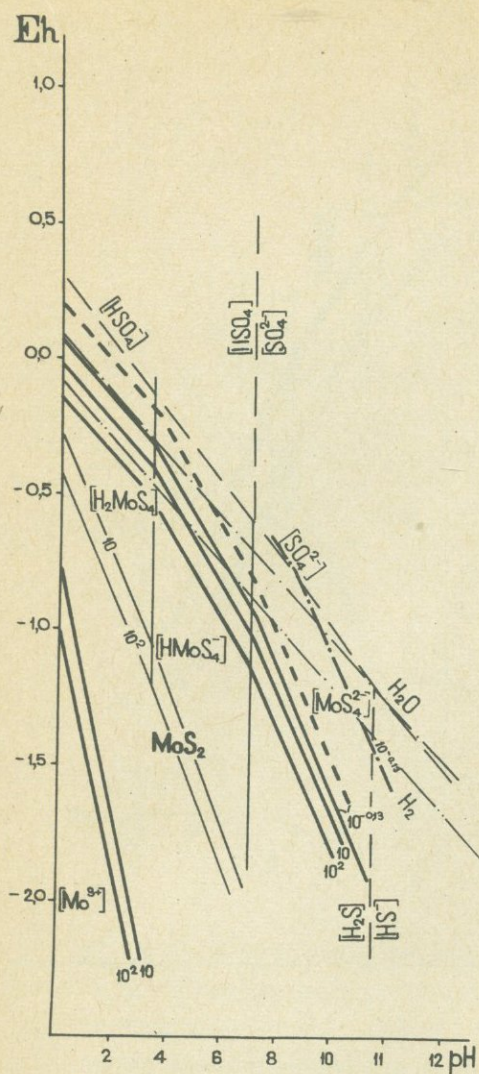
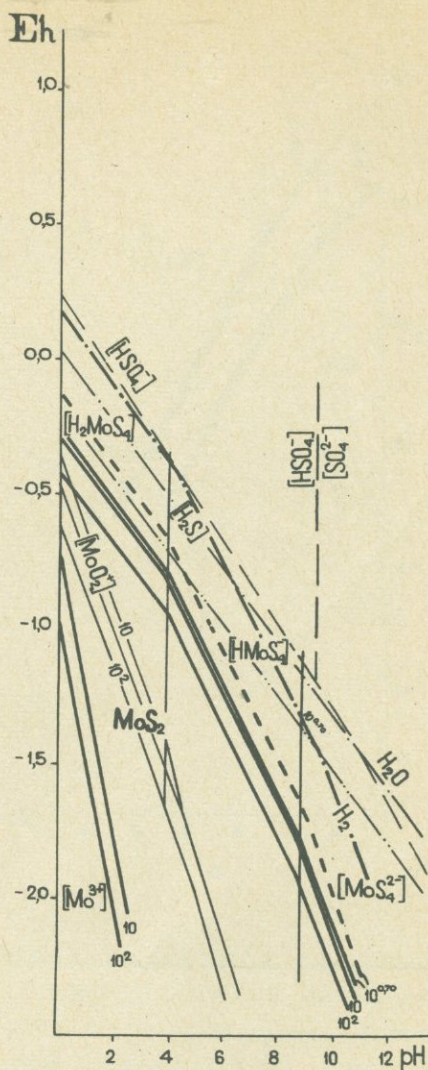


Рис. 14. Диаграммы $\lg[H_{2-m}S^{m-}] - \text{pH}$, показывающие условия существования растворимых форм молибдена и поля кристаллизации молибденита при постоянной величине окислительного потенциала $E_h = -0,600$ вольт, концентрации молибдена 10^{-6} и температурах 298°K (а), 473°K (б), 573°K (в), 673°K (г). На диаграмме "г", кроме того, показаны поля молибденита при $E_h = -0,200$ вольт (длинные жирные штриховые линии) и $E_h = -2,400$ вольт (короткие жирные штриховые линии).

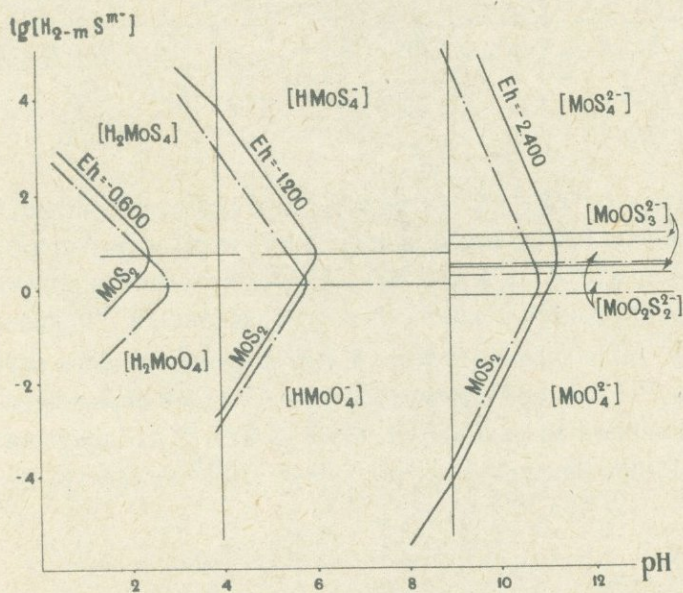
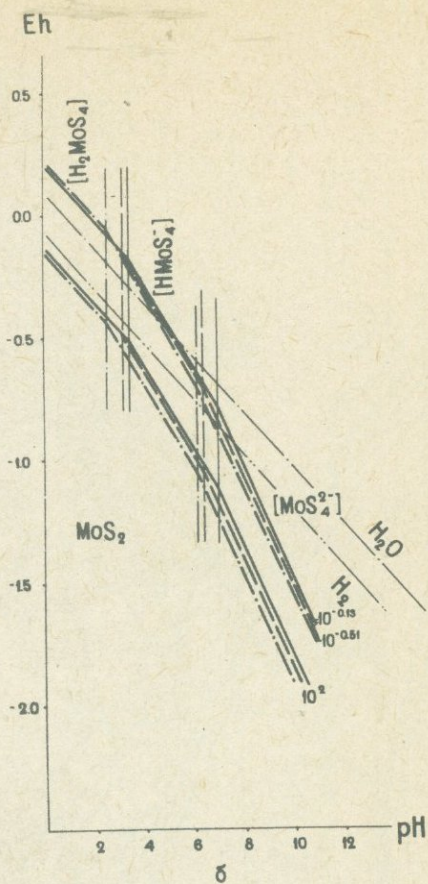
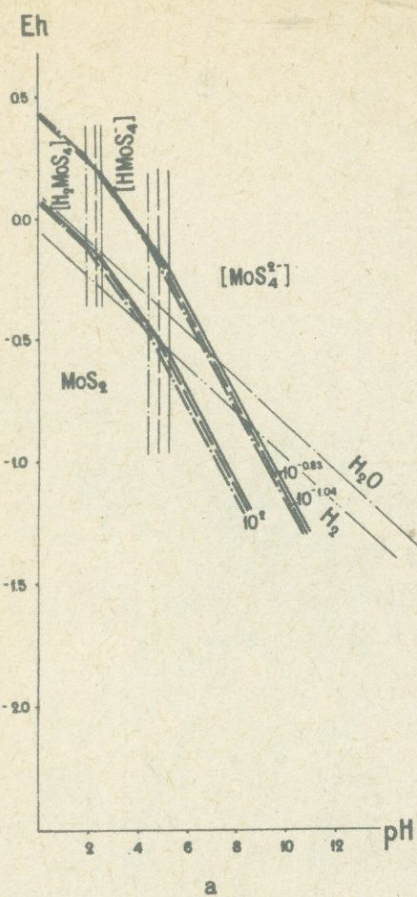


6



2

Рис. 15. Диаграммы Eh – pH устойчивости молибденита и растворимых соединений молибдена при высокой концентрации серы и температурах 298° K (а), 473° K (б), 573° K (в) и 673° K (г). Поля молибденита ограничены линиями, соответствующими концентрациям молибдена 10^{-6} (сплошные жирные линии) и 10^{-4} (штриховые жирные линии) и концентрациям серы, отмеченным цифрами. Утолщенной штрих-пунктирной линией ограничены поля молибденита, вычисленные по данным R.Robie (1962), И.Л.Ходаковского и И.В.Мишина (1968) при концентрации молибдена 10^{-6} моль/кг H_2O .



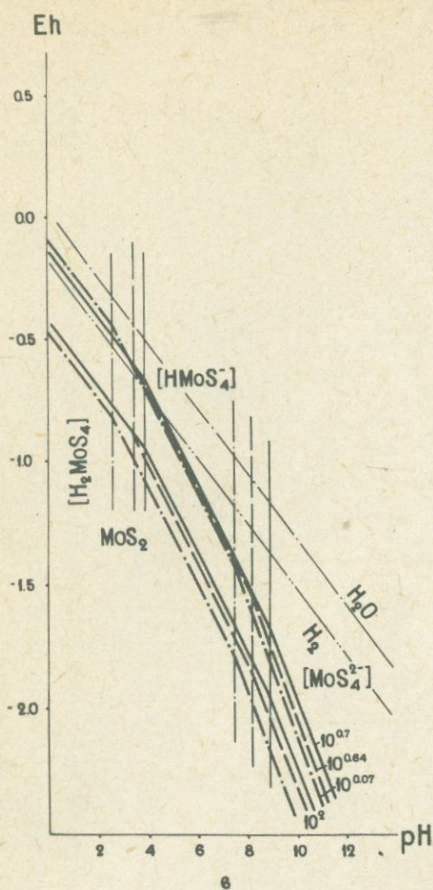


Рис. 16. Поля устойчивости молибденита на диаграмме Eh – pH в равновесии с тиомолибдатами в разбавленных растворах (сплошные жирные линии), растворах с ионной силой 0,1 (штриховые жирные линии) и 3,0 (штрих-пунктирные жирные линии) при 473° K (а), 573° K (б) и 673° K (в). Линии, ограничивающие максимальную устойчивость молибденита, показаны при концентрации молибдена 10^{-4} . Концентрация серы указана цифрами на диаграмме.

Рис. 17. Диаграмма $\lg [H_{2-m}S^{m-}]$ – pH устойчивости молибденита в разбавленных растворах (сплошные линии) и в растворах с ионной силой 3,0 (штрих-пунктирные линии) при 673° K. Показано изменение размеров и положения поля MoS_2 в кислых (при Eh = –0,600), нейтральных (при Eh = –1,200) и в щелочных (при Eh = –2,400) средах. Рассмотрены равновесия только с растворимыми формами тиомолибденовой и оксимолибденовой кислот.

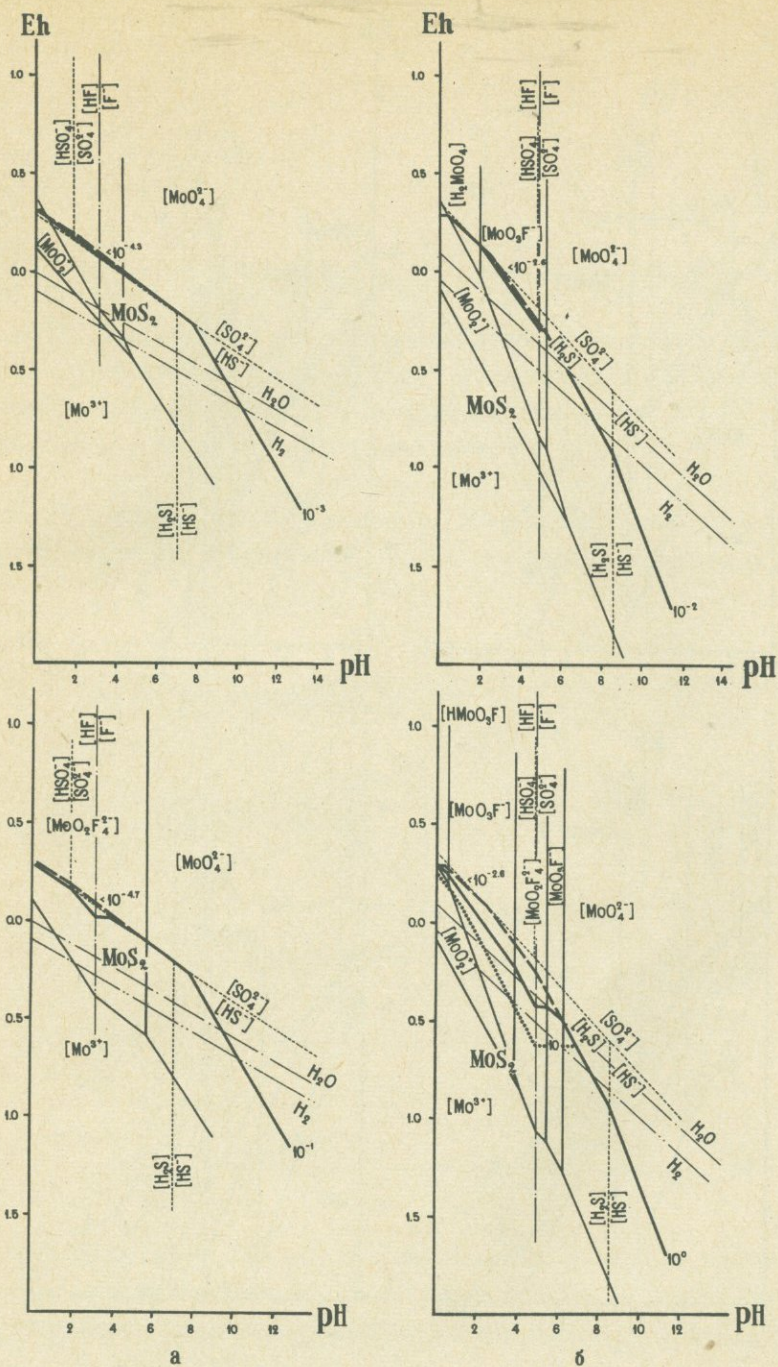
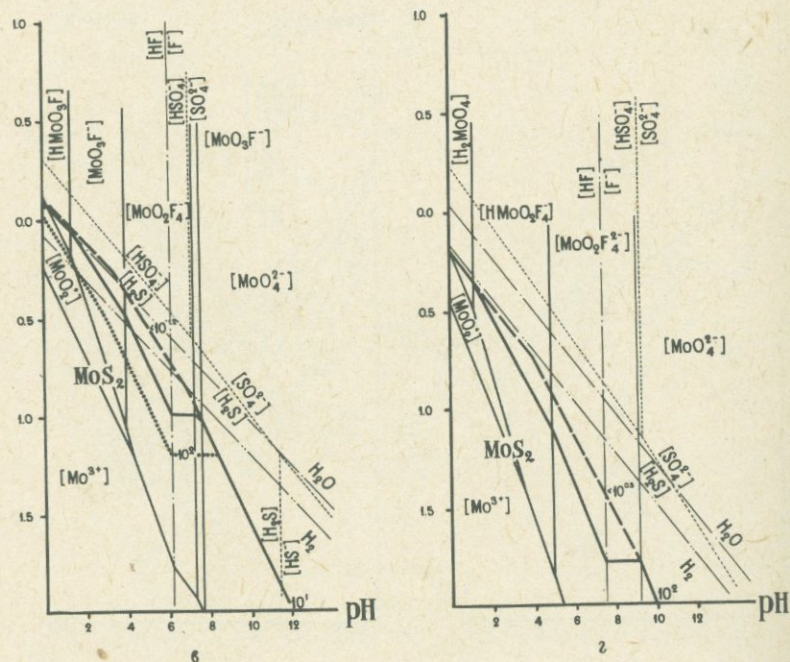
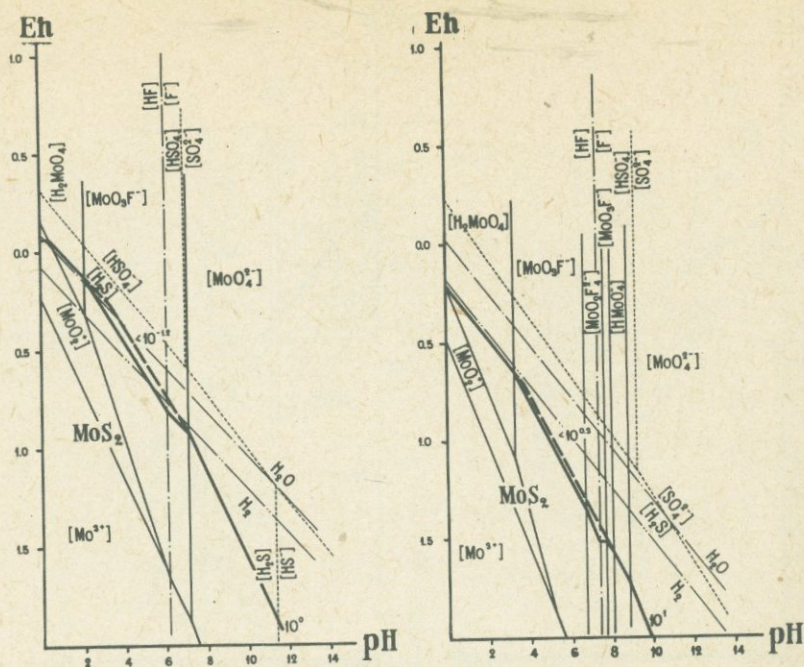


Рис. 19. Диаграммы полей устойчивости молибденита и оксиформолибдатов при относительно низких (вверху) и повышенных (внизу) концентрациях фтора для температур 298° K (а), 473° K (б), 573° K (в) и 673° K (г).

Принятые в расчетах концентрации фтора указаны цифрами на диаграммах. Границы поля молибденита и областей преобладания растворимых соединений молибдена показаны сплошными линиями. Утолщенной штриховой линией обозначены границы поля молибденита в равновесии с оксимолибда-



тами. Цифры около этих линий указывают концентрацию фтора, ниже которой оксимolibдаты преобладают. Точечной жирной линией на диаграммах "б" и "в" нижнего ряда показаны границы поля MoS_2 при концентрации фтора 10 и 100 моль/кг H_2O соответственно.

Поля ионов серы разделены тонкой штриховой линией, области HF и F^- коротким штрих-пунктиром. Линии, ограничивающие поле существования воды при давлении водорода 1 атм и 1000 атм, показаны одно- и двухточечными штрих-пунктирными линиями.

