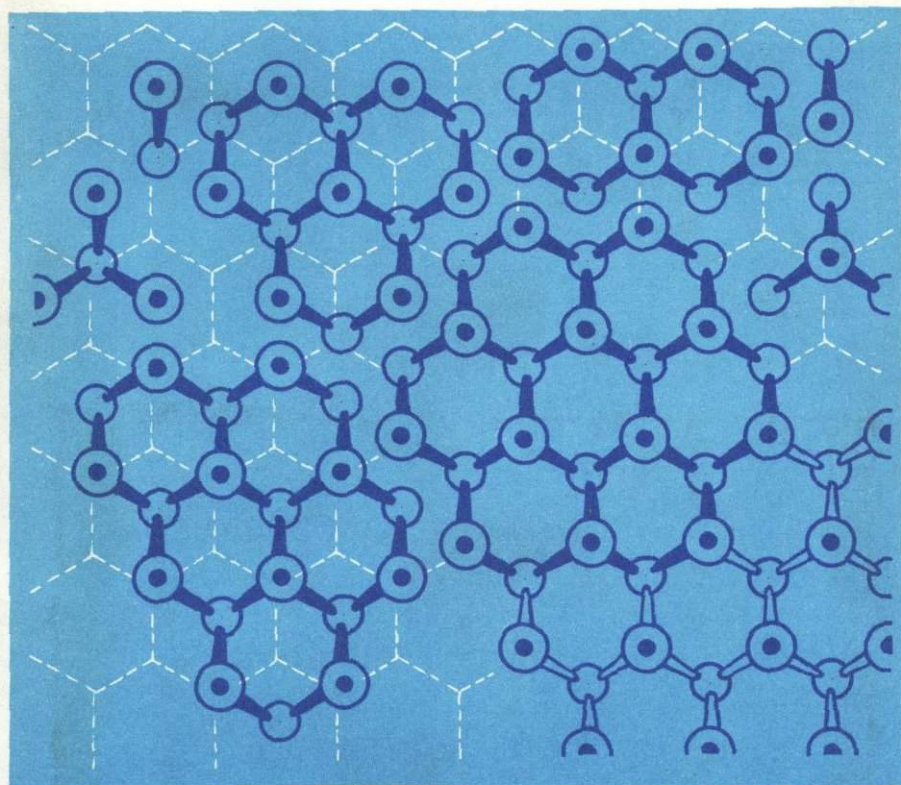


Л.Н.ОВЧИННИКОВ, А.М.МАСАЛОВИЧ

Экспериментальное исследование гидротермального рудобразования



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л.Н.ОВЧИННИКОВ, А.М.МАСАЛОВИЧ

**Экспериментальное
исследование
гидротермального
рудообразования**

3460



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
Москва 1981



О в ч и н н и к о в Л.Н., М а с а л о в и ч А.М. Экспериментальное исследование гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1981. с. 212

Книга посвящена проблеме растворимости сульфидных и жильных минералов в модельном гидротермальном рудообразующем растворе.

Развиты представления о полиморфизме воды: найдена простая система, связывающая граничные эффекты в свойствах воды и водных растворов электролитов, определена размерность структурных группировок воды, выполнен анализ растворимости и комплексообразования на структурной основе. Объяснена дискретность кристаллизации минералов в гидротермальных месторождениях, а также вычислена плотность воды на основе модели полиморфизма.

Табл. 18, ил. 51, библиограф. 294 назв.

Ответственный редактор
доктор геолого-минералогических наук
Н.Ф. ЧЕЛИЩЕВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Экспериментальные исследования гидротермального рудообразования насчитывают уже полтора столетия, начиная с работ Гей-Люссака, Добре и Сенармона. Первые работы были посвящены синтезу минералов в условиях повышенных температур из летучих соединений, затем из водных растворов. В начале века проведен комплекс работ по изучению вытеснения металлов из растворов и растворимости некоторых сульфидных минералов. С использованием имеющихся экспериментальных данных были высказаны представления о возможности переноса металлов в гидротермальном растворе в виде ионных соединений, хлоридов металлов и коллоидов. С шестидесятых годов начались исследования по переносу металлов в виде комплексных соединений, которые продолжаются и в настоящее время.

Практически всегда новые геологические факты, установленные при изучении рудных месторождений, приводили к модернизации существующих теоретических представлений и к поиску новых путей решения проблемы переноса и осаждения минералов экспериментальными методами. Значительные успехи, достигнутые в различных областях познания рудного процесса — Р-Т параметров образования месторождений, состава минералообразующих растворов, роли вмещающих пород при рудоотложении, последовательности кристаллизации минералов, источников рудного вещества — приводят к необходимости пересмотра всей цепи сложившихся представлений, поскольку только с одной позиции практически невозможно объяснить все многообразие явлений, свойственных гидротермальному рудообразующему процессу.

Кратчайший путь познания гидротермального рудоотложения — это создание модельного рудообразующего раствора и исследование его свойств в лабораторных условиях при контролируемых параметрах. Под гидротермальным рудообразующим раствором понимается водный раствор, содержащий различные солевые, рудные и газовые компоненты. Его генезис может быть самым разнообразным — от вод магматического происхождения до нагретых метеорных вод, способных экстрагировать и переносить компоненты рудных минералов в заметных концентрациях. Солевой состав гидротермального раствора может варьировать в широких пределах; концентрация меняется от бесконечно разбавленных растворов, характерных для сурьмяно-ртутных месторождений, до насыщенных растворов в некоторых полиметаллических месторождениях.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий в растворе,

т.е. изучаются 1) взаимодействие ионов растворенного вещества (ассоциация, комплексообразование), 2) взаимодействие ионов и молекул с диполем воды (явление гидратации, от которого зависит растворимость веществ в воде) и 3) взаимодействие молекул воды между собой (структура растворителя). Растворимость является одним из способов оценки всех трех видов взаимодействий, но выделить все вклады и оценить роль каждого — задача почти нереальная, если применять только один метод исследования.

Свою задачу мы видели в том, чтобы обратить внимание на все три вида взаимодействий в гидротермальном рудообразующем растворе и оценить зависимость рудоотложения от преобразований в структуре воды при снижении температуры.

В первой части работы приведены оригинальные экспериментальные исследования по растворимости главных сульфидных минералов, ангидрита и кальцита при температурах 100–485°C. Выделены главные факторы концентрации компонентов минералов в модельном гидротермальном рудообразующем растворе и показана ведущая роль кислотно-основных взаимодействий на последовательность осаждения минералов. Во второй части работы рассмотрены важнейшие этапы в развитии представления о структуре воды и водных растворов электролитов. Развита представления об особых температурных точках и показано, что с их проявлением связаны полиморфные переходы в воде. Определена размерность структурных группировок воды в широкой области температур и выполнена оценка количества разрушенных водородных связей на этой основе. Проведен анализ закономерностей растворимости, комплексообразования, ассоциации и гидролиза со структурных позиций. Установлено, что метастабильные состояния в воде и дискретность кристаллизации минералов из единого потока при последовательном снижении температуры обусловлены полиморфными превращениями в воде.

В решении затронутых сложных вопросов гидротермального рудообразования трудно избежать определенного субъективизма. Критические замечания по различным разделам работы были бы весьма полезны.

РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ И ЖИЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Глава 1

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
О ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РУДООБРАЗУЮЩЕМ РАСТВОРЕ

Химическая обстановка рудоотложения и эксперимент

Геологические представления о рудообразовании включают различные аспекты познания закономерностей и являются доминирующими. Геологические условия рудоотложения хорошо известны, но механизмы процессов, за редким исключением, не поддаются непосредственному изучению. Поэтому практически во всех гипотезах и теориях механизмы рудоотложения предполагаемые, требующие экспериментального обоснования. По мере накопления экспериментальных данных и новых геологических наблюдений приходится пересматривать и корректировать всю систему представлений. Очевидно, что для построения теории гидротермального рудоотложения необходимо пройти несколько циклов последовательных приближений на уровне качественных и количественных представлений. На данном этапе не столь важно, какой из способов выбирается, поскольку существует неопределенность по многим вопросам. Важно, чтобы представления о процессе рудоотложения были достоверными и отвечали главным критериям, выработанным в рудной геологии.

Основной целью первой части настоящей работы является экспериментальная оценка главных факторов переноса и осаждения минералов в связи с образованием сульфидных месторождений. На примере конкретных объектов результаты геологических исследований легче формализовать и важнейшие из них отразить в постановке экспериментальных работ. В воссоздании среды и химической обстановки рудоотложения издавна существуют резкие противоречия, выражающиеся в одновременном развитии взаимоисключающих гипотез гидротермального рудоотложения и представлений о формах миграции рудообразующих металлов в растворах.

Реалистический подход к оценке химической обстановки рудоотложения был предложен П.Б. Бартоном [7], который указал на три источника информации, позволяющих воссоздать среду рудоотложения: термальные источники и фумаролы, жидкие включения в минералах рудных месторождений и фазовые взаимоотношения минералов в рудной залежи и боковых породах. Последний источник — фазовые взаимоотношения между минералами — является одним из

важнейших; еще В. Линдгрэн [259] подчеркивал, что познать сложную природу гидротермального рудоотложения мы сможем, если оценим то влияние, которое оказывает гидротермальный раствор на породы, соприкасаясь с ними. Представления о химической обстановке рудоотложения нашли дальнейшее развитие в работе Г.Л. Барнса, Г.К. Чаманского [6] и Г. Хелгесона [184, 245]. Характерно, что, основываясь практически на одной и той же информации о составе рудообразующего раствора, исследователи пришли к взаимоисключающим моделям. Если растворимость основных рудообразующих сульфидов исследована Г.Л. Барнсом в щелочных сульфидных растворах, то Г. Хелгесоном выбрана система $PbS-HCl-NaCl-H_2O$. Такое различие в подходах не случайно, оно связано с существованием двух гипотез гидротермального рудообразования, в рамках которых проводятся многие экспериментальные исследования, призванные уточнить существующие представления, хотя внутренняя связь направленности исследования с гипотезами не всегда очевидна.

Проблема переноса металлов считается одной из важнейших в теории гидротермального рудообразования [7, 111, 140]; достаточно напомнить, что в любой работе, посвященной описанию рудных месторождений, как обязательный элемент присутствует раздел о возможных формах переноса данного металла с использованием всех известных к данному времени вариантов. Ведущая роль в решении этой проблемы отводится эксперименту при повышенных температурах и давлениях, который выполняется обычно в рамках одной из существующих гипотез. На различных этапах исследования важная роль принадлежит также термодинамическим расчетам, с помощью которых предпринимаются попытки количественного описания отдельных природных процессов [140, 150, 190].

За всю историю развития экспериментальных методов в геологии, насчитывающую уже полтора столетия, в плане решения проблемы переноса металлов ставились и решались самые разнообразные задачи. Тем не менее общий итог таков, что до настоящего времени нет однозначного решения этой проблемы. При всем разнообразии методов и способов, применяемых исследователями, задача сводится к попыткам воссоздания состава гидротермального рудообразующего раствора с различной степенью приближения и изучения его основных свойств с целью оценки роли определенных факторов на процессы осаждения рудообразующих минералов.

При моделировании процесса переноса рудообразующих металлов перед исследователями возникает задача выбора между двумя основными гипотезами гидротермального рудообразования. Сторонники каждой концепции находят новые аргументы в подтверждение их взглядов. Решение вопроса усложняется тем, что многие минералы могут растворяться как в кислой, так и в щелочной среде. Поэтому в зависимости от направленности исследований доминирует та или иная гипотеза в различное время.

Исторически формирование гипотез гидротермального рудообразования зависело от экспериментальных данных, более того, гипотезы являются наиболее ярким отражением абсолютизации экспериментальных данных. Еще А. Добрэ [224, 225], основываясь на собственных экспериментах по гидролизу летучих хлоридов металлов в присутствии паров воды, разработал гипотезу выноса рудообразующих элементов в виде кислого газа. Наличие в рудных телах и вмещающих породах таких галогенсодержащих минералов, как мусковит, апатит, топаз, флюорит, доказывает, по мнению А. Добрэ, присутствие HCl и HF , возникающих вследствие гидролиза хлоридов тяжелых металлов. В дальнейшем эта гипотеза нашла развитие в работах И.Г. Фогта.

Гипотеза переноса металлов в щелочном жидком растворе, выдвинутая В. Линдгреном [259], была основана на экспериментальных данных Сенармона [164]. Сенармон показал, что большая часть сульфидных минералов может быть получена из нейтральных и щелочных растворов. В исследовании он применял растворы, содержащие карбонат натрия, сульфид и полисульфид натрия, а также сероводород. Растворы помещались в запаенные стеклянные ампулы и нагревались при температурах ниже $300^{\circ}C$. В присутствии минерализаторов происходила перекристаллизация сульфидов с образованием кристаллов значительных размеров.

Различие точек зрения на химизм процессов рудоотложения нашло отражение в известном сборнике по геологии рудных месторождений, вышедшем под редакцией В. Линдгрена [180]. Здесь дополняются и развиваются две противоположные гипотезы гидротермального рудообразования. Согласно К.Н. Феннеру, рудный флюид, содержащий в своем составе рудные металлы и кислоты, отделяется от главной массы жидкой магмы в виде сжатого газа. К.Н. Феннер полагал, что "присутствие в парах магмы HCl делает возможным сосуществование в них таких, по-видимому, несовместимых пар соединений, как, например, $PbCl_2$ и H_2S . Если бы свободная HCl была удалена или нейтрализована, то произошло бы осаждение PbS обычным порядком".

Гипотезу переноса металлов в жидком щелочном растворе последовательно защищал и развивал Л. Грейтон [26], четко определивший позиции исследователей в подходе к объяснению основных процессов рудообразования. Его критические замечания практически по всем важнейшим вопросам вызвали оживленную дискуссию и поиск новых подтверждений как геологического, так и экспериментального характера.

Две гипотезы с некоторыми изменениями сохраняют значение и до настоящего времени, только представления о первично кислом газе или щелочной жидкости заменены представлениями о переносе металлов в виде хлоридных или гидросульфидных комплексов. Достижения в экспериментальных исследованиях и термодинамических расчетах привели к некоторой трансформации гипотез, объясняющих процессы переноса рудообразующих металлов. Низкие значения про-

изведения растворимости некоторых сульфидов, полученные расчетным путем [242], привели к необходимости пересмотра существующих взглядов. На смену пришла гипотеза переноса металлов в виде хлоридов, но и она подверглась критике. Утверждалось, что хлориды металлов гидролизуются при повышенных температурах, следовательно, перенос металлов в такой форме невозможен. После выхода в свет работы П.Б. Бартона [7] все большее число исследователей начали разрабатывать представления о переносе рудообразующих металлов в виде комплексных соединений — хлоридных или гидросульфидных.