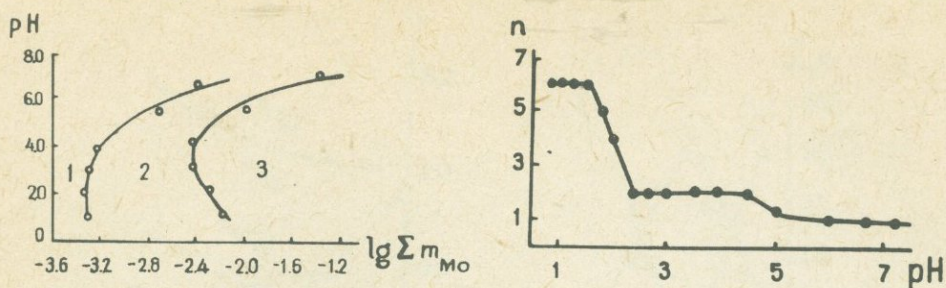


Рис. 20. Диаграмма состояния молибденовой кислоты в растворе в зависимости от pH и общей концентрации молибдена: 1 — область мономеров; 2 — область сосуществования мономеров и полимеров; 3 — область полимеров, по К.Б.Яцимирскому и И.И.Алексеевой (1959).

Рис. 21. Степень полимеризации (n) молибденовой кислоты в растворе в зависимости от pH раствора ($A_n = nA$), по И.И.Алексеевой (1967).

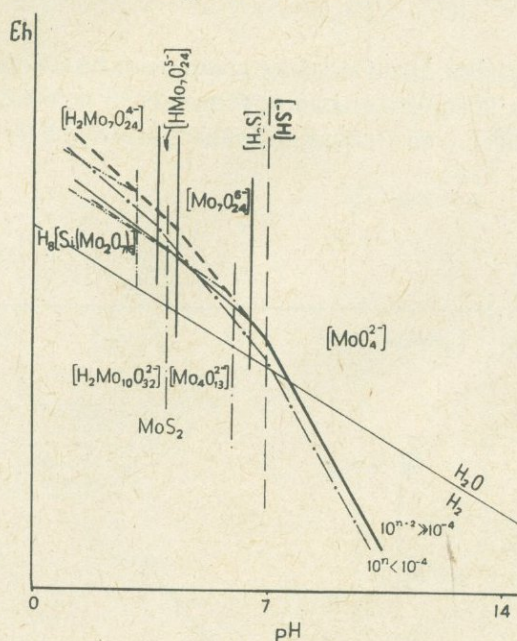


Рис. 22. Диаграмма Eh — pH, показывающая влияние полимеризации на условия кристаллизации молибденита. Видно уменьшение полей устойчивости молибденита в равновесии с полимеризованными ионами $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$; $HMo_7O_{24}^{5-}$ и $Mo_7O_{24}^{6-}$ (сплошные жирные линии) и $Mo_4O_{13}^{2-}$ и $Mo_{10}O_{32}^{2-}$ (короткие штрих-пунктирные линии) по сравнению с полем молибденита, построенного условно без учета явлений полимеризации (жирная штриховая линия). На диаграмму нанесена граница устойчивости молибденита при валовой концентрации молибдена в 100 раз более низкой и недостаточной для образования полимеризованных форм $10^n < 10^{-4}$ (длинный штрих-пунктир). Двухточечным штрих-пунктиром показано поле молибденита в равновесии с недиссоциированной кремнемолибденовой гетерополикислотой.

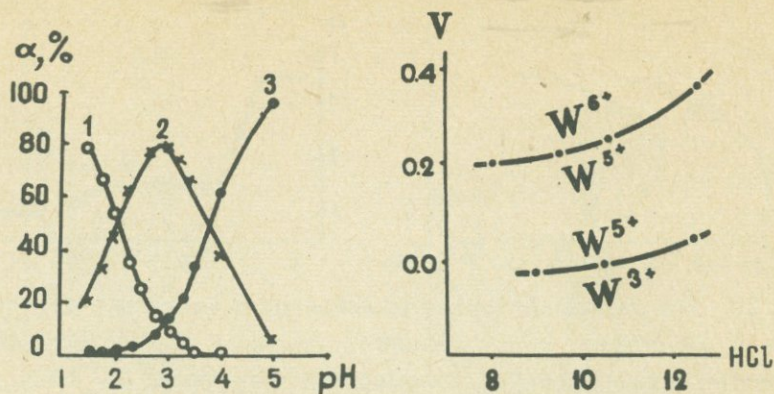


Рис. 23. Относительные количества (в процентах) в различной степени диссоциированных вольфраматов в зависимости от кислотности среды, по К.Б.Яцимирскому и В.Ф.Романову (1965): 1 – H_2WO_4 , 2 – HWO_4^- , 3 – WO_4^{2-}

Рис. 24. Области преобладания ионов вольфрама разной валентности в зависимости от окислительного потенциала (в вольтах) и концентрации HCl (в молях) при 25°C , по Гейеру и Хенце (Geyer and Henze, 1960).

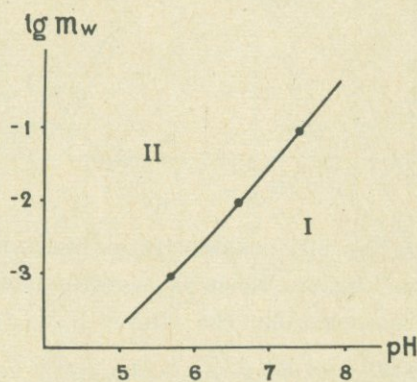


Рис. 26. Диаграмма распространения полимеризованных форм вольфрама (поле II) в растворах в зависимости от суммарной концентрации вольфрама (Σm_w) и pH, по Я.Хойнацкой (Chojnaska, 1967₂).

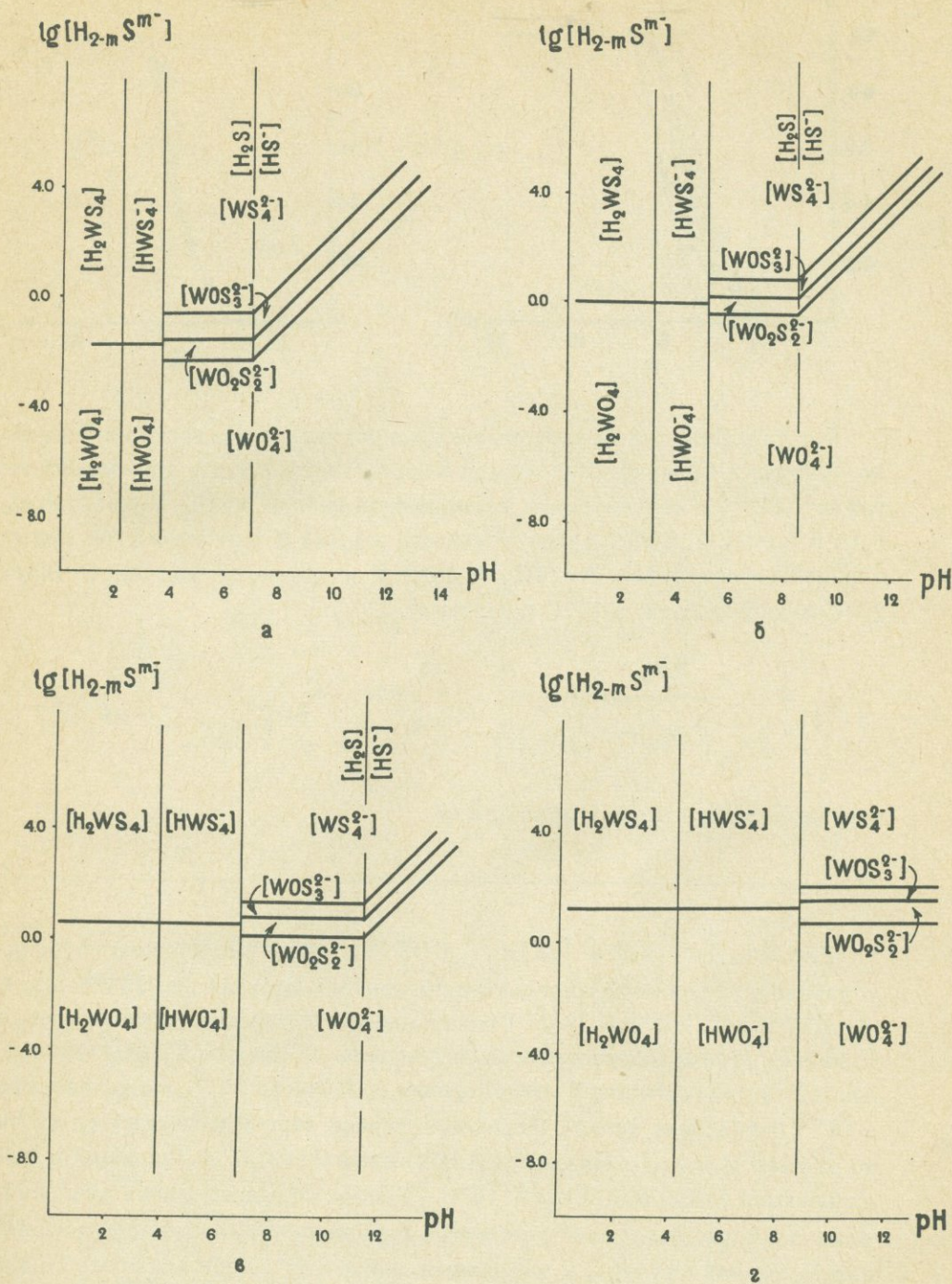


Рис. 25. Диаграмма $\lg[H_{2-m}S^{m-}]$ – pH устойчивости растворимых оксигетерополисульфатов и гетерополисульфатов при температурах 298° K (а), 473° K (б), 573° K (в), 673° K (г).

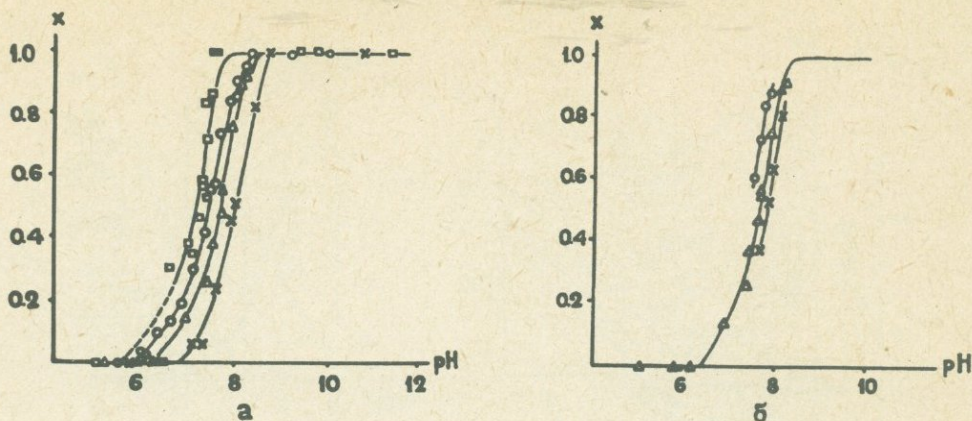


Рис. 27. Диаграмма зависимости концентрации вольфрамат-иона от pH по Дункану и Кеперту (Duncan and Keper, 1962): *a*: при постоянной температуре (25° С) и концентрации вольфрамата натрия 0,0192 М (квадраты), 0,19 М (кружки), 0,2982 М (треугольники) и 1,178 М (крестики); *б*: при постоянной концентрации Na_2WO_4 0,2982 М и температурах 35° С (кружки), 25° С (треугольники) и 17° С (крестики).

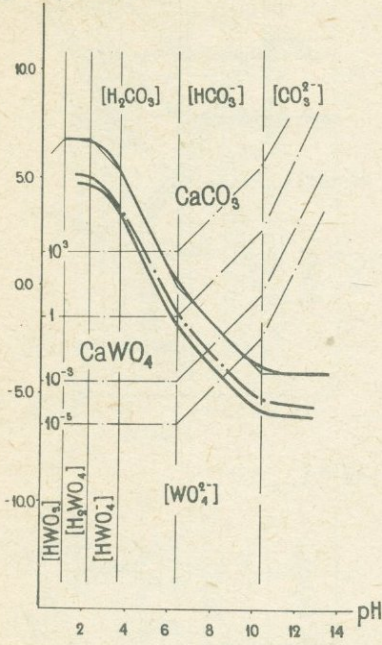
$$X = \frac{a_{\text{WO}_4^{2-}}}{a_{\text{WO}_4^{2-}} + a_{\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}}}, \text{ где } a_{\text{WO}_4^{2-}} \text{ и } a_{\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}}$$

концентрации в атомных процентах.

Рис. 28. Диаграммы $\lg \Sigma [\text{H}_{2-m}\text{CO}_3^m] - \text{pH}$, с выделением области устойчивости шеелита, кальцита и гидроокиси кальция при 298° К (*a*), 473° К (*б*), 573° К (*в*) и 673° К (*г*). Границы полей устойчивости минералов, показанные утолщенными линиями, вычислены по данным Т.Н.Резухиной и др. (1966) при суммарной концентрации вольфрама 10^{-6} (сплошная линия) и 10^{-8} (штриховая линия). Штрих-пунктирной линией выделены те же поля по данным И.Л.Ходаковского и И.В.Мишина (1968), Г.Ф.Ивановой и И.Л.Ходаковского (1968) при $\Sigma m_{\text{W}} = 10^{-6}$. Тонкие сплошные линии разграничивают поля преобладающего развития в разной степени диссоциированной вольфрамовой кислоты, а штриховые линии – угольной кислоты. Тонкими штрих-пунктирными линиями показаны изобары углекислого газа при 1000, 1, 10^{-3} и 10^{-5} атм и допущении равенства парциального давления и фугитивности.

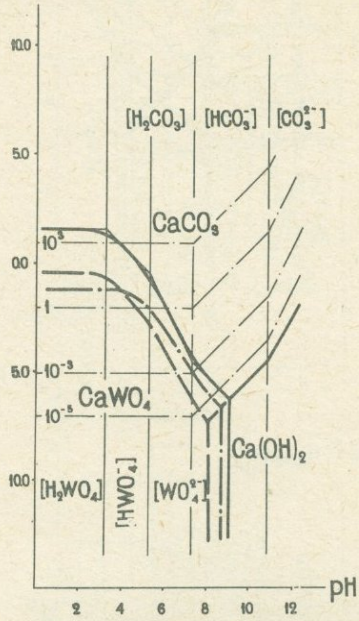
Равновесие шеелит-кальцит рассчитывалось с учетом одновременного существования в растворе всех растворимых форм. Для сравнения показаны прямые линии, соответствующие реакциям только с преобладающими в растворе соединениями.