Экспериментальными исследованиями подтверждено, что в виде хлоридных комплексов могут переноситься такие металлы, как свинец, медь, железо [110, 139, 1, 58, 59]. С увеличением температуры повышается концентрация металлов в растворе и возрастает устойчивость комплексных соединений к гидролизу. Представления о важной роли хлоридного комплексобразования в концентрации и переносе металла гидротермальными растворами подтверждены термохимическими расчетами Г. Хелгесона [184] на примере комплексов свинца. Исследование перекристаллизации сульфидов в растворах хлоридов щелочных металлов и аммония позволило сделать заключение о важной роли хлоридных комплексов в переносе гидротермальными растворами ряда сульфидных минералов [44, 210–212].

Систематическое изучение растворимости сульфидных минералов в щелочных сульфидных и гидросульфидных растворах, проведенное Г.К. Барнсом [6, 213], позволило сделать заключение, что ниже 250°C перенос большинства металлов, образующих сульфиды, происходит в виде гидросульфидных и сульфидных комплексов при незначительной роли хлоридных. Только механизм переноса пирита существенно отличается от механизма переноса других сульфидов. Такой вывод основан на факте сравнительно высокой растворимости пирита в растворах хлорида аммония [243]. Анализ возможности переноса металлов в виде гидросульфидных комплексов проводился В.В. Шербиной [201, 202], И.Л. Ходаковским [187], А.Л. Павловым [125, 127, 48].

И.Г. Ганеев [17] обратил внимание на возможность переноса различных металлов в виде гидроксокомплексов в гидротермальном рудообразующем растворе. В дальнейшем были проведены специальные экспериментальные исследования и выполнены расчеты устойчивости ряда гидроксокомплексов металлов [190]. Была показана важная роль этих комплексов в процессе переноса металлов даже в кислой среде.

Следует отметить, что формирование гипотез — это не простое суммирование геологических и экспериментальных данных — в основе должны лежать геологические факты, а эксперимент должен показывать возможное их объяснение. Но на одной и той же геологической основе формируются две взаимоисключающие гипотезы, что может быть следствием только недостаточной полноты воссоз-

дания модели рудообразующего флюида. Экспериментальные корни двух гипотез гидротермального рудоотложения можно проследить при последовательном анализе. В дальнейшем история происхождения гипотез была забыта, и в обобщении Л. Грейтона [26] гипотезы рассматриваются как результат различия во взглядах на агрегатное состояние растворов, отделившихся от магматического очага: в виде кислого газа или щелочной жидкости. Таким образом, создается достаточно нелепое положение, когда гипотезы, возникшие вследствие абсолютизации экспериментальных данных, продолжали проверяться с помощью последующих экспериментов, проводящихся в рамках гипотез. Вероятно, в этом заключена основная причина того, что ни одна из гипотез не стала доминирующей до настоящего времени. Происходит изменение представлений о формах переноса металлов в гидротермальном рудообразующем растворе, но смысловая нагрузка остается прежней, не позволяя эксперименту выступить в качестве арбитра. Для выхода из этого замкнутого круга необходимо обратиться не к гипотезам гидротермального рудообразования, а к тем геологическим фактам, которые накоплены исследователями, и с их помощью определить требования к экспериментальным и теоретическим моделям процессов рудоотложения.

С помощью современных экспериментальных и теоретических методов можно получить достаточно достоверную информацию о процессах эндогенного минералообразования при соблюдении ограничивающего ряда предпосылок геологического характера. Такой подход часто обсуждается в литературе, поэтому складывается впечатление, что он является общепризнанным и широко распространенным. Однако некоторые важные предпосылки подменяются представлениями субъективного характера, что приводит к различным затруднениям при объяснении механизма переноса и условий выделения минералов. Обязательный анализ поведения сульфидных и жильных минералов, проведенный, с одной стороны, Г.Л. Барнсом и Г.К. Чаманским [6], а с другой — Г.Д. Холландом [191], еще более усугубил коренные противоречия, показав, что для минералов, присутствующих в рудном месторождении в одной парагенетической ассоциации, необходимы различные, часто несовместимые условия для их переноса и осаждения. Реально существующие системы не могут развиваться по противоречивым механизмам, следовательно, можно сделать вывод, что в подходе к экспериментальному обоснованию рудообразующих процессов нет достаточной определенности и ясности, поэтому отдельные предпосылки нуждаются в дополнительном анализе и уточнении. Рассматривая общие характеристики рудообразующего флюида, Д. Уайт [178] пришел к заключению, что "проблемы прогнозирования и поисков месторождений было бы значительно проще решить, если бы модели рудообразования были более простыми. Однако длительные поиски адекватных простых моделей пока не увенчались успехом; предварительные выводы свидетельствуют в пользу существования разнообразных моделей рудообразования" (с. 503).

Моделирование переноса и осаждения минералов осуществляется различными способами, но в процессах рудоотложения действует стандартный механизм, приводящий к образованию сходных месторождений независимо от времени и места локализации. Наличие общих признаков в месторождениях различных металлов определяется стандартным составом послемагматических растворов; изменения, происходящие в таком растворе, являются причиной повторяющегося в пространстве и времени физико-химического процесса рудоотложения и имеют характер отчетливой закономерности [111]. Следовательно, важнейшие механизмы рудоотложения могут быть выделены и объяснены с одной позиции.

В то же время многообразие природных систем предопределяет бесперспективность пути значительного усложнения экспериментального изучения систем с целью достижения максимального приближения к природным. Более рациональным [189] наряду с продолжением экспериментального изучения простых систем представляется обобщение имеющихся в литературе данных с помощью методов химической термодинамики и проведения на этой основе термодинамического анализа природных процессов. При этом на каждом этапе экспериментальных исследований возможна независимая проверка сделанных выводов путем сопоставления получаемых из эксперимента термодинамических величин с аналогичными значениями, определенными другими методами и по другим системам [141, 189]. Предполагается, что синтез сложной системы из простых не сопровождается какими-либо существенными эффектами, возникающими при смешении, и методами термодинамики можно получить полное описание сложной гидротермальной системы и выяснить преобладающие формы переноса металлов на различных стадиях эволюции гидротермальной рудообразующей системы. Такой путь описания процессов гидротермального рудоотложения неизбежен в будущем, но в настоящем возможно описывать количественно поведение веществ лишь в бинарных системах; предсказывать поведение веществ в более сложных системах только по данным исследования простых практически невозможно [103]. Необходимо последовательно усложнять экспериментально изучаемые системы, однако в применении к гидротермальному рудообразующему раствору возможность усложнения не безгранична. В то же время важно, чтобы синтезированные в рамках количественного описания системы были геологически достоверны. Для достижения этой цели необходимо, чтобы эксперименты проводились вне прямой связи с существующими гипотезами, а базировались на достоверных выводах, полученных при исследовании рудных месторождений, а также на предшествующих экспериментальных исследованиях, вскрывающих механизмы течения определенных природных процессов. Вероятно, это — кратчайший путь познания сложной природы гидротермального рудоотложения, в основе которого лежит принцип реконструкции состава рудообразующего раствора, изучения в лабораторных условиях его важнейших свойств. Мы стремились, учитывая

положительные стороны моделирующего эксперимента, получать результаты, пригодные для термодинамических расчетов, когда некоторые новые явления и эффекты, установленные в процессе экспериментальной работы, будут иметь теоретическое обоснование и будет разработана методика расчетов равновесий в широкой области концентраций многокомпонентных растворов. Реконструкция состава гидротермального рудообразующего раствора основывается на подборе главных солевых компонентов по данным анализа газозо-жидких включений в минералах, минерального состава руд (на первом этапе исследована растворимость отдельных минералов) и учете воздействия гидротермального рудообразующего раствора на вмещающие породы. Последнее выражается обычно в явлении водородного метасоматизма в силикатной среде, растворении и переотложении минералов — в карбонатной.

Солевой состав растворов по данным анализа включений в минералах

Представления о солевом составе гидротермальных рудообразующих растворов формируются на основании данных анализа термальных источников, из которых выделяются рудные минералы, и данных газозо-жидких включений в минералах рудных месторождений. Из обобщений для различных типов гидротермальных месторождений следует [186, 142], что доминирующая роль в солевом составе принадлежит хлориду натрия, в то же время встречаются хлориды других щелочных и щелочноземельных металлов; карбонаты, гидрокарбонаты и сульфаты могут присутствовать в подчиненном количестве, но иногда их концентрация преобладает над концентрацией хлора. Катионная составляющая зависит от состава вмещающих пород, что свидетельствует о значительной роли обменных реакций между гидротермальным раствором и вмещающими породами до осаждения соответствующих минералов. В некоторых включениях фиксируется высокое содержание углекислоты, часто образующей самостоятельную фазу.

Преобладающее количество определений солености в газозо-жидких включениях полиметаллических месторождений показывает, что соленость составляет 5–40% (в среднем около 18%), причем соленость понижается к концу процесса рудоотложения. Среди солей в газозо-жидких включениях полиметаллических месторождений обычно преобладает хлорид натрия [142]. По данным водных вытяжек минералообразующие растворы некоторых колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая в метасоматитах, рудных и пострудных парагенезисах характеризуются значительной устойчивостью состава: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Однако по преобладающим ионам метасоматиты относятся к щелочнохлоридному типу, рудные парагенезисы — к кальциево-серно-углекислому и пострудные — к кальциево-углекислому. Концентрация растворов уменьшается при понижении температуры от 20–30 (реже

40) до 2 вес. %. Состав летучих компонентов также устойчив, среди них преобладают сернистые газы и CO_2 , содержание которых ниже в рудных парагенезисах, чем в метасоматитах [21].

В составе газовой-жидких включений также обнаруживаются тяжелые металлы, содержание которых колеблется в широких пределах от 10^{-6} до 10^{-2} моль/кг [276,6]. Однако неизвестно, какая часть указанного интервала наиболее обычна в исходном гидротермальном рудообразующем растворе [6]. Определены концентрации некоторых металлов в водных вытяжках из включений в кварце оловянных и оловополиметаллических месторождений на различных отрезках процесса минералообразования [5]. Концентрация меди, свинца и серебра в растворах включений находится в интервале 10^{-1} - 10^{-3} г/л (10^{-3} - 10^{-5} моль/кг). Верхний предел соответствует максимальной концентрации металлов до их осаждения, нижний - после осаждения основной массы. Во включениях некоторых полиметаллических жил Иллинойса концентрация цинка заключена в пределах 10-1040 мг/л, меди достигает 350 мг/л [274]. Аномально высокие содержания пирита и галенита обнаружены в газовой-жидком включении в сфалерите, температура гомогенизации включения составляет 250°C , растворимость галенита достигает 60 г/л [282].

Оценка пределов возможной концентрации рудообразующих металлов по данным анализа водных вытяжек может рассматриваться как приближенная, так как характеризует концентрацию этих металлов в метастабильном состоянии, в то время как подавляющая часть металлов может находиться в виде сульфидов на стенках вакуоли. Достоверны только оценки концентрации по объему минералов-узников во включениях, другие результаты ориентировочны и отражают величину метастабильных пересыщений.

Для правильной реконструкции состава гидротермального рудообразующего раствора важное значение имеет соотношение металлов и анионов, образующих главные рудные минералы. Поскольку в сульфидных месторождениях металлы присутствуют в виде сульфидов и масса этих минералов очень велика, нет оснований при воссоздании условий транспортировки и осаждения минералов принимать соотношение металлов и серы существенно отличающимся от стехиометрического соотношения в минералах. Если часть серы окисляется до сульфата и связывается в виде барита или ангидрита, то оставшееся сверх стехиометрического соотношения железо может связываться в хлоритах или выделяться в виде гематита и магнетита. В экспериментальной работе мы исходили из стехиометрического состава, хотя возможны различные варианты, когда стехиометричность состава может нарушаться, например в случаях дегазации или смещения растворов различного состава.

Кислотность растворов

В проблеме кислотности гидротермальных рудообразующих растворов следует выделить три самостоятельных вопроса, которые к настоящему времени разработаны с различной степенью приближения: 1) определение связи между метасоматизмом и рудоотложением, 2) оценка роли различных факторов (или причин) изменения кислотности и pH растворов в гидротермальных условиях, 3) оценка возможных пределов концентрации сильных неорганических кислот в растворах.

Наиболее важное значение для воссоздания гидротермального рудообразующего раствора и понимания роли кислотности в процессе переноса рудных компонентов имеет достоверное решение третьего вопроса. Первые два вопроса получают в то же время определенную оценку и освещение в процессе исследования свойств модельного гидротермального раствора в лабораторных условиях. Поэтому представляется, что оценка возможных пределов концентрации сильных кислот является центральным вопросом проблемы кислотности рудообразующих растворов. От решения этого вопроса во многом зависят успехи в решении предыдущих вопросов.

Пространственная связь метасоматизма и рудоотложения не вызывает каких-либо споров, но временные взаимоотношения установлены менее отчетливо из-за отсутствия достаточно однозначных критериев. Наиболее отчетливо временные взаимоотношения между рудами и метасоматитами определены для стадии осаднения сульфидных руд в скарновых месторождениях [33]. Рудоотложение вызывается теми же растворами, которые вызывают метасоматические изменения вмещающих пород. Семейство скарновых руд наложенного типа образуется при условии взаимодействия кислых растворов стадии кислотного выщелачивания с основной средой скарнов. Превалирующая причина рудоотложения при этом связана с понижением растворимости рудных минералов вследствие нейтрализации кислых растворов при взаимодействии с основной средой скарнов.

Оценка временного соотношения между рудой и измененной породой выполнена Ч. Мейером и Дж. Хемли [98]. Было показано, что растворы, отделившиеся от магмы, длительно находились в равновесии с калиевым полевым шпатом. Изменение физико-химических параметров приводило к внутренней эволюции раствора и приобретению свойств, позволяющих выщелачивать основания на пути миграции. В некоторых случаях геометрические соотношения указывают на то, что отложение сульфидов происходило во время выщелачивания оснований из вмещающих пород и тогда, когда процесс выщелачивания уже заканчивался. Отложение сульфидов происходило из растворов, которые постоянно теряли водородные ионы в результате взаимодействия с вмещающими породами. При этом водородные ионы вновь генерировались за счет прогрессивной диссоциации кислот, и причиной генерации было увеличение плотности флюида при понижении температуры. Ведущую роль играли более

сильные неорганические кислоты, в той или иной концентрации присутствующие в растворе. Генерация водородных ионов происходила за счет диссоциации этих кислот от слабой или умеренной при высоких температурах до сильной при низких [98].