$\lg \Sigma [H_{2-m}CO_3^{m-}]$



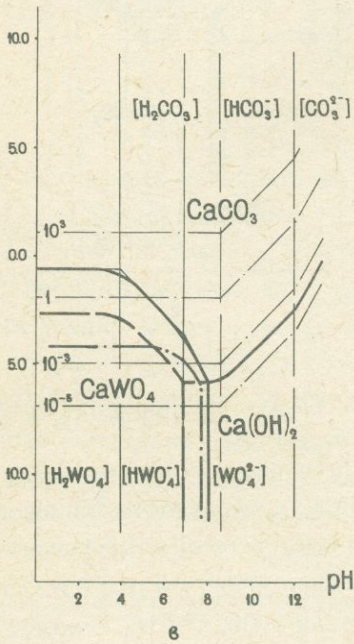
a

$\lg \Sigma [H_{2-m}CO_3^{m-}]$



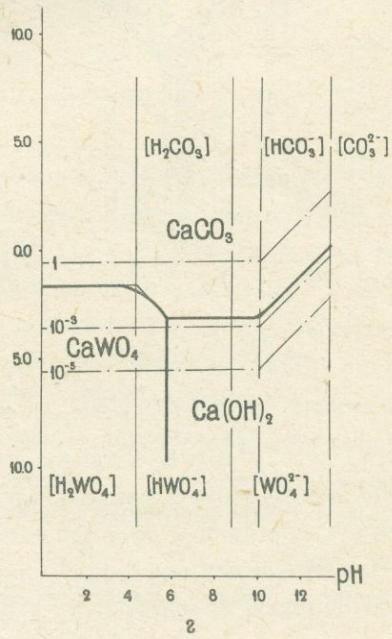
b

$\lg \Sigma [H_{2-m}CO_3^{m-}]$



c

$\lg \Sigma [H_{2-m}CO_3^{m-}]$



d

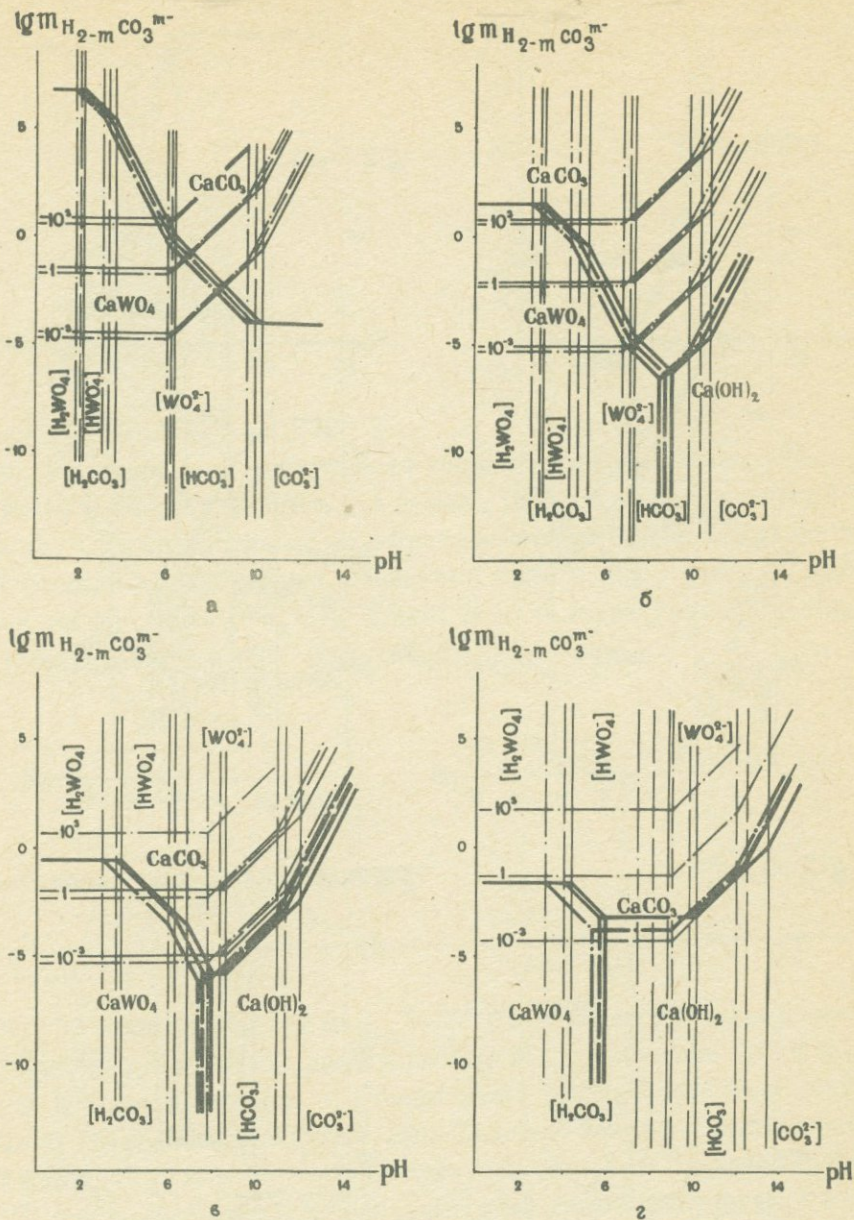
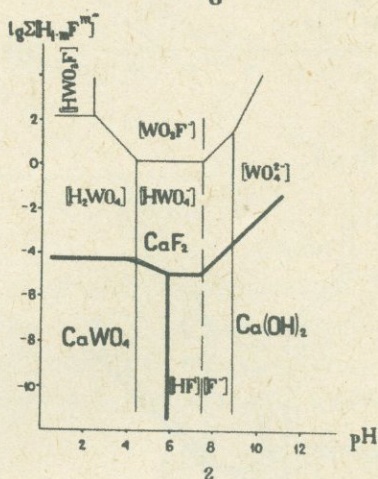
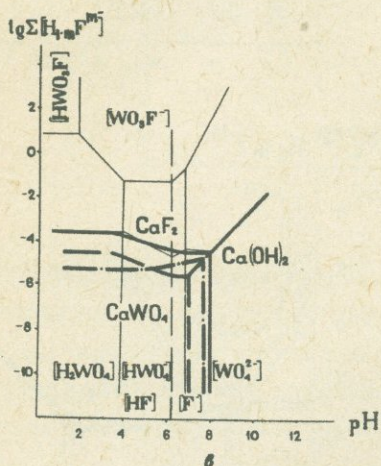
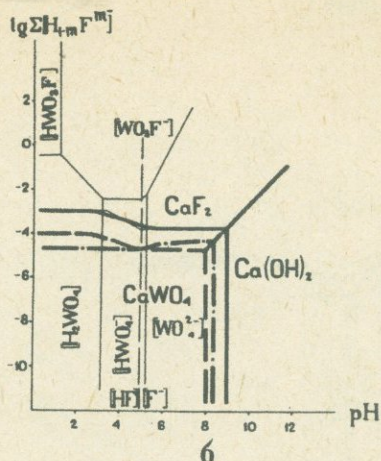
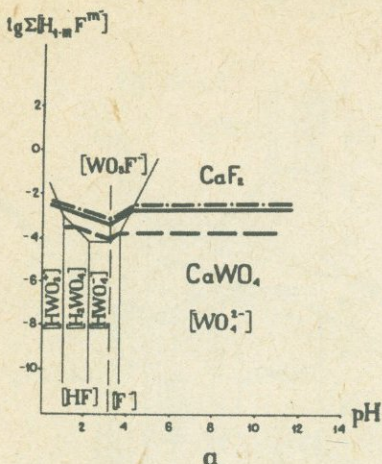
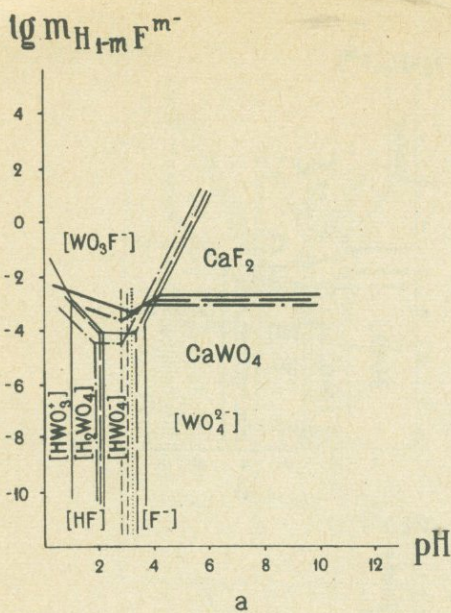


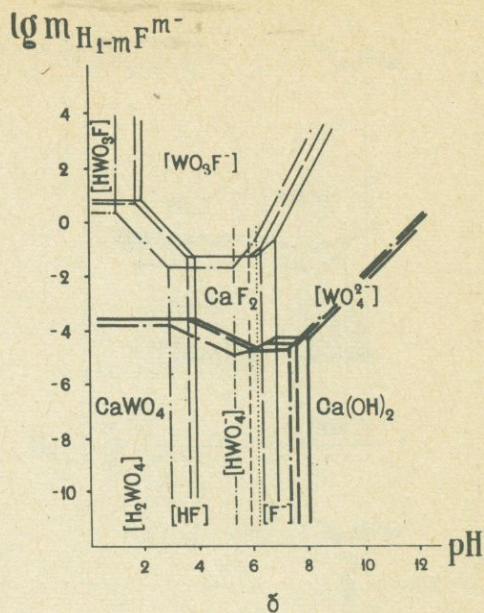
Рис. 29. Диаграммы $\lg m_{H_2-m CO_3^{m-}} - pH$ при 298° К (а), 473° К (б), 573° К (в) и 673° К (г). Выделены поля устойчивости шеелита, кальцита и гидроксиды кальция в бесконечно разбавленном растворе (сплошные жирные линии), при ионной силе раствора 0,1 (штриховые) и 3,0 (штрих-пунктирные). Для шеелита в расчетах использовались данные Т.Н.Резухиной и др. (1966). Показаны изобары CO_2 при давлении 1000, 1 и 10^{-3} атм. При вычислении давлений учитывалась фугитивность.



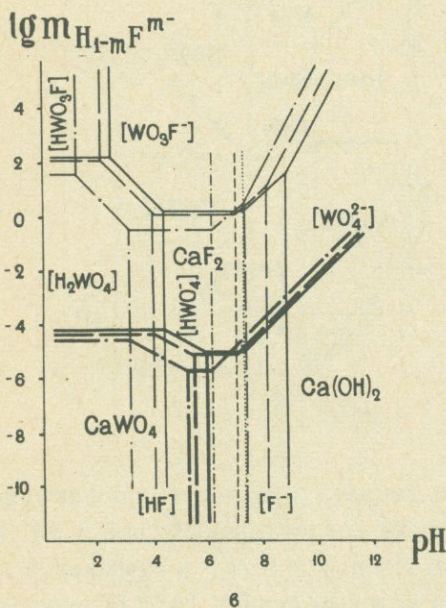
30. Диаграмма полей кристаллизации шеелита в равновесии с флюоритом и гидроксидом кальция в зависимости от концентрации фтора и pH при температурах 298° K (а), 473° K (б), 573° K (в) и 673° K (г) и суммарной концентрации вольфрама 10^{-6} (сплошные толстые линии), 10^{-8} (штриховые толстые линии). Штрих-пунктиром показано поле флюорита, вычисленное с использованием данных И.Л.Ходаковского, И.В.Мишина (1968), и Г.Ф.Ивановой, И.Л.Ходаковского (1968) при $\Sigma[\text{H}_{2-1}\text{WO}_4^{1-}] = 10^{-6}$. Тонкие сплошные линии разделяют поля преобладания вольфрамсодержащих соединений в растворе, тонкие штриховые поля – HF и F^- . Равновесие шеелит-кальцит при $T \geq 473^\circ \text{K}$ рассчитывалось с учетом одновременного существования в растворе HF, F^- , H_2WO_4 , HWO_4^- и WO_4^{2-} . Прямые линии, соответствующие реакциям с учетом только преобладающих ионов, показаны для сравнения.



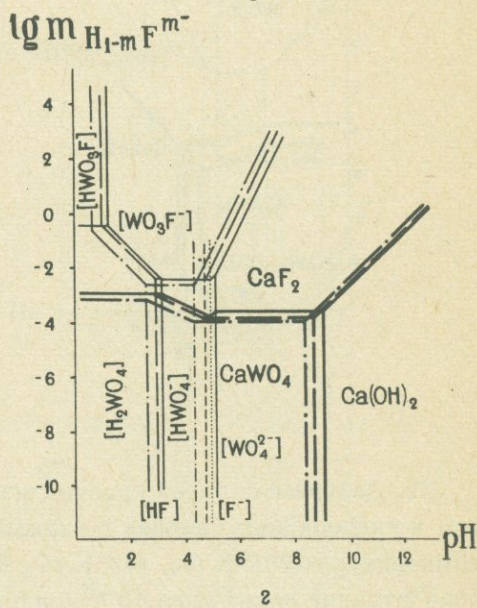
a



б



в



г

Рис. 31. Диаграмма полей кристаллизации шеелита в равновесии с флюоритом и гидроксидом кальция в зависимости от концентрации фтора и pH при температурах 298° K (а), 473° K (б), 573° K (в) и 673° K (г) и суммарной концентрации вольфрама 10^{-6} . Сплошными линиями показаны границы существования вольфрамсодержащих ионов (тонкие линии) и твердых веществ (толстые линии) в бесконечно разбавленных идеальных растворах ($\gamma_i = 1$); штриховыми линиями – границы в растворах с ионной силой 0,1 и штрих-пунктирными – с ионной силой 3,0. Вертикальные пунктирные, короткие штриховые и короткие штрих-пунктирные линии разграничивают поля HF и F⁻ при $\gamma_i = 1, 0,1$ и 3,0 соответственно.

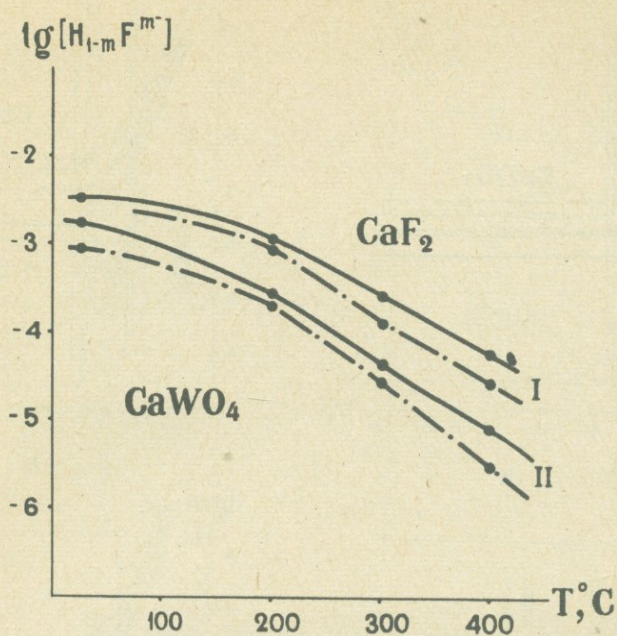


Рис. 32. Диаграмма полей устойчивости шеелита в равновесии с флюоритом при инертном поведении кальция и $\Sigma m_W = 10^{-6}$ в зависимости от температуры и концентрации фтора в кислых средах (I) и в щелочных средах (II). Штрих-пунктирными линиями показаны границы поля при ионной силе раствора 3,0; сплошными при условии $\gamma_i = 1$.

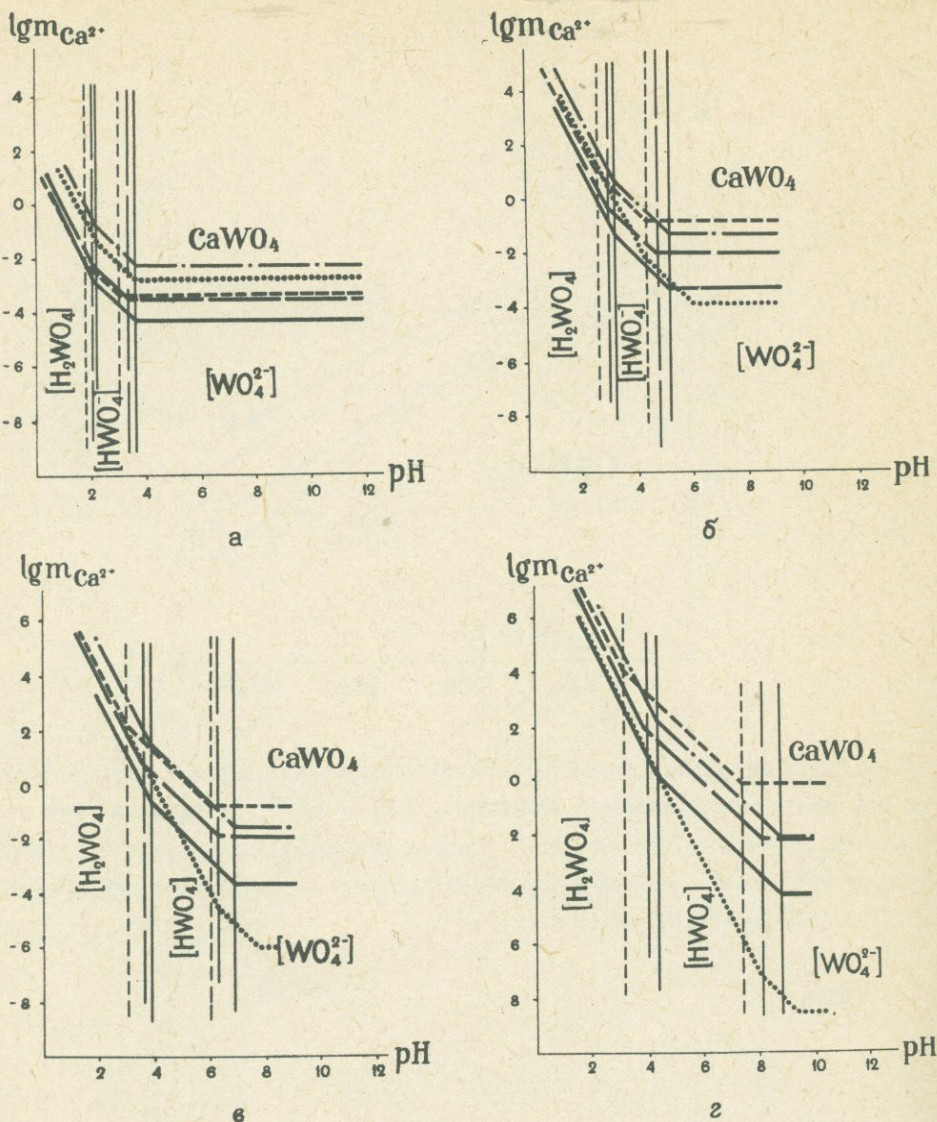


Рис. 33. Диаграммы кристаллизации шеелита в зависимости от кислотности среды и химической активности кальция при температурах 298° К (а), 473° К (б), 573° К (в) и 673° К (г). Вычислено при ионной силе раствора 0,1 (длинный штрих), 3,0 (короткий штрих) и для разбавленных растворов при $\gamma_i = 1$ (сплошные линии); суммарная концентрация вольфрама 10^{-6} . Штрихпунктиром показаны равновесия при $\gamma_i = 1$ и $\Sigma [H_{2-l}WO_4^{l-}] = 10^{-8}$. Рассчитано с использованием данных Г.Н.Резухиной и др. (1966). Точечным пунктиром выделены линии, рассчитанные по данным И.Л.Ходаковского и И.В.Мишина (1968) и Г.Ф.Ивановой и И.Л.Ходаковского (1968) при $\Sigma [H_{2-l}WO_4^{l-}] = 10^{-6}$ и $\gamma_i = 1$.

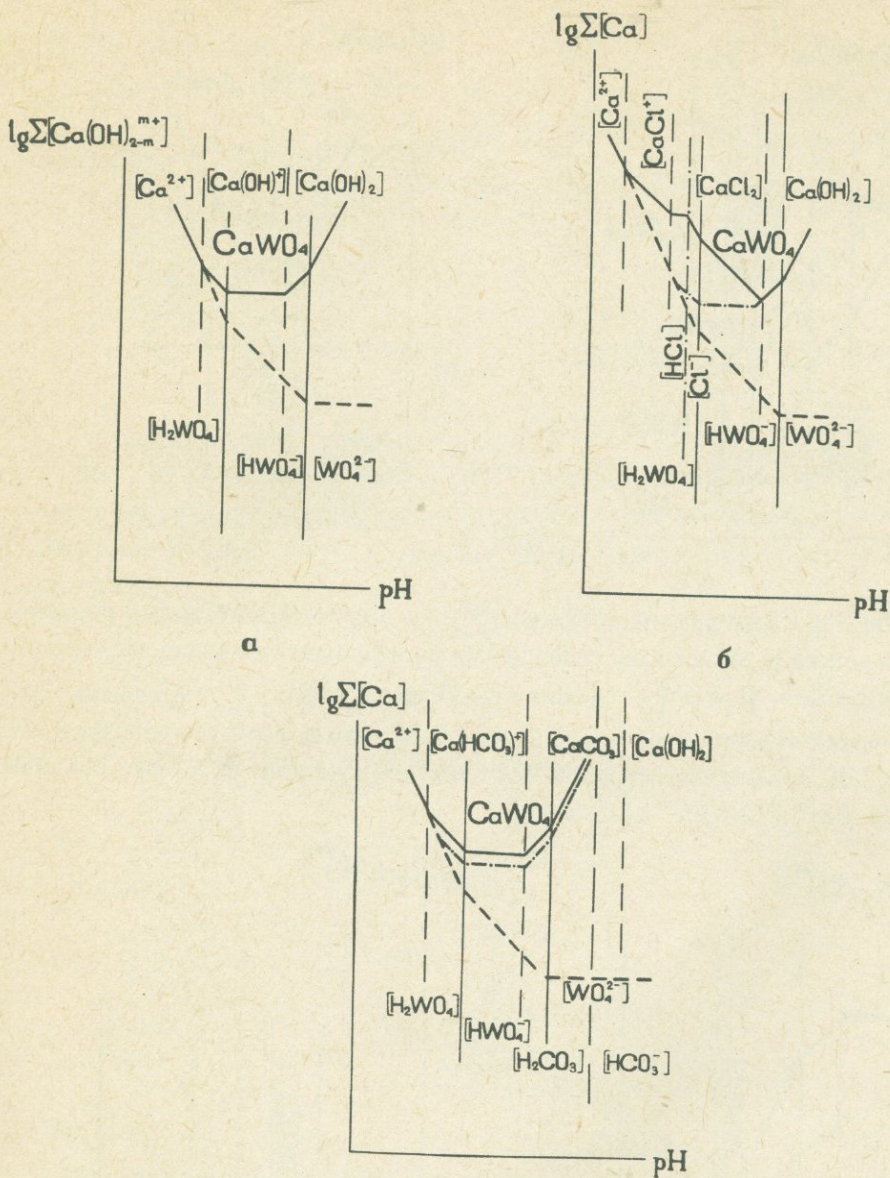


Рис. 34. Диаграммы полей устойчивости шеелита в зависимости от общей концентрации кальция в растворах и pH в равновесии с растворенными Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (а), в равновесии с CaCl_2 и CaCl^+ (б) и в равновесии с растворенными $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ и CaCO_3 (в). Для сравнения показаны границы поля шеелита в равновесии с Ca^{2+} (штриховая жирная линия), а на рис. б и в также в равновесии с $\text{Ca}(\text{OH})^+$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (штрих-пунктирная линия).