Установлена достаточно тесная связь между окolorудными изменениями вмещающих пород и отложением сульфидов. Участки вмещающих пород, подвергшиеся особенно полной гидротермальной переработке, одновременно являются участками с наиболее богатым оруденением. На месторождении Бьюит они, в частности, содержат наиболее обильный пирит. По мере уменьшения степени изменения на окраинах рудного района уменьшается и общее количество сульфидных руд. Вместе с тем зональное строение ореолов изменения свидетельствует о длительном неравновесном отношении между раствором и главным буфером — неизменной вмещающей породой. То есть, если высвобождение водородных ионов за счет диссоциации кислоты идет несколько быстрее, чем их связывание, то pH будет даже уменьшаться на каком-то интервале образования зоны изменения. Ч. Мейер и Дж. Хемли сформулировали обобщение, суть которого в том, что в процессе окolorудных изменений параллельно происходят изменения состава отлагающихся сульфидных ассоциаций. Совместное проявление высокой степени насыщенности системы серой и окolorудного водородного метасоматизма можно считать одной из существенных закономерностей гидротермального процесса [98].

Связь рудоотложения с гидротермальными изменениями вмещающих пород нашла отражение и в гипотезе "опережающей волны кислотности" Д.С. Коржинского [64-66], согласно которой растворы претерпевают эволюцию от щелочных к кислым, затем нейтральным и слабощелочным. Повышение кислотности постмагматических растворов, начинающееся вслед за кристаллизацией гранитных массивов, связывается с конденсацией и уплотнением растворов, переходом кислотных компонентов из газовой фазы в жидкую. Дальнейшее изменение режима кислотности объясняется значительной ролью кислотно-основного фильтрационного эффекта, в результате которого кислотные компоненты продвигаются быстрее, чем основные, что приводит к увеличению кислотности во фронтальной части потока и возрастанию основности в его тыловых частях.

В то же время изменение режима кислотности, предусмотренное гипотезой, не должно абсолютизироваться и пониматься буквально, поскольку весь тот материал, на котором установлена эта универсальная смена режима кислотности, не позволяет перейти к количественной оценке pH растворов. Качественные понятия обычно обозначаются как противоположности, но реальный процесс в количественном выражении может протекать в одной области — области или кислых, или щелочных растворов. Подобно тому как понятия "холодно" или "горячо" еще не дают представления о реальной температуре процесса, так и эволюция от щелочных растворов к кислым и снова к щелочным, основанная на смене парагенезисов, еще

не определяет реальных пределов изменения концентрации кислот и pH рудообразующих растворов. То есть в гипотезе "опережающей волны кислотности" подчеркивается тенденция к изменению кислотности в качественном выражении.

В теоретических и экспериментальных работах, посвященных проблеме кислотности рудообразующих растворов, обсуждаются и анализируются четыре основных фактора, способных в разной мере приводить к эволюции кислотности: 1) приращение кислотности связано с повышением диссоциации различных неорганических кислот при понижении температуры [112, 107, 108]; 2) опережающая волна кислотности связана с проявлением кислотно-основного фильтрационного эффекта [35, 36, 89, 114]; 3) градиент кислотности возникает вследствие гидролиза различных солей при температурном перепаде [18, 91, 148, 185]; 4) увеличение кислотности рудообразующих растворов связано с окислением сероводорода и образованием серной кислоты в процессе охлаждения [125, 126].

Лабораторный эксперимент показывает, что в результате действия этих факторов изменение pH составляет не более $0, \text{pH} - 2,0$ единицы относительно нейтрального раствора. Такого приращения кислотности недостаточно для воссоздания многочленной метасоматической колонки. Многочленная колонка образуется при воздействии избытка раствора, содержащего $0,1 - 0,5 \text{ M HCl}$ [46, 193]. Весьма интересно, что на это противоречие между оценками роли различных факторов в изменении кислотности и концентрацией кислоты, необходимой для получения зональности гидротермального изменения вмещающих пород, не было обращено никакого внимания и не была подмечена несовместимость, хотя успехи, достигнутые в моделировании зональности, уже довольно значительны.

Большая сложность заключена в переходе от отчетливо выявленной связи метасоматизма и рудоотложения к количественной оценке концентрации кислот и pH в гидротермальных условиях. В этом обнаруживается наиболее слабая сторона воссоздания кислотности рудообразующего раствора, хотя необходимые предварительные исследования существуют и достаточно хорошо известны. Удивительно то, что один из главнейших факторов минерало- и рудоотложения, по данным изучения природных соотношений и гипотез, — кислотность рудообразующих растворов — в достаточной степени экспериментально не исследован. По-видимому, это связано с тем, что эволюция кислотности чисто формально связывается с процессом рудоотложения, т.е. возрастание или убывание кислотности представляется внешним фактором осаждения минералов через изменение активности сероводорода или других компонентов рудообразующего раствора. Именно таким ходом рассуждений можно объяснить то обстоятельство, что роль сильных кислот в переносе и осаждении рудообразующих минералов не была исследована систематически. При этом сказалась также излишняя увлеченность представлениями о формах переноса металлов и теми оценками пределов из-

менения pH, которые сложились изначально и принимаются без последующей корректировки [6, 7, 184, 214].

В оценке возможных пределов концентрации сильных неорганических кислот в гидротермальном рудообразующем растворе можно выделить два вопроса, в различной степени разработанных к настоящему времени: 1) выяснение условий и причин генерации сильных неорганических кислот в постмагматических растворах и 2) оценка уровня концентрации HCl или H₂SO₄, необходимых для образования многочленных метасоматических колонок, аналогичных природным. Решение первого вопроса в значительной степени связано с познанием основных факторов, приводящих к эволюции кислотности. В меньшей мере он разрабатывается попутно при исследовании экстракции металлов из магматического расплава хлоридными растворами [128, 129, 151].

На основании экспериментальных данных было установлено [249], что извлечение цинка, марганца, магния и, возможно, свинца из гранитного расплава в гидротермальный раствор зависит от исходного содержания в магме хлорида натрия и воды. Величина pH быстро охлажденных растворов до 25°C, ранее находившихся в равновесии с расплавом, лежит в интервале 1,4–2,2. Если такой эксперимент воспроизводит формирование гидротермального рудообразующего раствора, то тогда в составе газовой фазы включений постмагматических минералов должны обнаруживаться сильные неорганические кислоты. Действительно, на примере формирования месторождений медно-молибденовой формации было показано [165], что газовая фаза включений из высокотемпературных калишпатизированных образований содержит в доминирующих концентрациях HCl и HF, по мере понижения температуры минералообразования фиксируется возрастание в газовой фазе CO₂ и азота. Процесс активного рудоотложения развивается с повышенной ролью углекислоты, в то время как компоненты HCl и HF обычно не фиксируются.

В современных вулканических областях встречаются ультракислые растворы, относящиеся к типу сероводородно-углекислых вод [171]. Минерализация таких источников колеблется от 2–3 г/л до десятков граммов на литр, по химическому составу эти воды сульфатно-хлоридные или хлоридно-сульфатные, среди катионов ведущая роль принадлежит водороду, алюминию, железу и натрию. Содержание мышьяка, марганца, свинца, цинка и некоторых других металлов составляет обычно доли или первые миллиграммы на литр воды, pH источников меняется от 0,02–0,04 до 1,45–2,32. На примере источников вулкана Головина также показано [41], что при близких составе и содержании микропримесей источники могут различаться по кислотности: сильноокислые на удалении могут сменяться почти нейтральными.

В экспериментах по нагреванию морской воды в условиях закрытой системы до 350°C показано [215], что морская вода становится более кислой вплоть до pH 2,52 при 350°C и по своим свой-

ствам при повышенных температурах становится агрессивной средой, способной выщелачивать из базальтов тяжелые металлы в больших объемах.

Для колчеданных месторождений характерно образование нескольких зон гидротермального изменения вмещающих пород: монокварцевой, каолиновой, кварц-серицитовой и хлоритовой [163]. При экспериментальном исследовании явлений метасоматизма показано, что характер преобразования пород зависит от концентрации воздействующих растворов. Так, при обработке гранита водным раствором $0,5 \text{ M HCl}$ при 280°C обычно возникает пятичленная колонка метасоматической зональности со следующими зонами, монокварцевая, каолиновая, гидрослюдистая, слабой гидратации и неизменной породы. При обработке растворами $0,3$ и $0,1 \text{ M HCl}$ возникает только четырехчленная колонка, такая же, как и в предыдущем случае, но без кварцевой зоны [46, 193]. Экспериментально воспроизведены и исследованы [195] диффузионные метасоматические колонки кислотного выщелачивания гранитов. Определена зависимость строения этих колонок от температуры, отношения KCl/HCl в воздействующем растворе, насыщения кремнеземом. Эксперименты выполнялись в условиях избытка раствора и градиента кислотности. Посредством последовательного увеличения соотношения KCl/HCl получены зональные колонки, характеризующие процесс грейзенизации и калишпатового метасоматоза. Важнейшим фактором в формировании состава колонок оказывается соотношение KCl/HCl в исходном растворе [195].

Очевидно, что лучшим способом выбора граничных условий для исходной концентрации HCl в экспериментах по растворимости сульфидных и жильных минералов представляют данные по моделированию метасоматической зональности, тем более, что других способов образования зональности под воздействием растворов иного состава и с меньшими концентрациями HCl мы не знаем.

Состав модельного рудообразующего раствора

При исследовании процессов переноса и осаждения рудных и жильных минералов необходимо выделить главнейшие факторы и оценить причину их влияния на данный процесс. Выделение главного или главных факторов — это кратчайший путь к количественному описанию исследуемых закономерностей, познанию наиболее существенных сторон рудообразования. Именно поэтому мы должны создавать и исследовать модельный рудообразующий раствор, соответствующий реальному раствору в отношении главных критериев, выделенных при геологическом изучении рудных месторождений. Известны два критерия, которым должен удовлетворять модельный раствор, воспроизводимый на основе воссоздания среды и химической обстановки рудотложения. Первый критерий — это связь рудотложения с метасоматизмом вмещающих пород и второй — пространственные и временные соотношения минералов в рудных место-

рождениях и эндогенных ореолах. Критерии имеют одинаково важное значение для любых построений, будь то модели рудообразующих флюидов, гипотезы гидротермального рудообразования, экспериментальные представления о процессах рудоотложения. Эти критерии имеют абсолютный смысл, поскольку установлены в результате длительных исследований рудных объектов.

Модельный рудообразующий раствор в настоящее время может создаваться таким образом, чтобы только его главные особенности соответствовали реальному раствору. На данном этапе мы не можем принимать во внимание ни второстепенные компоненты рудообразующего раствора, ни те компоненты, влияние которых ранее исследовалось, поскольку необходимо получить количественную информацию о влиянии каждого из компонентов и оценить причину этого влияния. Наиболее важной составляющей, по данным геологических исследований, представляется кислотность. Доказано экспериментально, что HCl может генерироваться в процессе перераспределения компонентов между расплавом и хлоридным водным раствором; HCl как главная составляющая отмечается в составе газовых включений в силикатах; высокая кислотность обнаружена в некоторых современных термальных источниках и, наконец, моделирование метасоматической зональности по силикатным породам возможно в присутствии весьма кислых растворов. Эту цепь исследований можно замкнуть, если провести оценку роли кислотности в растворимости различных сульфидных и жильных минералов, исследовать влияние этого фактора и его взаимодействия с другими. С этих позиций изучение растворимости рудообразующих минералов в водных растворах HCl логически продолжает весь комплекс предшествующих исследований с целью выяснить роль сильных кислот в экстракции, изучить перенос и осаждение минералов и явление водородного метасоматизма. Вот почему главное внимание уделено изучению растворимости в системах $MeAn-HCl-H_2O$ и $MeAn-HCl-NaCl-H_2O$. В таком виде системы не представляют модели гидротермального рудообразующего раствора, они становятся моделями только при параметрах, отвечающих реальному переносу и осаждению минералов. Механизмы генерации HCl могут быть установлены при экспериментальном исследовании свойств модельного раствора.

Далеко не все геологические ограничения могут быть формализованы и включены в модель. Обязательным является то, что модель должна учитывать и объяснять связь характера гидротермального изменения вмещающих пород с выделением определенного минерала в рудном месторождении, которое в результате отложения совокупности минералов становится полиметальным, и вмещающие породы имеют различные характеры изменения. В то же время модель, объясняющая связь рудоотложения с кислотным разложением вмещающих силикатных пород, может быть применена и в других возможных ситуациях. Понижение кислотности гидротермального раствора может произойти при взаимодействии с карбонатами или при смешении с морской водой, следовательно, осаждение минералов в

двух последних случаях может не сопровождаться заметным изменением присутствующих силикатных пород.

Если полностью копировать состав раствора, заключенного в вакуолях минералов, то из модели исключается одна из важнейших причин осаждения минералов — взаимодействие растворов с вмещающей средой. Поэтому определение растворимости в данном растворе будет характеризовать нижний предел концентрации металла при данной температуре. Верхний предел может быть установлен, если правильно учтены преобразования раствора при взаимодействии с вмещающей средой.

Определяя пути развития гидротермального рудообразующего раствора, Л. Грейтон [26] писал: "На основании главным образом геологических наблюдений, подкрепленных растущим запасом экспериментальных данных о степени устойчивости многих минералов, уже давно было признано, что основными двумя причинами отложения минерального вещества из восходящих гидротермальных растворов являются потеря тепла и химические реакции с окружающими породами. Среди других могут быть названы: изменение состояния вещества, изменение давления... результаты смешения с другими флюидами ... наконец, почти не обсуждавшийся вопрос о метастабильном равновесии при пересыщении" (с. 90).

Естественно, что при многообразии факторов и причин осаждения минералов, систематизированных за всю историю развития экспериментальных и геологических исследований, сложно выбрать определяющие. Даже такой фактор, как температура, относительно которого существуют различные мнения, непосредственно в модель не включается, роль температуры может быть понята только при анализе полученных данных.

Методы экспериментальных исследований

В экспериментальных геохимических исследованиях используется весь арсенал методов химического и физико-химического изучения свойств растворов. В то же время экспериментальные исследования в области рудоотложения имеют четкую геологическую направленность и проводятся с использованием ограничений геологического порядка. Выбор граничных условий необходим для того, чтобы приблизиться к изучению состава и свойств рудообразующего раствора в лабораторных условиях при контролируемых параметрах, т.е. получить и исследовать системы, адекватно описывающие гидротермальный рудообразующий процесс на основе последовательных приближений.

Наиболее простым и надежным методом исследования равновесий в растворах при повышенных температурах является метод растворимости, который позволяет как сначала получить величины концентрации минералов в растворе при заданных параметрах, так и в последующем определить состав соединений металлов с лигандами, образующихся в результате реакции минералов с раствором.

Метод оценки состава комплексных соединений по результатам растворимости в растворах с различной исходной концентрацией лиганда предложен Бодлендером и относится к наиболее старым методам оценки равновесия. Этот метод широко применяется в практике как химических [147, 199], так и геохимических экспериментальных работ. Этим методом был определен состав комплексных карбонатных соединений свинца [3, 4], гидроксокомплексов свинца и цинка [175, 188], а по этим данным выполнены расчеты термодинамических констант образования комплексов.