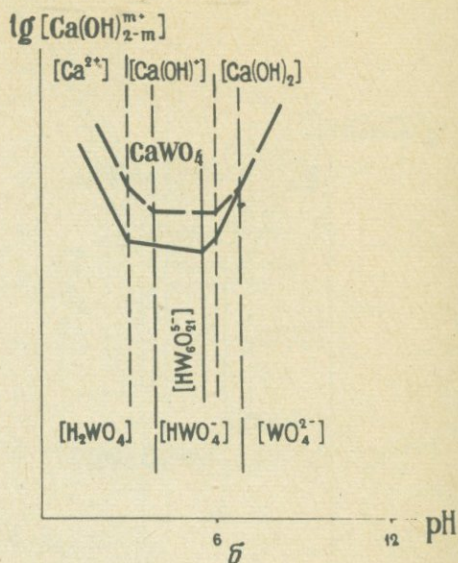
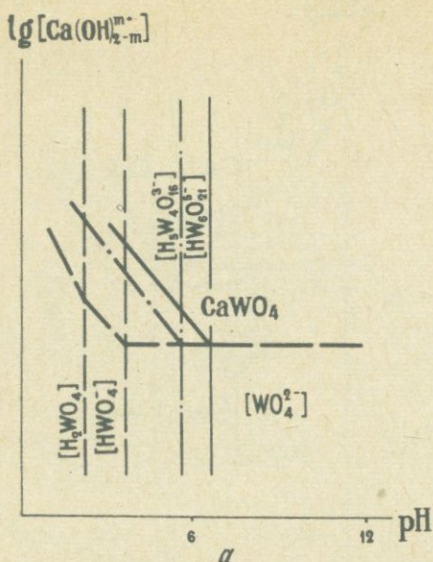
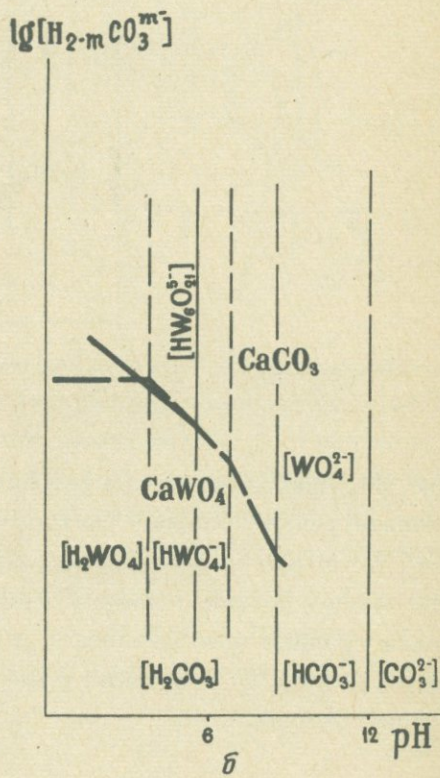
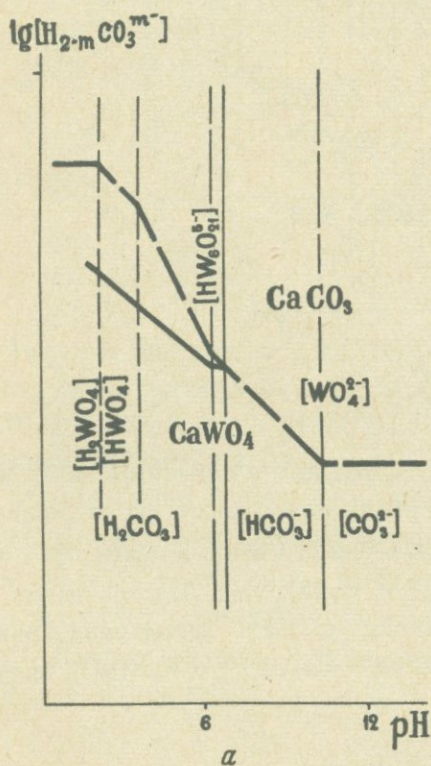


Рис. 35. Диаграммы $\lg[\text{Ca}(\text{OH})_{2-m}^{m-}] - \text{pH}$. Относительные размеры полей шеелита в равновесии с простыми вольфраматами (длинные штриховые линии), ионом $\text{H}_5\text{W}_4\text{O}_{16}^{3-}$ (штрих-пунктирные) и $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ (сплошные линии) при низкой температуре около 25°C (а) и повышенной температуре около 300°C (б). Короткими штриховыми линиями показаны условные границы между Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



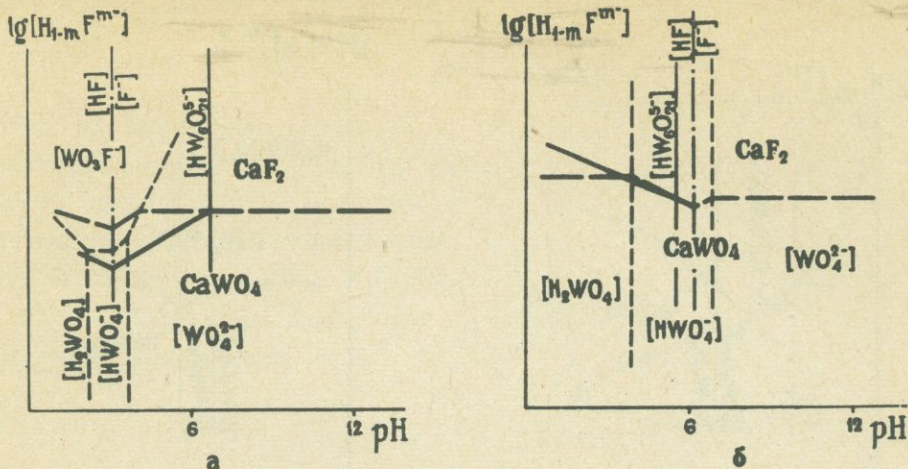


Рис. 37. Диаграммы $\lg[H_{1-m}F^{m-}] - pH$. Положение линий равновесия шеелит-флюорит в равновесии с простыми вольфрамидами (пунктирные линии) и ионом $H_5W_6O_{21}^{5-}$ (сплошные линии) при температурах $\sim 25^\circ C$ (a) и $\sim 300^\circ C$ (b).

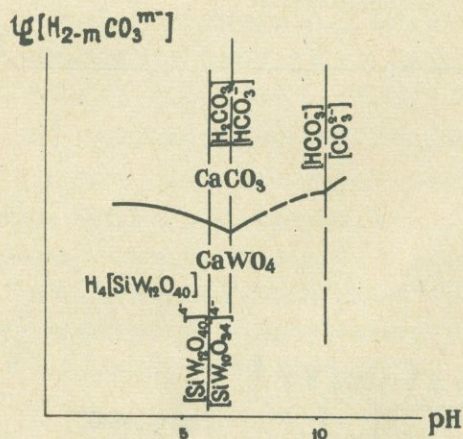


Рис. 38. Положение линии равновесия шеелит-кальцит на диаграмме $\lg[H_{2-m}CO_3^{m-}] - pH$ в равновесии с кремневольфрамидами.

Рис. 36. Диаграмма $\lg[H_{2-m}CO_3^{m-}] - pH$ для равновесия шеелит-кальцит в присутствии простых вольфраматов (штриховые жирные линии) и полимера $HW_6O_{21}^{5-}$ (сплошные) при температуре $25^\circ C$ (a) и при температуре порядка $300^\circ C$ (b).

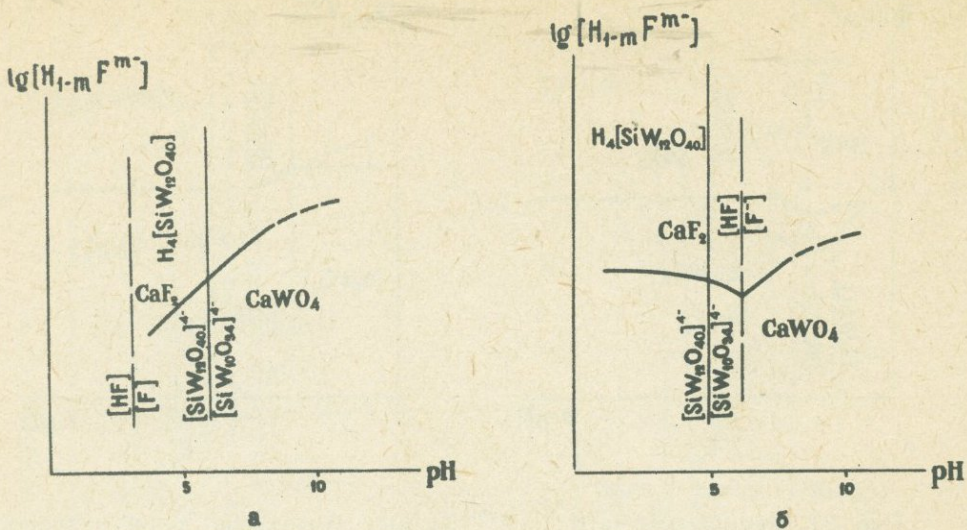


Рис. 39. Положение линии равновесия шеелит-флюорит на диаграммах $\lg[H_{1-m}F^{m-}] - \text{pH}$ в равновесии с кремнемолибдатами при низкой (а) и при повышенной (б) температурах.

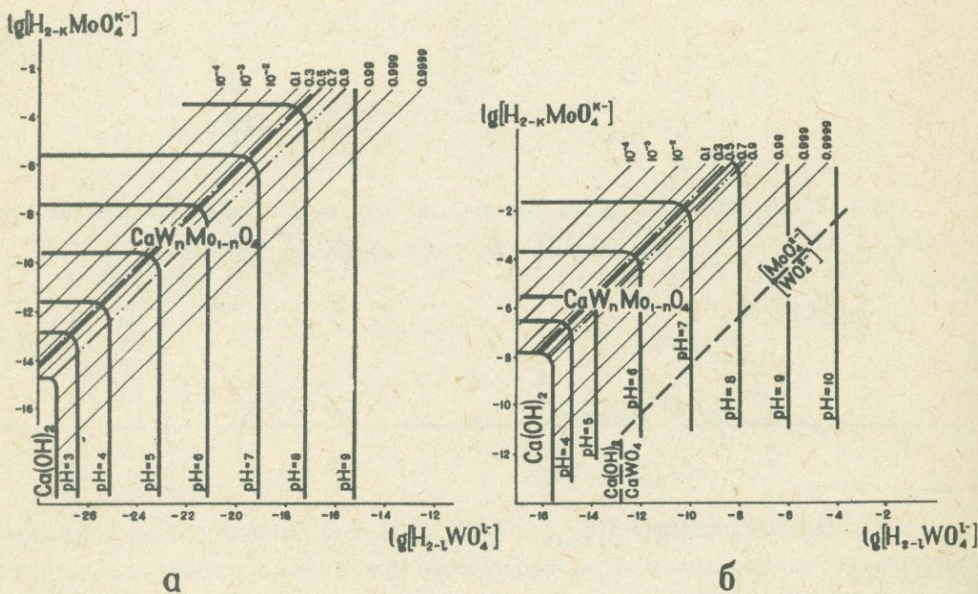


Рис. 41. Кривая распределения молибдата и вольфрамата кальция между жидкой и твердой фазами при 520° С в весовых процентах. Кристаллизация твердого раствора $\text{CaMoO}_4 - \text{CaWO}_4$ из 79% раствора $\text{KCl} + \text{NaCl}$, по М.И.Равич, А.Ф.Бориной (1965).

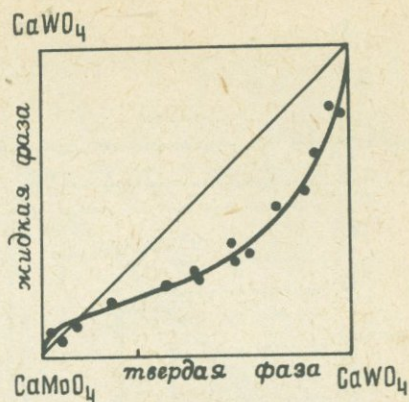
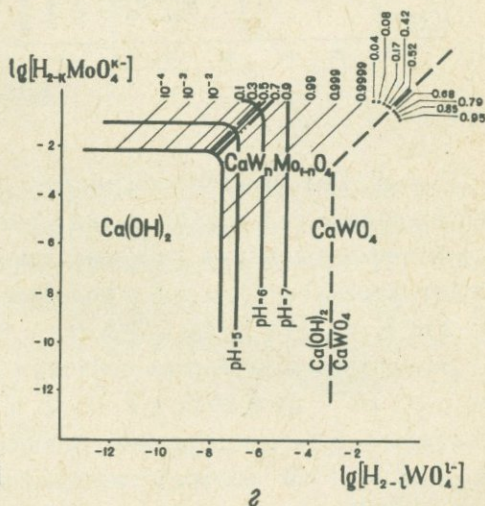
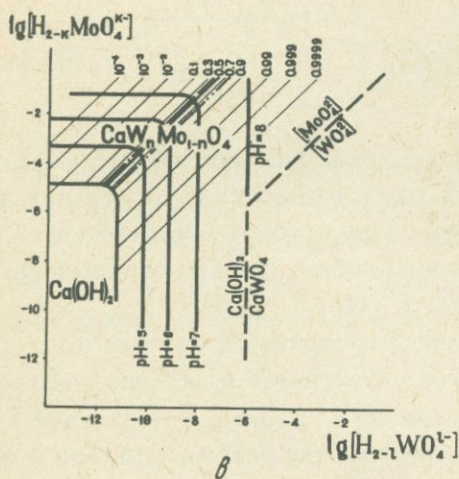


Рис. 40. Диаграмма $\lg[\text{H}_{2-k}\text{WO}_4^{l-}] - \lg[\text{H}_{2-k}\text{MoO}_4^{k-}]$ для системы с инертным кальцием при низкой концентрации углекислоты и фтора для 298° К (а), 473° К (б), 573° К (в) и 673° К (г).

Области устойчивости минералов ряда шеелит-повеллит и гидроокиси кальция при разных значениях pH разделены сплошными толстыми линиями. Цифрами около линий постоянного состава показаны содержания повеллитовой составляющей в шеелите (n) при $l = k = 2$. Линии, соответствующие шеелиту с 50% повеллитовой составляющей ($n = 0,5$), в равновесии с HWO_4^- и HMoO_4^- ($k = l = 1$) показаны утолщенными штрих-пунктирными, а в равновесии с H_2WO_4 и H_2MoO_4 ($k = l = 0$) — двухточечными штрих-пунктирными линиями. Штриховые линии соответствуют составу шеелита при $n = 0,5$ и границе шеелит-гидроокись кальция, по данным И.Л.Ходаковского и И.В.Мишина (1968); Г.Ф.Ивановой и И.Л.Ходаковского (1968). Точками на диаграмме г показана зависимость состава шеелита от состава раствора по данным М.И.Равич и А.Ф.Бориной (1965) при 520° С.