Существует несколько способов получения величины растворимости минералов при повышенных температурах и давлениях. Хорошо развит и аргументирован способ отбора микропроб с помощью пробоотборника — способ, позволяющий в условиях равновесия отбирать раствор без существенного изменения давления в системе. Далее микропропорция раствора извлекается из пробоотборника для определения концентрации металла химическими или физическими методами. Разновидностью этого способа является отбор проб при охлаждении автоклава. Данный способ позволяет получить надежные значения растворимости только в тех случаях, когда подтверждается полная метастабильная устойчивость растворов к охлаждению, т.е. если в результате предварительных опытов доказано, что из охлажденных растворов растворенное вещество не выделяется. Наиболее широко способ отбора микропроб используется тогда, когда растворимость минерала повышается с понижением температуры; например, при изучении растворимости кальцита и ангидрита в воде и водных растворах хлорида натрия [216, 228, 229].

Наиболее перспективным является способ исследования равновесий с помощью радиоактивных индикаторов, примененный Б.Н.Мелентьевым и др. [99] для исследования растворимости сфалерита, аргентита и некоторых других минералов. Этот способ еще недостаточно распространен, что обусловлено ограниченным числом изотопов элементов, удобных для исследования, а также сложностью измерений радиоактивности при изучении равновесий в области высоких давлений и температур.

Наиболее распространен способ оценки растворимости, основанный на потере веса кристалла или его фрагментов, развитый Дж. Кеннеди [256] на примере изучения растворимости кварца в воде. У каждого из перечисленных способов есть свои достоинства и недостатки, поэтому исследователи иногда применяют комбинации из нескольких способов. Независимо от способа получения величины растворимости существуют общие требования к экспериментальным данным, без выполнения которых результаты экспериментов не могут считаться достоверными. Исследователи уделяют особое внимание качеству исходного материала, чистоте реактивов и инертности материала среды, в которой ведется работа. Естественно, что важное требование при работе любым из способов — это чистота исходного материала, отсутствие макровключений других веществ. Способом потери веса измеряется кумулятивная

величина, из которой в дальнейшем трудно вычлесть другие составляющие, связанные с переходом в раствор микро- и макропримесей. Если при работе другими способами величина растворимости может оказаться заниженной из-за наличия примесей, то при применении способа потери веса кристалла она завышается.

Без детального изучения состояния твердой фазы после достижения равновесия с раствором полученные данные не могут восприниматься как достоверные. При гидротермальных исследованиях всегда имеется возможность проверить обратимость реакции растворения путем перекристаллизации материала в условиях температурного градиента. Оптическими методами можно установить отсутствие или наличие новых твердых фаз на поверхности исходного материала. Образование новых твердых фаз может произойти при взаимодействии раствора с материалом, из которого выполнен автоклав. Поэтому значительное внимание в опытах по растворимости уделяется подбору индифферентного материала, обеспечивающего достаточную чистоту выполнения экспериментов.

Наконец, важнейшим условием экспериментов по растворимости является достижение равновесия между раствором и твердой фазой. Это условие проверяется при кинетических исследованиях, с учетом которых в дальнейшем проводится экспериментальная работа. Длительность экспериментов превышает длительность, необходимую для достижения равновесия, обычно в два-три раза, а иногда в десять и более раз. При исследовании твердой фазы часто оказывается возможным проверить данные, полученные кинетическим способом. Вместе с ямками растворения на поверхности зерен могут фиксироваться следы регенерации [95]. Это важное свидетельство обратимости реакции и достижения равновесия между раствором и твердой фазой.

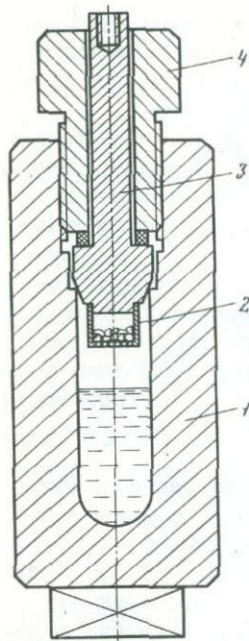
Для изучения растворимости минералов при повышенных температурах в качестве основного способа нами использовался метод потери веса кристалла. Применялся также способ анализа охлажденных растворов (последний был контрольным), когда растворы имеют полную метастабильную устойчивость.

С использованием известных схем был рассчитан и сконструирован автоклав из титановых сплавов, общий вид которого приведен на рис. 1. Корпус автоклава выполнен из сплавов ВТЗ-1, ВТ-8, конусный затвор из сплавов ВТ-14, ВТ-8 или ВТЗ-1. Нажимная гайка изготовлена из нержавеющей стали IX18Н9Т. Герметизация автоклава достигается с помощью ножевых уплотнений. При этом автоклав длительно и надежно работает в области температур 100-500°C при давлении 101-141 МПа.

Чтобы предохранить автоклавы из титановых сплавов от воздействия растворов HCl и сульфидов, их внутренняя поверхность покрывалась пленкой окиси титана. Она образуется при нагревании автоклавок в условиях атмосферы до температуры 400-450°C или в процессе взаимодействия с азотной кислотой при температуре ~ 100°C. Новые автоклавы сначала подвергались термической

Рис. 1. Автоклав из титановых сплавов

1 - корпус; 2 - держатель, 3 - конусный затвор; 4 - нажимная гайка



Обработке, а затем перед каждым опытом выдерживались в азотной кислоте. Во всех опытах следов коррозии автоклавов не наблюдалось. Применялись фторопластовые вкладыши до 280°C. Установлено, что значения растворимости не зависят от материала сосуда и в пределах ошибки воспроизводимости при равных условиях совпадают.

Объем автоклавов составлял 18,0-21,0 мл и определялся с точностью до 0,1 мл. При заполнении автоклавов раствором учитывался объем держателя и навески минерала. Поправка на увеличение объема автоклава при нагревании не вводилась.

При изучении растворимости минералов в двух- и трехфазной областях применялись два различных методических приема. В двухфазной области зерна минерала находились в держателе, укрепленном над раствором. При повышении температуры раствор заполняет весь внутренний объем автоклава и достигается его контакт с минералом. В конце опыта этот контакт нарушается при охлаждении автоклава в проточной воде. В трехфазной области положение автоклавов в термостатном блоке было обратным, т.е. раствор находится в контакте с минералом с начала опыта. В конце опыта автоклавы переворачивались для отделения раствора и твердой фазы, затем производилась закалка в проточной воде.

При изучении растворимости некоторых минералов автоклавы помещались в предварительно нагретый термостатный блок; такой прием применялся тогда, когда характер зависимости растворимости минерала от температуры априорно не был известен.

Автоклавы помещались в стальной термостатный блок (рис. 2), который нагревался с помощью односекционной печи сопротивления. Напряжение стабилизировалось прибором С-3С, сила тока, необходимая для достижения и поддержания заданной температуры, регулировалась вариатором РНО-250-5. Автоклавы вводились в заданный режим в течение 1,5-2,5 ч, затем температура поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ необходимое время. Распределение температур на участке термостатного блока, соответствующем зонам рабочих камер автоклавов, равномерное, температурные градиенты отсутствуют.