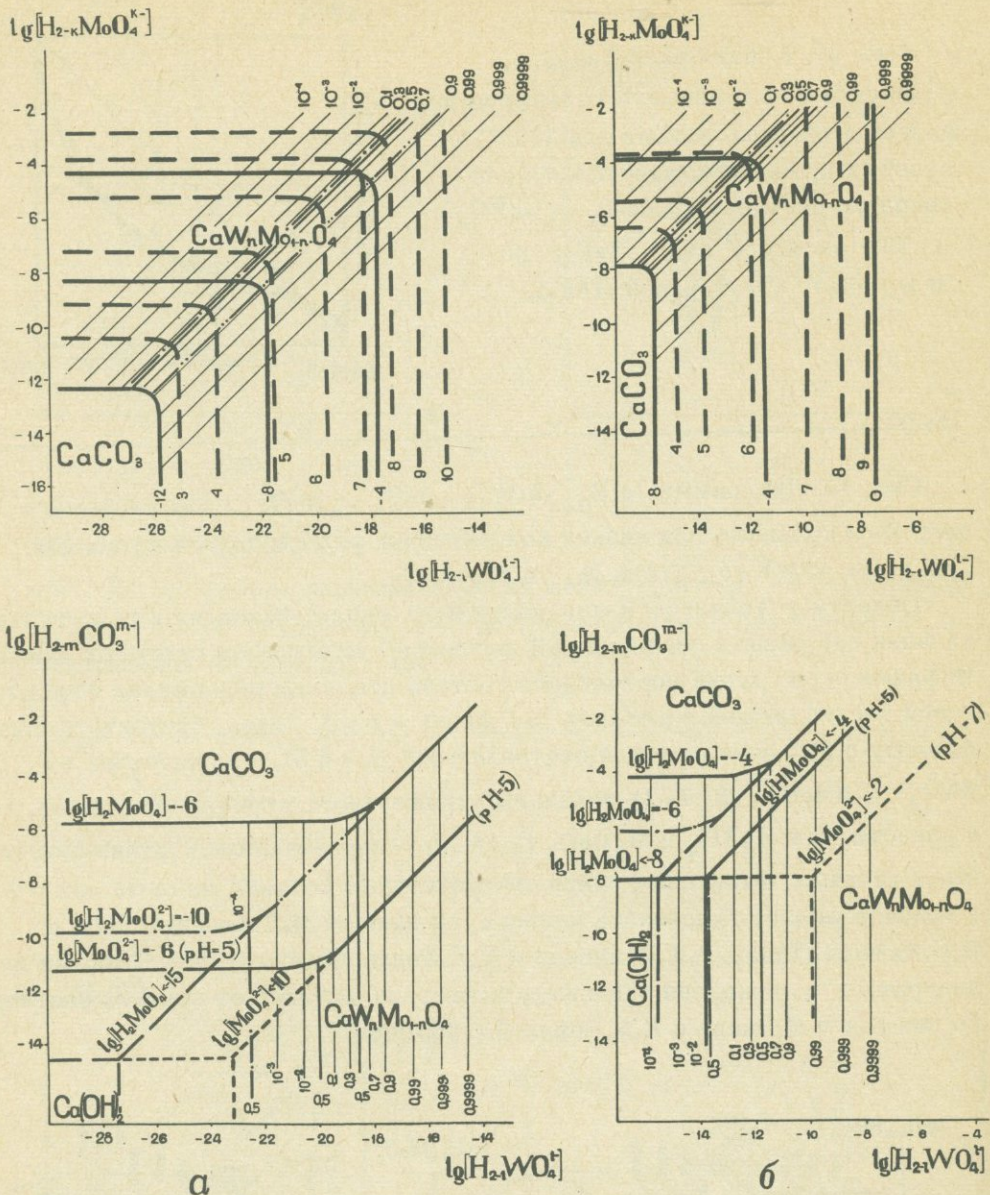
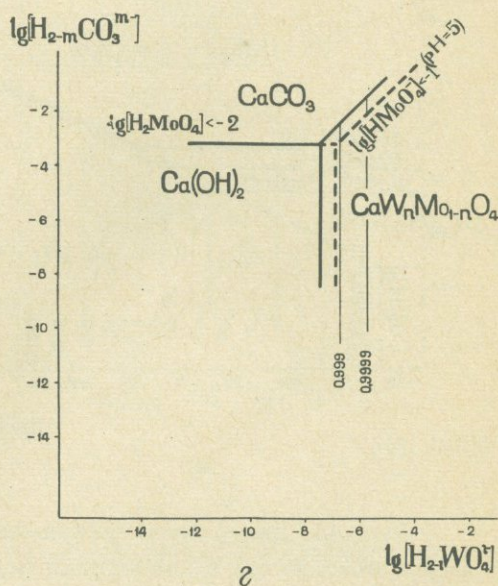
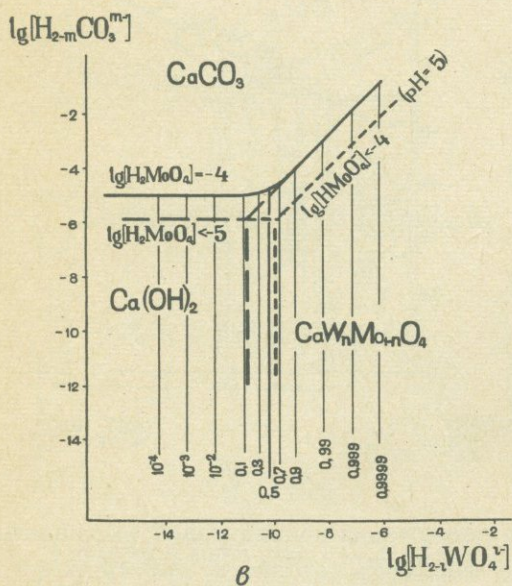
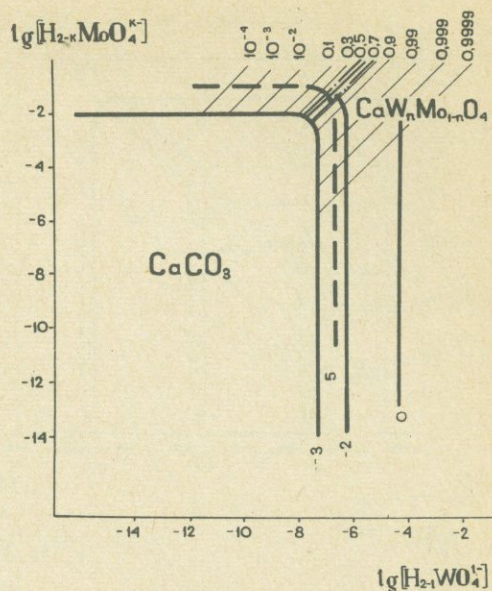
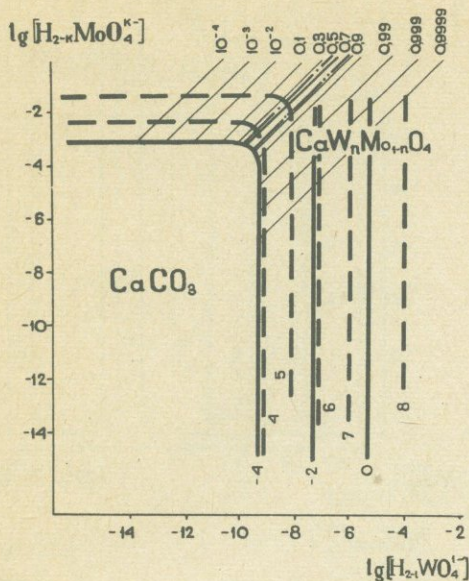


Рис.42. Диаграммы зависимости содержания повеллитовой составляющей в шеелите (n) и равновесия между шеелитом состава n , кальцитом и гидроокисью кальция от концентраций вольфрамовой и молибденовой кислот (вверху) и угольной и вольфрамовой кислот (внизу) при температурах 298° К (а), 473° К (б), 573° К (с) и 673° К (г).

На верхних диаграммах показаны линии постоянного состава шеелита при n от 10^{-4} до 0,9999 и $k=1=2$. Штрих-пунктирной и двухточечной штрих-пунктирной линиями показаны составы шеелита при $n=0,5$ в случаях $k=1=1$ и $k=1=0$ соответственно. Границы между полями кальцита и шеелита состава n в равновесии с недиссоциированными кислотами нанесены



при значениях логарифма концентрации углекислоты от -12 до 0 (сплошные жирные линии), в равновесии с диссоциированными кислотами при значениях pH от 3 до 10 и концентрациях углекислоты, равных 10^{-12} (а), 10^{-8} (б), 10^{-4} (в) и 10^{-3} (г) (штриховые жирные линии). На нижних диаграммах линии постоянного состава шеелита показаны при концентрации молибдена 10^{-6} (а) и 10^{-4} (б-г), когда $k=1=0$; в других случаях эти линии показаны только при $n=0,5$.

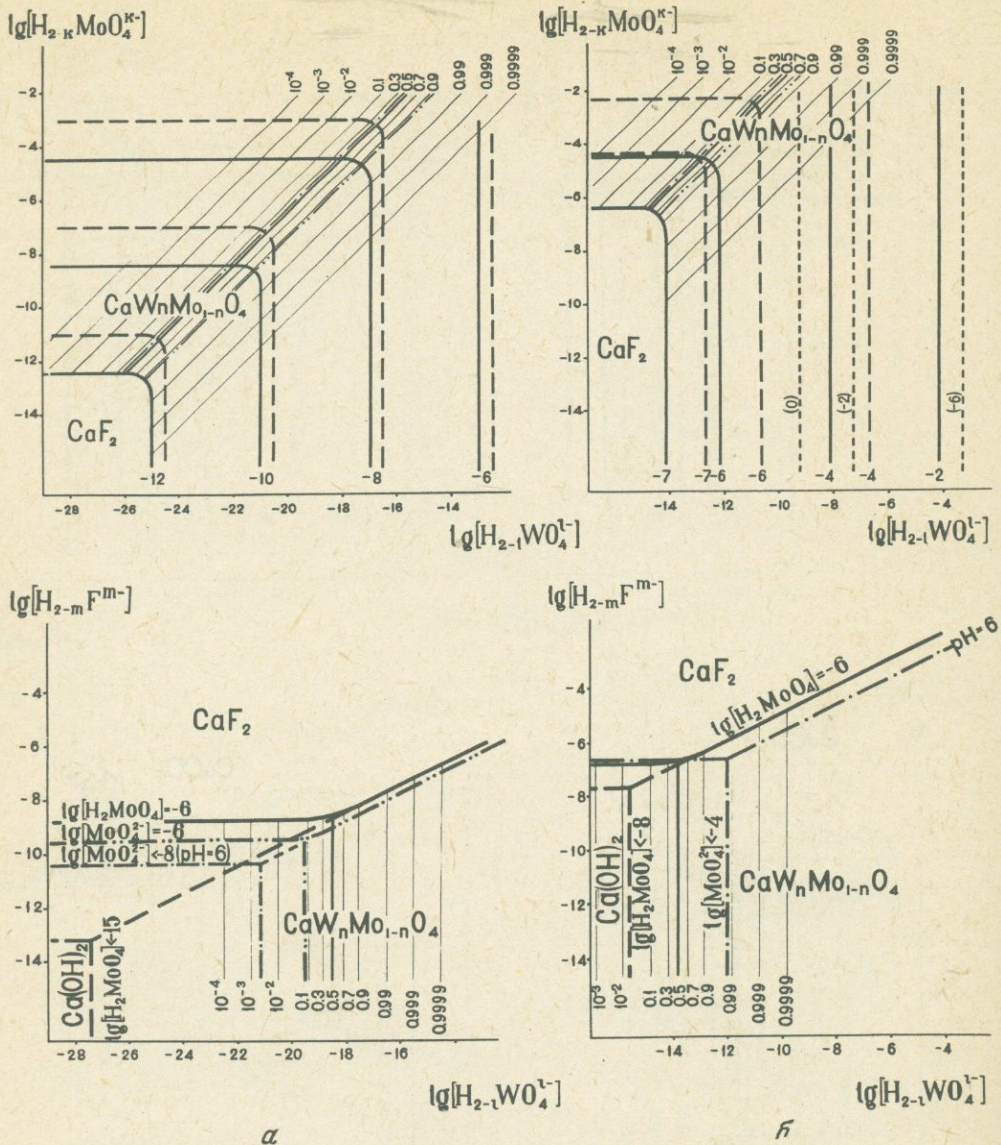
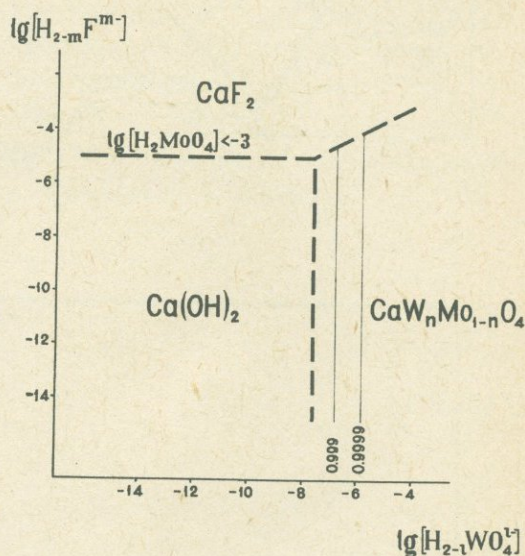
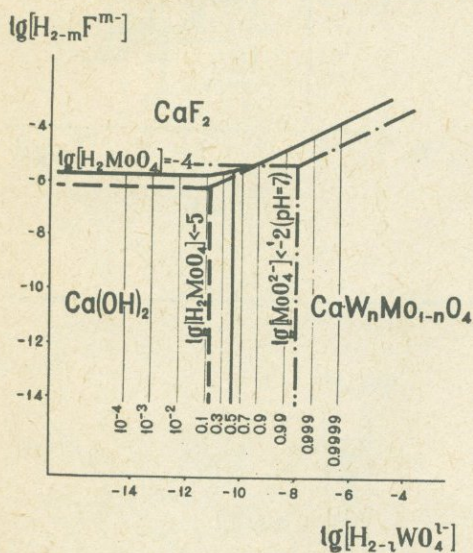
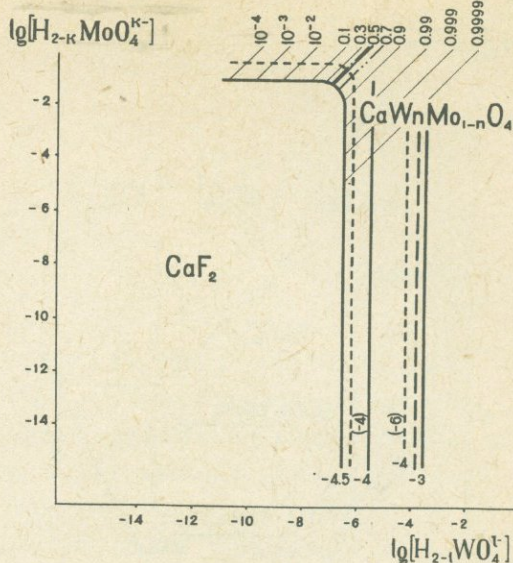
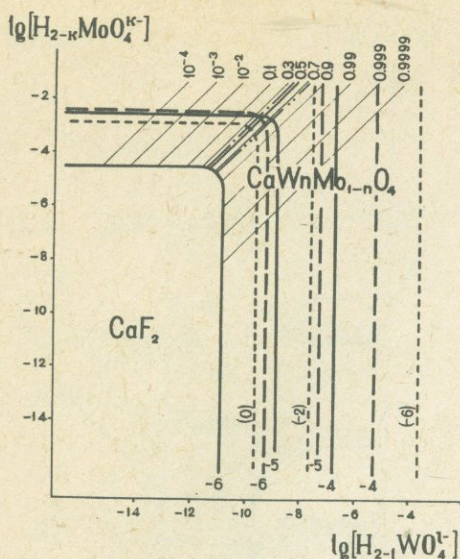


Рис. 43. Диаграммы зависимости содержания поведлитовой составляющей в шеелите (n) и равновесия между шеелитом состава n , флюоритом и гидроокисью кальция, от концентраций вольфрамовой и молибденовой кислот (вверху) и фтористоводородной и вольфрамовой кислот (внизу), для 25°C (a), 200°C ($б$), 300°C ($в$), 400°C ($г$).

На верхних диаграммах показаны линии постоянного состава шеелита при n от 10^{-4} до $0,9999$ и $k=1=2$. Штрих-пунктирной и двухточечной штрих-пунктирной линиями показаны составы шеелита при $n=0,5$ в случаях $k=1=1$ и $k=1=0$ соответственно. Линии равновесия флюорита с шеелитом в кислых средах показаны сплошными, а в щелочных средах штриховыми толстыми линиями. Цифры у окончания линий соответствуют величине логарифма концентрации фтористоводородной кислоты. Коротким пунктиром нанесены границы устойчивости шеелита состава n при растворении его

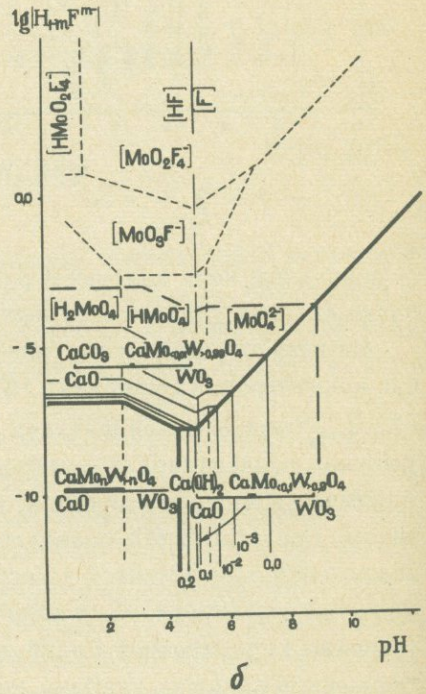
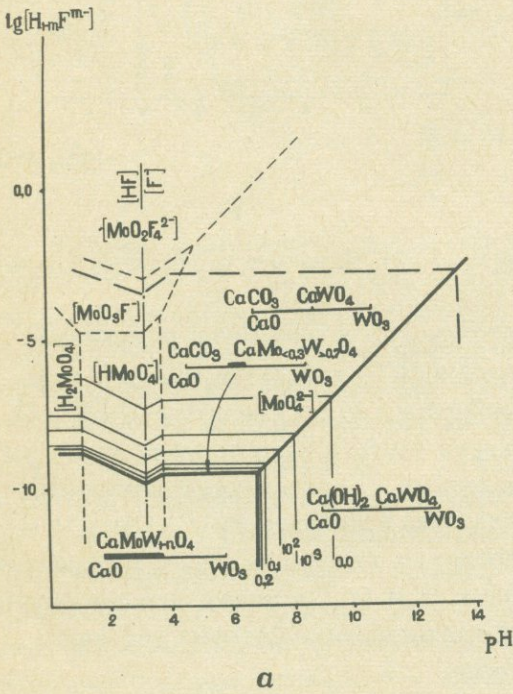
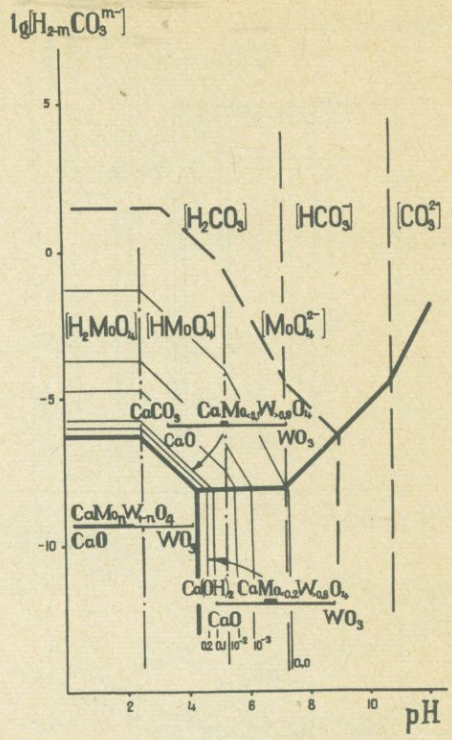
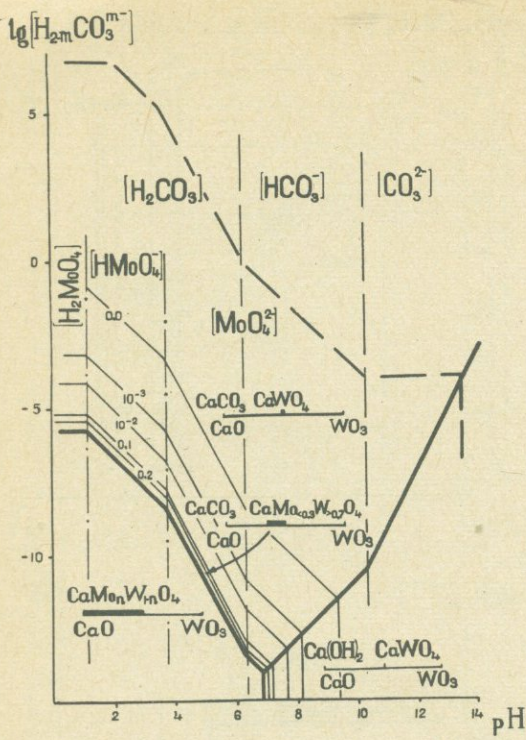


6

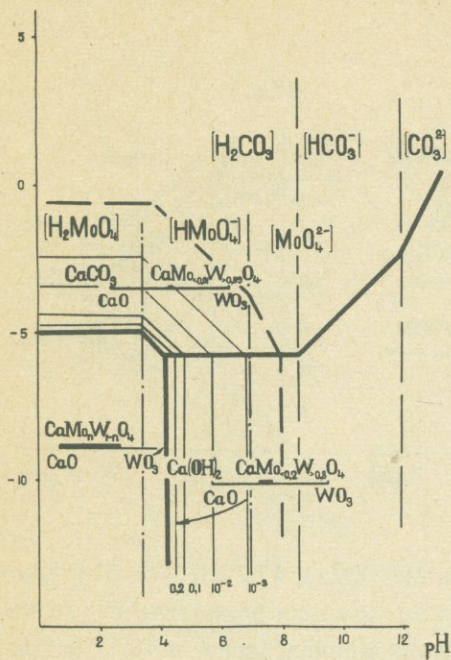
2

с переходом иона кальция в раствор ($k=1=2$). Величина логарифма концентрации кальция указана в скобках.

На нижних диаграммах линии постоянного состава шеелита показаны при концентрации молибдена 10^{-6} (а, б) и 10^{-4} моль/кг H_2O (в, г) и $k=1=0$. Границы полей шеелита и флюорита в кислых средах ($k=1=0$) при высоких концентрациях молибдена (когда $Ca(OH)_2$ неустойчив) показаны сплошными жирными линиями, а в щелочных – двухточечным штрих-пунктиром. Границы полей минералов в условиях устойчивости $Ca(OH)_2$ выделены штриховой линией в кислых средах и штрих-пунктирной в щелочных. Расчетные значения pH и концентрации H_2MoO_4 , а также максимальные величины концентраций молибденовой кислоты, ниже которых устойчива гидроокись кальция, указаны на чертеже.



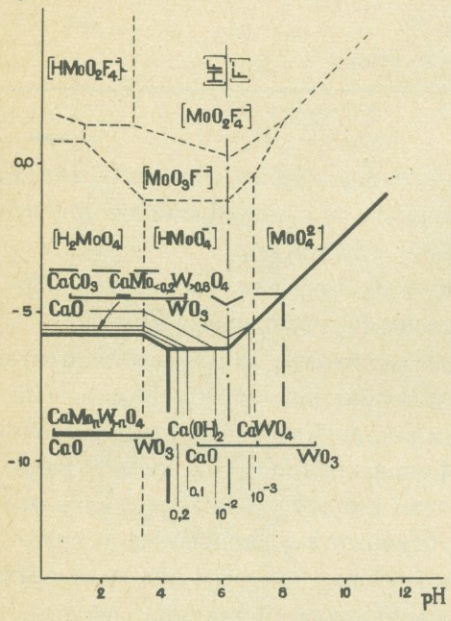
$\lg[H_{2-m}CO_3^{m-}]$



6

Рис. 44. Диаграмма $\lg[H_{2-m}CO_3^{m-}] - pH$ для молибденсодержащих шее-литов в равновесии с кальцитом и гид роокисью кальция, для концентрации разложения чистого шеелита молибдена 10^{-6} при $298^\circ K$ (а) и $473^\circ K$ (б), и 10^{-4} при $573^\circ K$ (в). Линия (утолщенная штриховая) показана при концентрации вольфрама 10^{-6} . Цифрами у изолинии концентрации показаны мольные доли повеллитовой составляющей в шеелите.

$\lg[H_{1-m}F^{m-}]$



6

Рис. 45. Диаграмма $\lg[H_{1-m}F^{m-}] - pH$ для молибденсодержащих шее-литов в равновесии с флюоритом и гидроокисью кальция. Концентрация мо-либдена 10^{-6} при $298^\circ K$ (а), $473^\circ K$ (б) и 10^{-4} при $573^\circ K$ (в). Линия разложе-ния чистого шеелита (утолщенная штриховая) показана при концентрации вольфрама 10^{-6} . Цифрами у изолиний концентрации показаны мольные доли повеллитовой составляющей в шеелите.

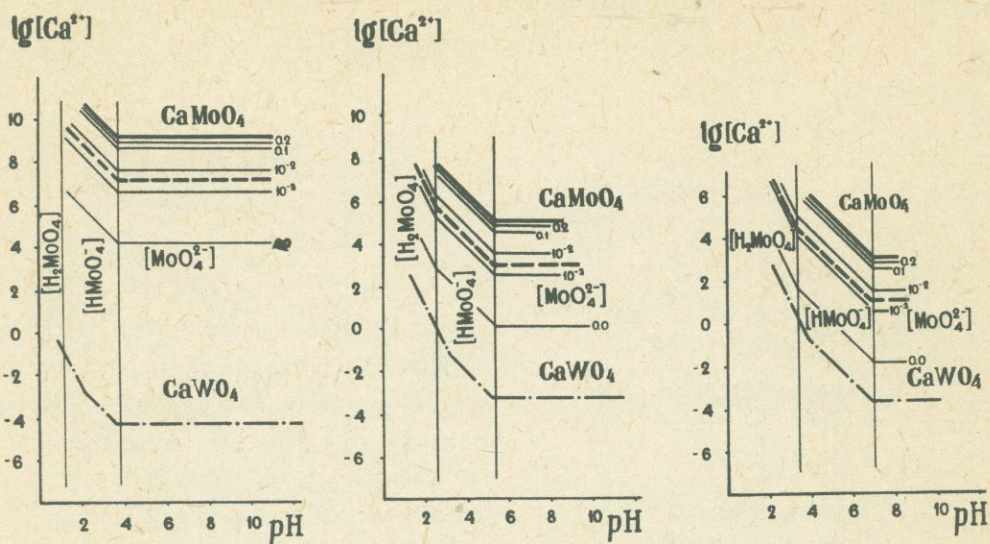


Рис. 46. Диаграммы $\lg[\text{Ca}^{2+}] - \text{pH}$ при 298° К (а), 473° К (б) и 573° К (в) для молибденсодержащих шеелитов. Линии разложения повеллита показаны при концентрациях молибдена 10^{-6} (сплошная жирная линия) и 10^{-4} (штриховая линия), линия разложения чистого шеелита (штрих-пунктирная) изображена при общей концентрации вольфрама 10^{-6} . Линии равного содержания повеллитовой составляющей в шеелите (в мольных долях) помечены цифрами.

Рис. 47. Диаграммы $Eh - \text{pH}$ устойчивости молибденсодержащих шеелитов в парагенезисе с молибденитом и кальцитом и с молибденитом и флюоритом при температурах 298° К (а), 473° К (б) и 573° К (в).

Моновариантные линии, соответствующие реакции разложения повеллита на молибденит и кальцит, показаны сплошными, штриховыми и штрих-пунктирными жирными линиями с длинными штрихами; линии, соответствующие реакции разложения на молибденит и флюорит, показаны утолщенными штриховыми и штрих-пунктирными линиями с короткими штрихами. Величины логарифмов концентраций угольной и фтористоводородной кислот (первая цифра) и сероводородной кислоты (вторая цифра) указаны на диаграммах. Линии постоянного состава шеелита относятся к равновесию с кальцитом при концентрациях кислот, соответствующих таковым для сплошных жирных линий; содержание повеллитовой составляющей указано цифрами.

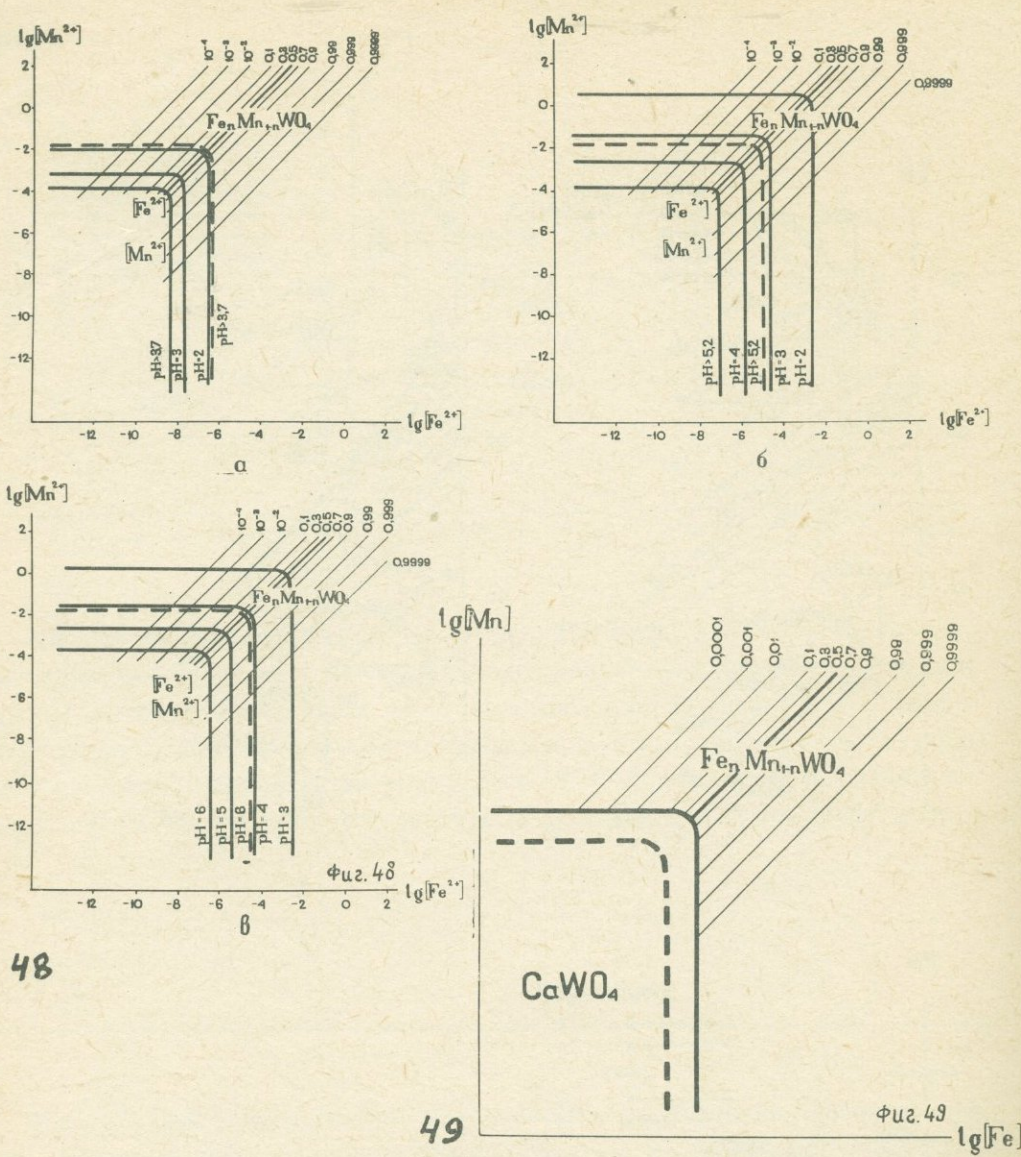


Рис. 48. Диаграммы зависимости состава вольфраматов от концентрации ионов марганца и железа при 298°K (а), 473°K (б) и 573°K (в). Границы устойчивости вольфраматов в равновесии с ионами Fe^{2+} и Mn^{2+} показаны при концентрации вольфрама 10^{-6} (сплошные жирные линии) и 10^{-8} (штриховые жирные линии). Величины pH разложения вольфрамита и содержание ферберитовой составляющей в вольфрамите указаны на диаграмме.

Рис. 49. Поля устойчивости вольфрамита и шеелита при инертном поведении вольфрама, постоянной концентрации кальция и кислотности, в зависимости от концентраций марганца и железа в растворе. Пунктиром показано относительное положение границы устойчивости вольфрамита в равновесии с ионами Fe^{2+} и Mn^{2+} при концентрации кальция, меньшей произведения растворимости шеелита.

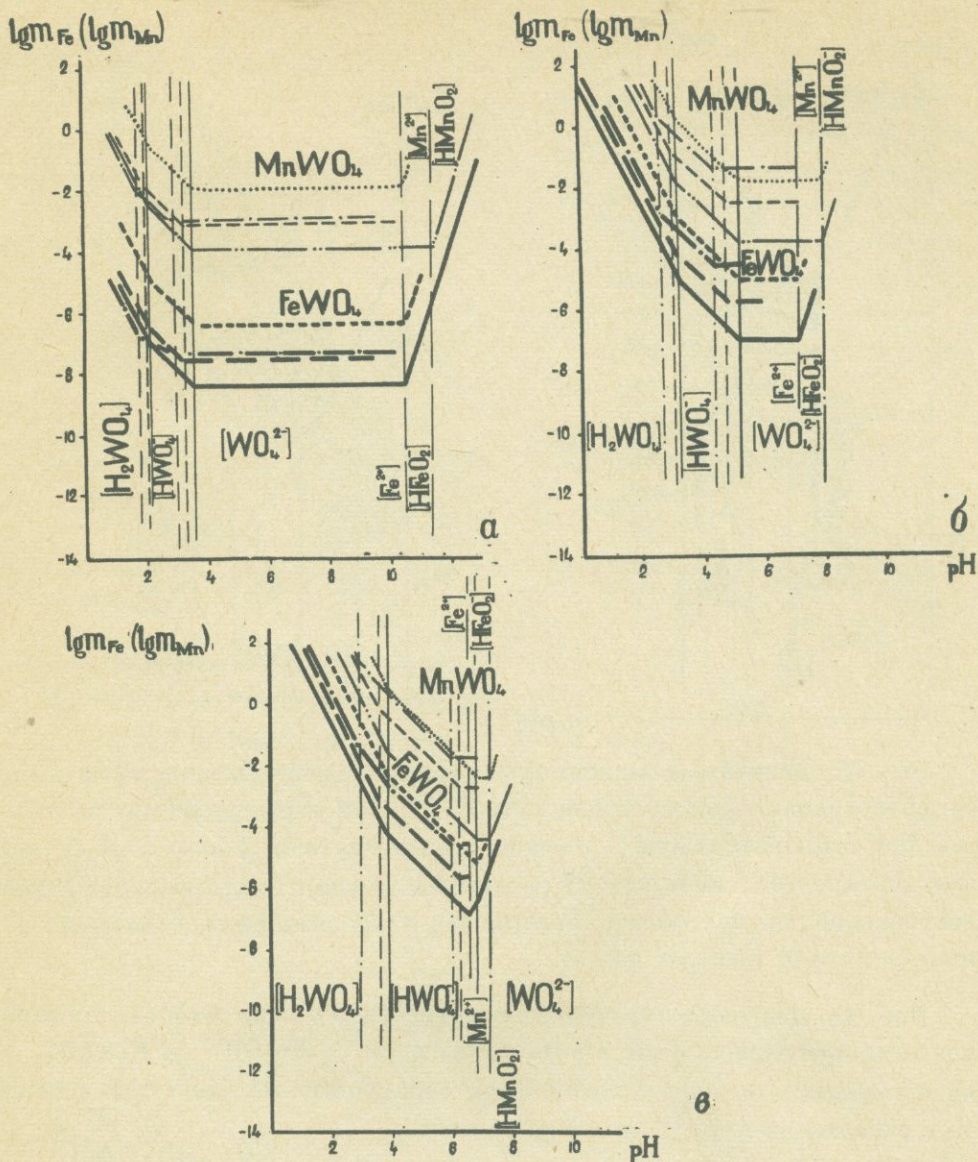


Рис. 50. Совмещенные диаграммы полей кристаллизации ферберита в зависимости от концентрации железа и pH и hübнерита в зависимости от концентрации марганца и pH, в равновесии с ионами Fe^{2+} , Mn^{2+} , $HFeO_2^-$ и $HMnO_2^-$ при разной общей концентрации (ионной силе) растворов, концентрации вольфрама 10^{-6} и температурах 298° K (а), 473° K (б) и 573° K (в). Поля ферберитов ограничены в разбавленных растворах ($\gamma_i = 1$) сплошной жирной линией, в растворах с ионной силой 0,1 и 3,0 – жирными штриховой и штрих-пунктирной линиями с длинным штрихом. Поле hübнеритов ограничено в разбавленных растворах утолщенной двухточечной штрих-пунктирной линией, в растворах с ионной силой 0,1 и 3,0 – утолщенной штриховой и штрих-пунктирной линиями с коротким штрихом. Границы устойчивости ферберита и hübнерита при концентрации вольфрама 10^{-8} в разбавленных растворах показаны штриховым и точечным пунктиром.

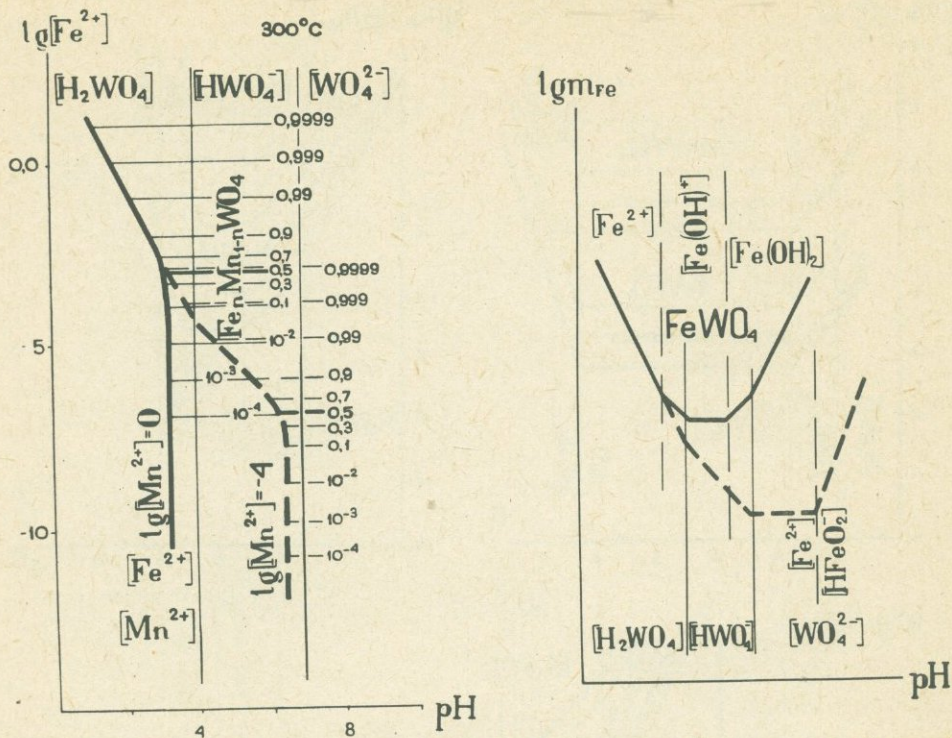


Рис. 51. Диаграмма зависимости состава вольфрамитов и областей их существования от концентрации иона Fe^{2+} и pH в разбавленных растворах, при температуре 300°C и концентрации марганца $1 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$ (сплошные линии) и $10^{-4} \text{ моль/кг H}_2\text{O}$ (штриховые линии). Цифрами около линий постоянного состава указано содержание ферберитовой составляющей в вольфрамите (в мольных долях).

Рис. 52. Диаграмма устойчивости ферберита в зависимости от общей концентрации железа и pH в равновесии с Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, поля которых выделены условно. Штриховой линией показано поле ферберита в равновесии с Fe^{2+} и HFeO_2^-

Рис. 53. Диаграммы Eh – pH для вольфрамита при суммарных концентрациях вольфрама и серы 10^{-6} и температурах 298°K (а), 473°K (б), 573°K (в) и 673°K (г). Показаны поля устойчивости в разбавленных растворах минералов железа, включая чистый ферберит (сплошные жирные линии) и марганца, включая гюбнерит (штрих-пунктирные жирные линии). Границы полей ферберита при ионной силе раствора 3,0 выделены точечным пунктиром. Тонкие штриховые линии разграничивают поля преобладания различных ионов серы, тонкие сплошные – ионов вольфрамовой кислоты. Длинные тонкие штрих-пунктирные и двухточечные штрих-пунктирные линии ограничивают поле устойчивости воды при 1 атм и 1000 атм . Линии постоянной железистости вольфрамита помечены индексами с указанием максимального содержания железа в минерале (в мольных долях). Диаграммы состав-парагенезис относятся к точкам диаграммы, отмеченным цифрами.

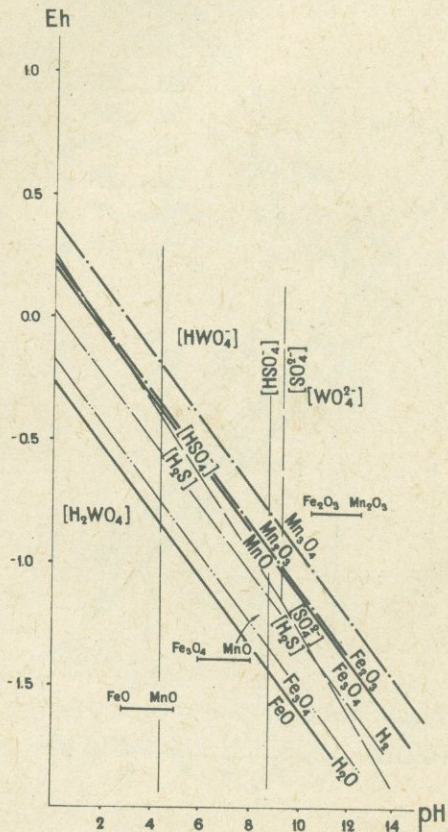
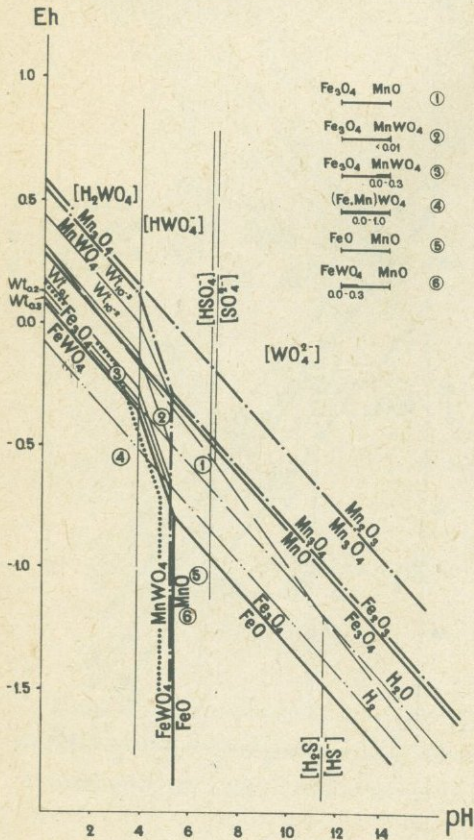
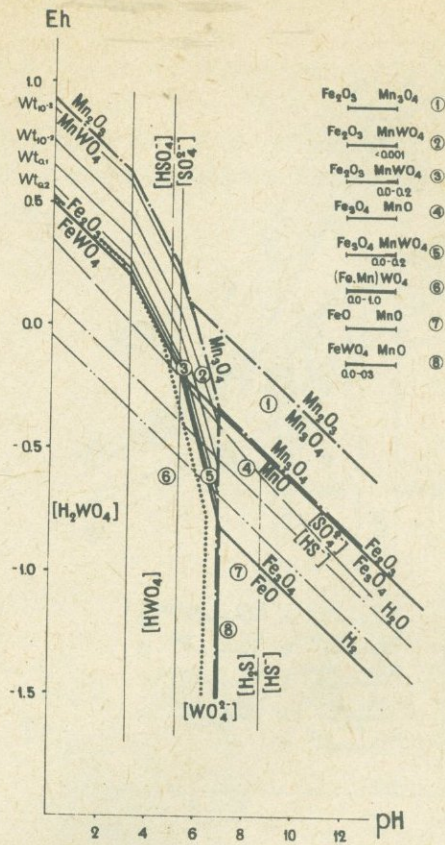
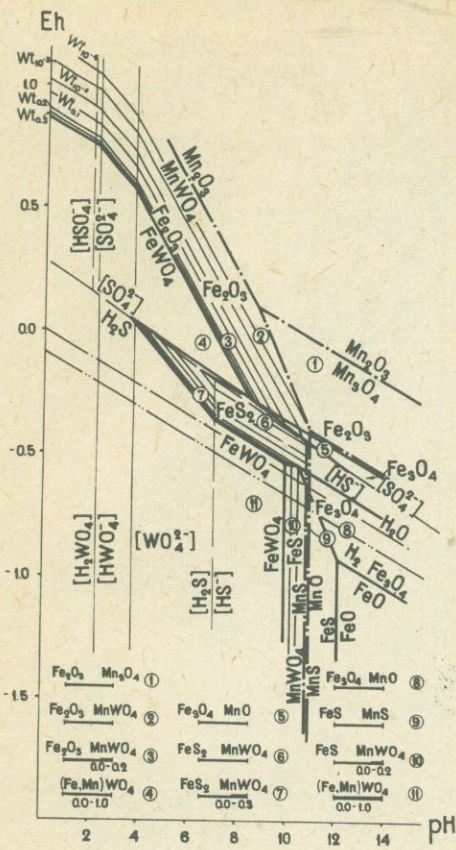


Рис. 54. Диаграммы Eh – pH для вольфрамита при суммарной концентрации серы 10^{-2} , вольфрама 10^{-6} и температурах 298° К (а), 473° К (б), 573° К (в), 673° К (г). На диаграмме б коротким штрих-пунктиром выделено поле ферберита при концентрации сероводородной кислоты 10^{-1} . Остальные условные обозначения аналогичны рис. 53.

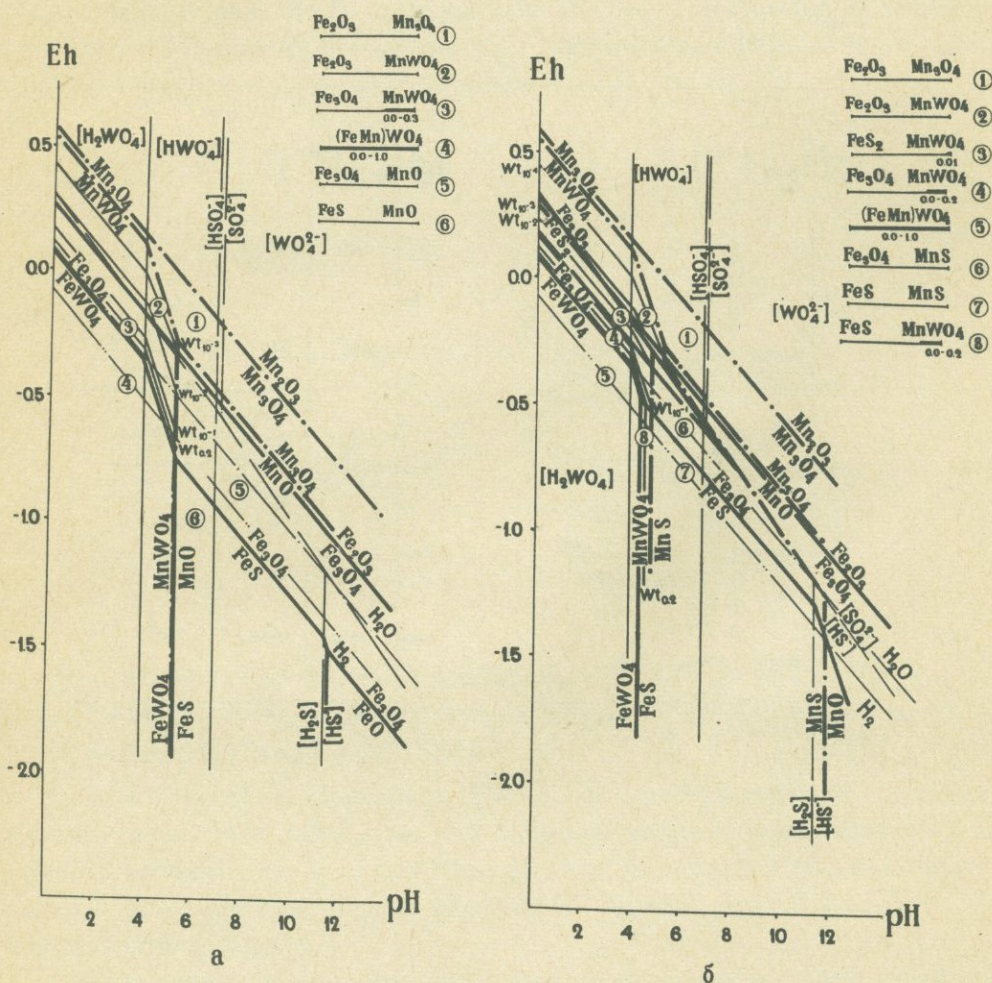
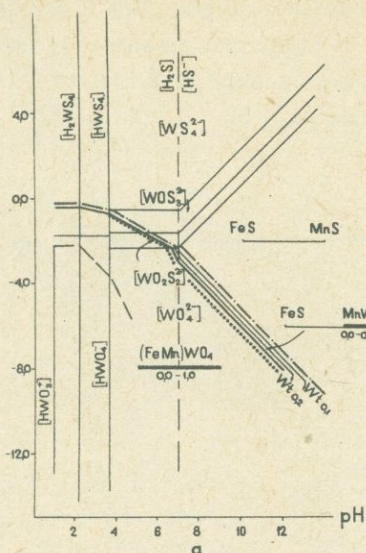
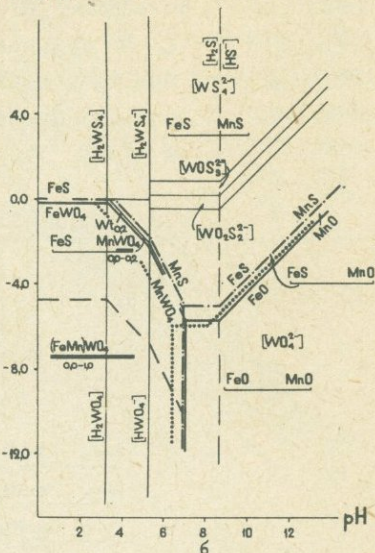


Рис. 55. Диаграммы Eh – pH для вольфрамита при температуре 573° К концентрации вольфрама 10^{-6} и концентрации серы 10^{-4} (а) и 10^{-3} (б). Условные обозначения аналогичны рис. 53.

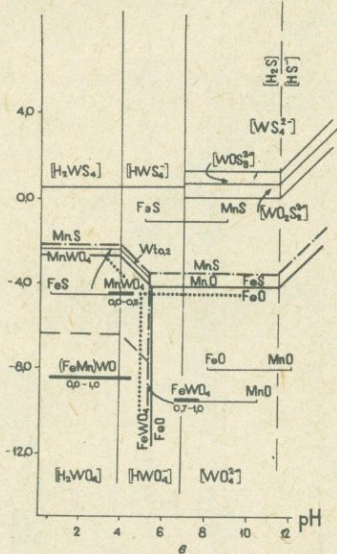
$\lg[H_2-mS^{m-}]$



$\lg[H_2-mS^{m-}]$



$\lg[H_2-mS^{m-}]$



$\lg[H_2-mS^{m-}]$

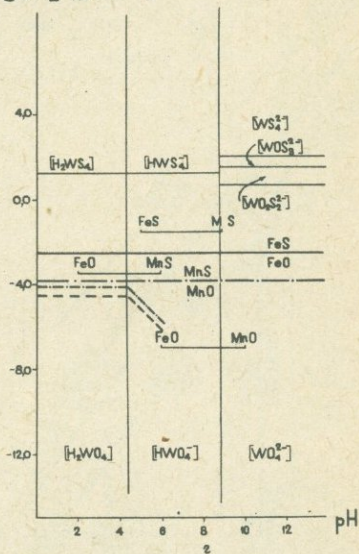


Рис. 56. Диаграммы устойчивости вольфрамита в зависимости от концентрации сероводорода и pH в восстановительных условиях при температурах 298° К (а), 473° К (б), 573° К (в) и 673° К (г) и суммарной концентрации вольфрама 10^{-6} .

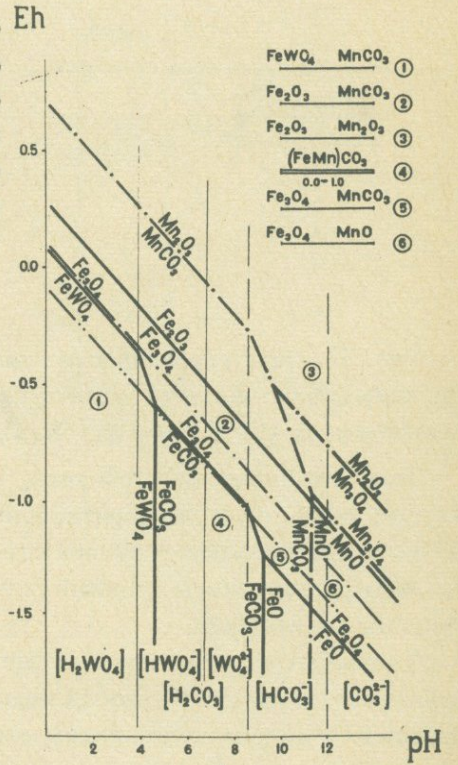
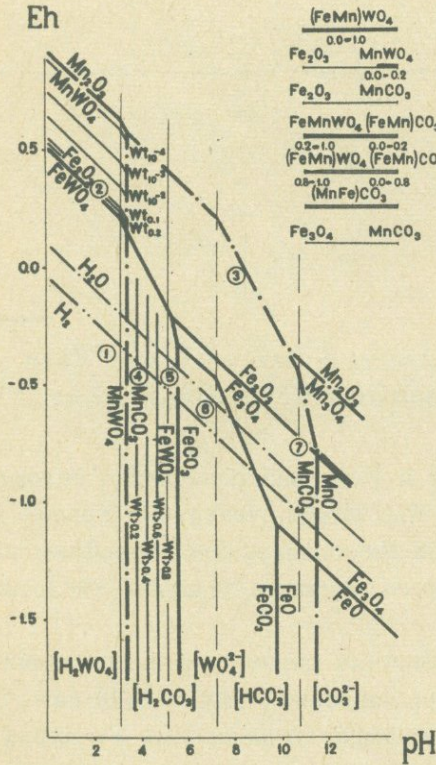
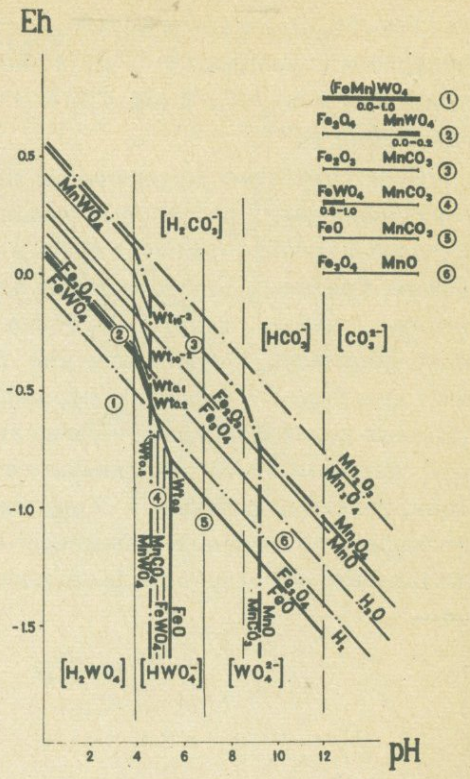
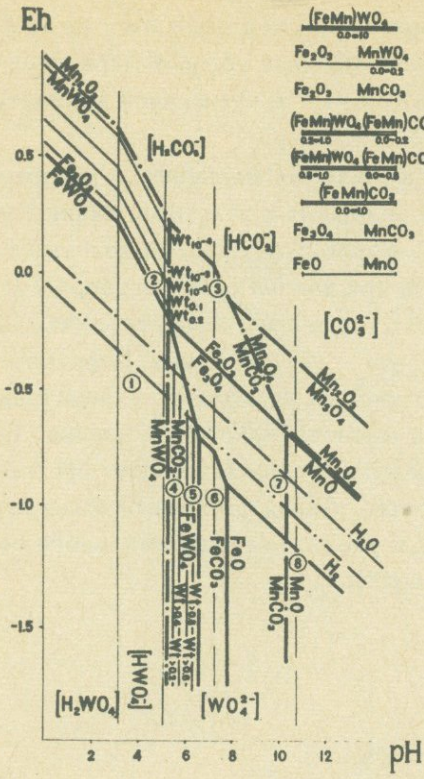
Поля устойчивости минералов железа (включая ферберит) в равновесии с разбавленными растворами выделены сплошными толстыми линиями, минералов марганца (включая гюбнерит) — штрих-пунктирными толстыми линиями. Границы полей минералов железа при ионной силе раствора 3,0 показаны точечным пунктиром. Штриховые утолщенные линии ограничивают поле ферберита, вычисленное при $\Delta H_{\text{FeWO}_4} = -274,1 \text{ ккал}$. Коротким жирным пунктиром и коротким штрих-пунктиром на диаграмме г показаны границы полей ферберита и гюбнерита в метастабильном состоянии. Тонкие сплошные линии разграничивают поля растворимых соединений молибдена, тонкие штриховые — соединений серы. Линии постоянной железистости вольфрамита помечены индексами (*Wt*) с указанием максимального содержания железа в минерале (в мольных долях).



Рис. 57. Поля устойчивости вольфрамита в зависимости от Eh и pH при повышенных концентрациях углекислоты (10^{-2} сверху и 1,0 внизу) и температурах 473° К (а) и 573° К (б).

Поля устойчивости ферберита, FeS и FeO разграничивают сплошные жирные линии, поля гюбнерита, MnS и MnO штрих-пунктирные жирные линии. Области преобладания в разной степени диссоциированной вольфрамовой кислоты разграничены тонкими сплошными линиями, угольной кислоты — тонкими штриховыми.

Тонкие штрих-пунктирные и двухточечные штрих-пунктирные линии ограничивают поле устойчивости воды при давлении 1 атм и 1000 атм. Линии постоянной железистости вольфрамита помечены индексами *Wt*; цифра при них — максимальное содержание Fe в мольных долях. Линии постоянной железистости карбонатов опущены.



a

b

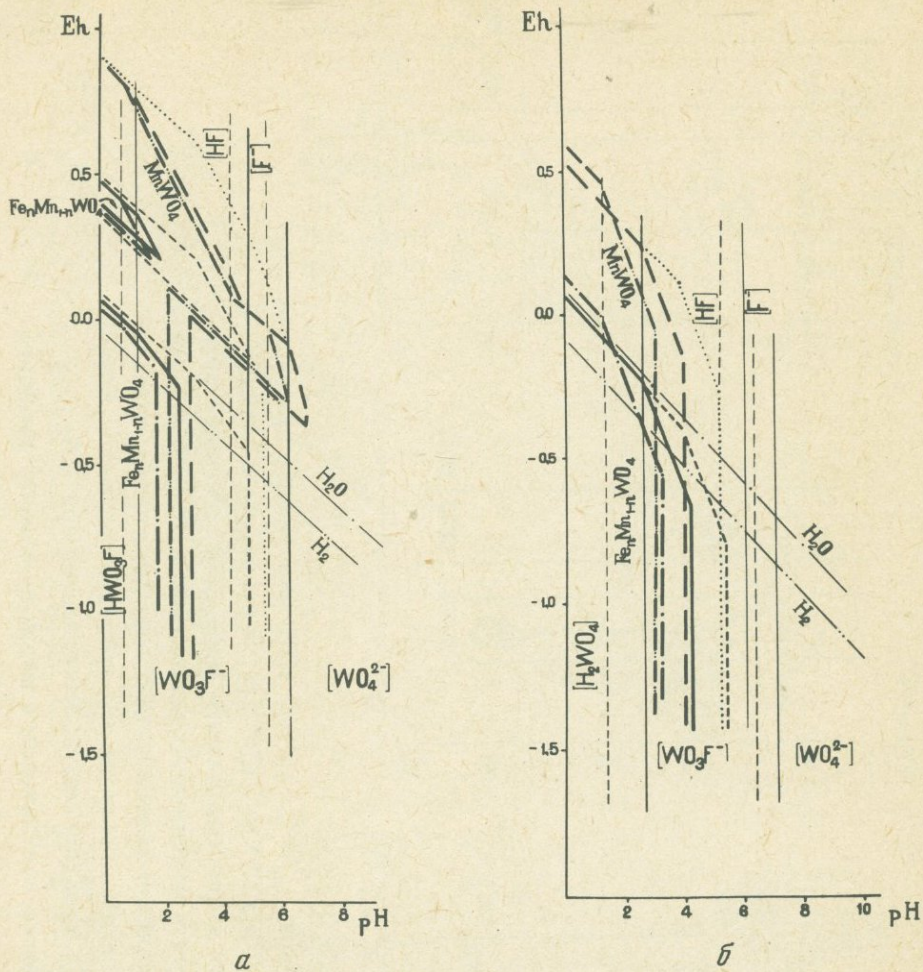


Рис. 59. Диаграммы устойчивости ферберита и гюбнерита в зависимости от Eh и pH при концентрации фтора 1 моль/кг H₂O для температур 200°С и [H₂S] = 10⁻² моль/кг H₂O (а) и температуры 300°С и [H₂S] = 10⁻⁶ моль/кг H₂O (б). Концентрация вольфрама – 10⁻⁶ моль/кг H₂O.

Границы полей ферберита и гюбнерита в разбавленных растворах показаны соответственно сплошной и штриховой жирными линиями, в растворах с ионной силой 3,0 – штрих-пунктирной и двухточечной штрих-пунктирной жирными линиями. Штриховым и точечным пунктиром обозначены поля ферберита и гюбнерита в равновесии с оксивольфраматами. Области преобладающего развития растворенных веществ в разбавленных растворах показаны тонкими сплошными линиями, а в растворах с ионной силой 3,0 – тонкими штриховыми. Поля сульфидов и окислов, а также линии постоянного состава вольфрамита не показаны.

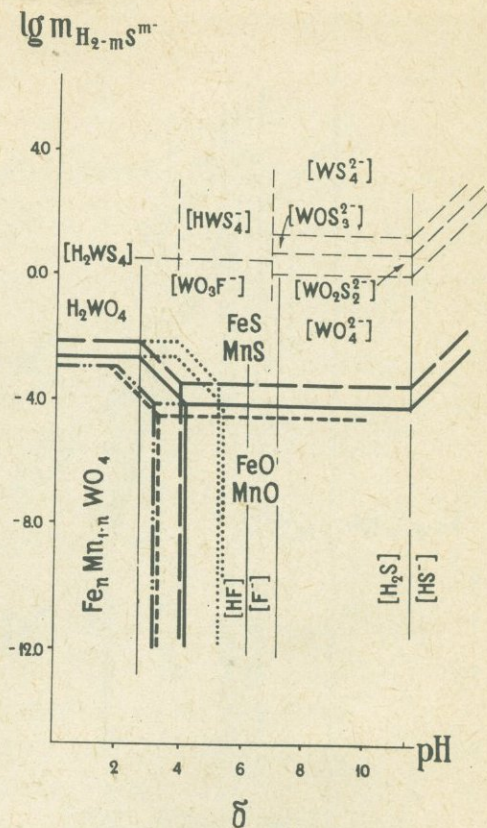
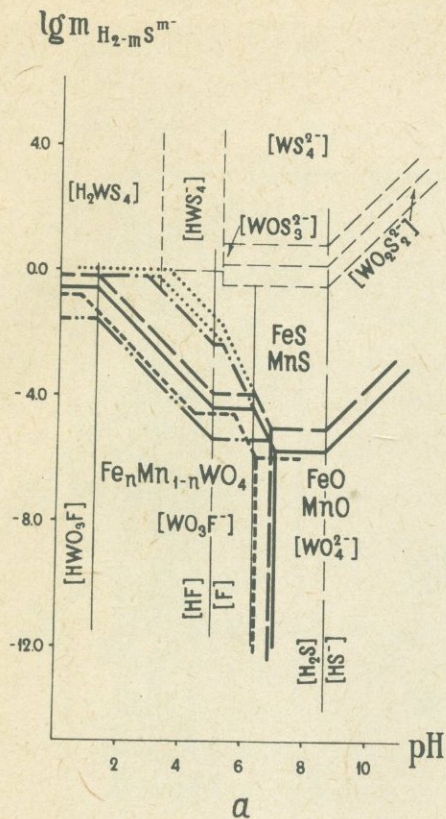


Рис. 60. Диаграмма $\lg m_{H_2-mS^{m-}} - pH$ полей кристаллизации вольфраматов с участием оксофторвольфраматов в восстановительных условиях при температурах $200^\circ C$ (а) и $300^\circ C$ (б), концентрации вольфрама 10^{-6} моль/кг H_2O .

Границы полей ферберита (жирная сплошная линия) и гюбнерита (жирная штриховая линия), а также границы преобладания оксофторвольфраматов в разбавленном растворе (тонкие сплошные линии) показаны при концентрации фтористоводородной кислоты 1 моль/кг H_2O . Поля ферберитов в разбавленных растворах с концентрацией фтора 10^{-2} и 10 моль/кг H_2O ограничены штрих-пунктирной и двухточечной штрих-пунктирной жирными линиями соответственно. Граница устойчивости ферберита в растворе с ионной силой 3,0 при и концентрации фтора 1 моль/кг H_2O показана короткими жирными штрихами. Точечным пунктиром обозначены поля ферберита и гюбнерита в равновесии с простыми вольфраматами. Тонкие штриховые линии ограничивают область окситио- и тиовольфраматов. Линии постоянного состава вольфрамита опущены.

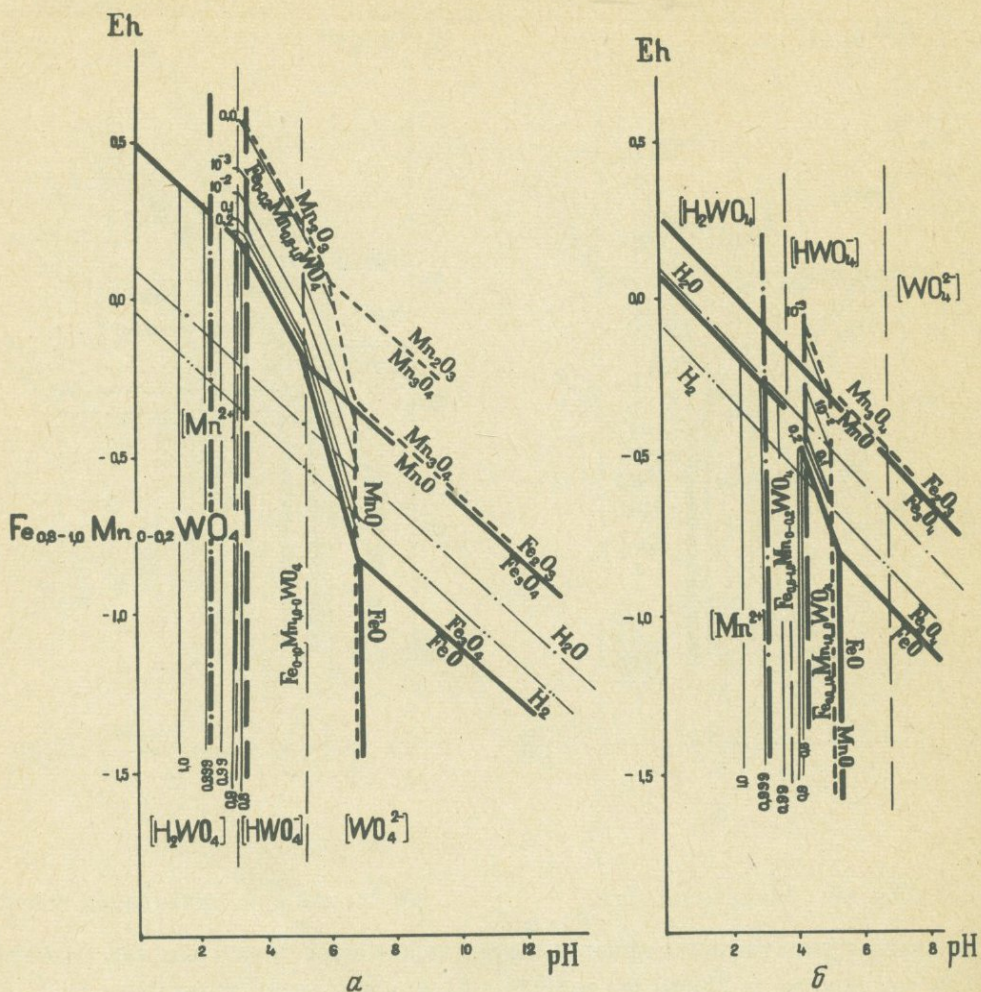


Рис. 61. Диаграмма Eh – pH для вольфрамитов при инертном поведении железа и вполне подвижном марганца для температур 200°С (а) и 300°С (б) при концентрации вольфрама 10^{-6} .

Границы полей ферберита и минералов железа показаны при концентрации сероводорода 10^{-6} (сплошные жирные линии); границы поля гюбнерита при концентрациях марганца 10^{-2} и 1 моль/кг H_2O обозначены соответственно жирными штриховыми и штрих-пунктирными линиями. Короткими жирными штрихами показана граница гюбнерита при инертном поведении марганца, являющаяся примерной границей поля его кристаллизации и при вполне подвижном марганце в слабо кислых и близнеутральных средах.

Линии постоянного состава вольфрамита (тонкие сплошные линии) проведены при концентрации марганца 10^{-2} моль/кг H_2O . Содержание ферберитовой молекулы в вольфрамитах (в мольных долях) указано цифрами около линий постоянного состава.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение	5
Глава I. Состав и физические свойства рудообразующих сред.....	7
Глава II. Методы расчета и типы диаграмм.....	12
Методы изучения	12
Допущения и ограничения	13
Глава III. Термодинамические характеристики веществ при стандарт- ных и повышенных температурах	16
Твердые фазы, вода, газообразные вещества.....	16
Молекулы и ионы в водных растворах	20
Термодинамические константы растворенных веществ в стандартных условиях	20
Вычисление свободной энергии	23
Вычисление энтропии ионов	34
Термодинамические константы ионов в водных растворах при повышенных температурах	36
Вычисление средней теплоемкости ионов	36
Термодинамические параметры и константы диссоциации кислот	38
Коэффициенты активности ионов	41
Глава IV. Растворимые формы молибдена и условия кристаллиза- ции молибденита	44
Растворы с низкой концентрацией молибдена	45
Растворы, лишенные минерализаторов	45
Равновесия в растворах с низким содержанием серы	48
Равновесия в растворах с высоким содержанием серы	54
Равновесия в растворах с повышенным содержанием фтора	63
Растворы с повышенной концентрацией молибдена	67
Комплексные соединения молибдена с хлором и кремнием....	71
Основные выводы по физико-химическим условиям кристал- лизации молибденита	73

Глава V. Растворимые формы вольфрама и условия кристаллизации шеелита и вольфрамита	75
Соединения вольфрама в растворах	75
Мономерные соединения вольфрама	76
Полимерные формы вольфрама	79
Физико-химические условия кристаллизации шеелита	82
Кристаллизация шеелита из растворов с низкой концентрацией вольфрама	83
Система с инертным кальцием	83
Система без инертных компонентов. Химическая активность или концентрация кальция является самостоятельным фактором равновесия	89
Кристаллизация шеелита из растворов с повышенной концентрацией вольфрама	92
Физико-химические условия кристаллизации молибденсодержащих шеелитов и повеллита	94
Система с инертным кальцием	94
Система без инертных компонентов	100
Система с инертным кальцием и вольфрамом	101
Система с инертным вольфрамом	104
Система с инертным кальцием, вольфрамом и молибденом	105
Основные выводы о физико-химических условиях кристаллизации шеелита	106
Физико-химические условия кристаллизации вольфрамита	107
Система с инертным вольфрамом при вполне подвижном поведении марганца и железа	108
Система без инертных компонентов	110
Система при инертном поведении железа, марганца и вполне подвижном вольфрама	113
Кристаллизация вольфрамита из растворов с низкой концентрацией летучих компонентов	116
Кристаллизация вольфрамита из растворов с повышенной концентрацией серы	117
Кристаллизация вольфрамита из растворов с повышенной концентрацией углекислоты	119
Кристаллизация вольфрамита из растворов с повышенной концентрацией фтора	121

Система при инертном поведении железа и вполне подвижном вольфрама и марганца	122
Основные выводы по физико-химическим условиям кристаллизации вольфрамита	123
Глава VI . Минеральные ассоциации и генетические особенности месторождений молибдена и вольфрама	125
Заключение	138
Литература	140
Иллюстрации	151

Самуил Александрович Коренбаум

**Физико-химические условия кристаллизации
минералов W и Mo
в гидротермальных средах**

*Утверждено к печати Геологическим институтом
Сибирского отделения
Дальневосточного филиала АН СССР*

Редактор *С. П. Кориковский*
Технический редактор *О. М. Гуськова*

Подписано в печать 21/VII 1970 г. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага № 1.
Усл. печ. л. 18,55. Уч.-изд. л. 14,3. Тираж 900 экз. Т-12029.
Тип. зак. 1098. Цена 1 руб.

Издательство «Наука»
Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

1-я типография изд-ва «Наука»
Ленинград, В-34, 9 линия, дом 12

1 руб.

1681