Температура измерялась хромель-алюмелевыми или хромель-копелевыми термопарами, которые градуировались по точкам затвер-

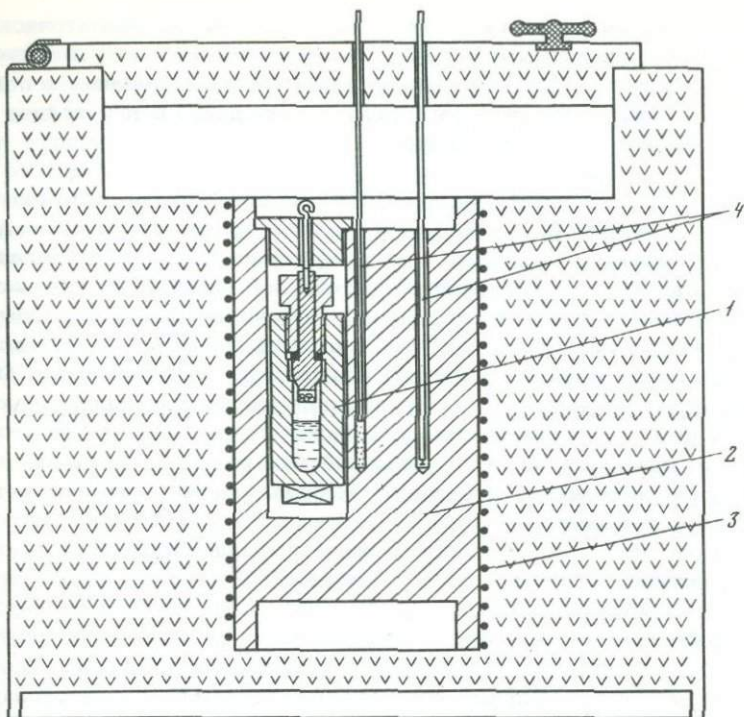


Рис. 2. Схема расположения автоклавов в термостатном блоке
 1 - автоклав; 2 - термостатный блок; 3 - нагреватель; 4 - термопары

девания химически чистых металлов: олова, цинка и свинца. При градуировке термопар использовалась методика, детально описанная В. Розером и Х. Венселом [146]. Термопары помещались по краям и в центре корпуса термостатного блока. Спай свободных концов с удлиняющими проводами находился в дьюаре с тающим льдом, приготовленным из дистиллированной воды. Показания фиксировались потенциометром ПП-63 (класс точности 0,05). Такая методика измерения температуры исключает необходимость введения поправок на температуру реперного спая и значительно повышает точность и надежность измерений.

В опытах сразу после закалки автоклавов проводилось измерение pH охлажденных растворов на pH-метре ЛПУ-01 или pH-121 с использованием микроячейки. Прибор настраивался по буферным растворам, имеющим pH 1,68, 3,56 и 4,01. Результаты измерений воспроизводились в пределах $\pm 0,05$ pH во всем диапазоне концентраций HCl. По данным измерения pH при 20°C определялась концентрация HCl в охлажденном растворе. В качестве эталонов использовались водные растворы HCl с концентрацией от 0,001 до 0,34 моль/л; использовались также эталоны HCl различной концентрации в присутствии 2,08 M хлорида натрия.

Взвешивание зерен минералов производилось на аналитических весах первого класса ВЛА-200-М с точностью до четвертого знака.

При исследовании растворимости различных минералов использовались некоторые вариации основной методики, о них пойдет речь в соответствующих главах.

Одновременное существование двух взаимоисключающих гипотез гидротермального рудообразования и их современного варианта (представления о хлоридном и гидросульфидном комплексообразовании) связано с недостаточно достоверной оценкой кислотно-основных свойств гидротермального рудообразующего раствора. Опережающее развитие геологических представлений о роли сильных кислот в образовании метасоматической зональности, подкрепленное экспериментальными данными, и о рудоотложении вообще свидетельствует о необходимости систематического исследования роли этого фактора, считающегося (по геологическим данным) одним из главных, в растворимости сульфидных минералов при повышенных температурах и давлениях.

Кратчайший путь познания сложной природы гидротермального рудоотложения — это создание модельного рудообразующего раствора на основе важнейших геологических достижений и исследование свойств этого раствора в лабораторных условиях при контролируемых параметрах. Критерием достоверности выводов, основанных на экспериментальных данных, применительно к рудообразующему процессу должна выступать возможность объяснения связи метасоматизма и рудоотложения, а также последовательности (зональности) осаждения минералов в рудных телах.

Для получения данных, пригодных для последующих количественных расчетов, необходимо соблюдать ряд требований к чистоте исходного образца, растворимость которого исследуется, а также к методике экспериментальных исследований.

Глава 2

ФАКТОРЫ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ПИРИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ РАСТВОРЕ, УСЛОВИЯ ПЕРЕНОСА И ОСАЖДЕНИЯ ПИРИТА

Пирит выделяется из гидротермальных растворов в широком диапазоне температур в ассоциации с различными рудными и нерудными минералами, поэтому изучение условий накопления пирита в растворе, его переноса и осаждения особенно важно для понимания процессов гидротермального рудоотложения. Представление о низкой концентрации сульфидов в гидротермальных растворах основано на исследовании растворимости основных рудообразующих минералов в низкотемпературной области. При воссоздании гидротермаль-

ного процесса следует учитывать, что температура растворов понижается с удалением от источника металлов, поэтому верное представление о первичной концентрации металлов в растворе можно получить на основании высокотемпературных экспериментов при условии геологически обоснованного выбора минерализаторов.

Растворимость пирита определялась в присутствии сульфидных и карбонатных растворов [235, 284] и воды [265, 257, 169], в которых пирит растворяется инкогруэнтно, по исходному материалу разбиваются пирротин и окислы железа. Широкая распространенность пирита в рудных телах практически необъяснима с позиций этих экспериментальных исследований. Изучение растворимости пирита проводилось Б.Н. Мелентьевым и др. [99] при температурах 100–160°C, но в опытах не было достигнуто равновесие и полученные результаты различались на порядок. Наиболее полное изучение растворимости пирита с использованием растворов различного состава выполнено Дж.Л. Хаасом и Г.Л. Барнсом [243]. Растворимость пирита была определена в водных растворах, содержащих один или несколько следующих растворенных видов: H_2S , HS^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S_2^{2-} и высших полисульфидов, CO_2 , COS , HCS_2 и некоторых других соединений. Эксперименты проводились при температурах от 20 до 250°C и давлении от 0,20 до 13,64 МПа. Было обнаружено, что содержание железа в растворе составляет меньше 20 мг/л и почти не зависит от температуры и давления. В опыте с хлористым аммонием в качестве главного компонента с добавлением H_2S и других веществ была достигнута значительная растворимость пирита: при температурах 30,162 и 263°C растворимость пирита составила 2,5, 171 и 525 мг/л соответственно.

Предварительная оценка растворимости в растворах $NaCl$, NH_4Cl , HCl и $NaCl + HCl$ была выполнена при 404°C при исследовании особенностей перекристаллизации пирита [90, 91]. В растворе 2M NH_4Cl растворимость пирита составила 9,1–9,9 г/л, в 0,5M HCl – 17,5 г/л. Все это подтверждает возможность хлоридного переноса железа в растворе, однако конкретные формы переноса не были определены.

На основании имеющихся экспериментальных данных трудно составить представление о способах переноса и условиях осаждения пирита. Для более точной оценки способов концентрации и переноса пирита в гидротермальных растворах предпринято систематическое изучение растворимости в условиях последовательного приближения к составу гидротермального рудообразующего раствора.

Растворимость и комплексообразование в системе $FeS_2 - HCl - H_2O$

В опытах по изучению растворимости использовался раздробленный до фракции 0,5–0,8 мм кристаллы пирита из друзовой полости Березовского месторождения (Средний Урал). Величина навески обычно составляла 1,3–1,8 г. По данным спектрального анализа,

Таблица 1

Растворимость пирита в системе $\text{FeS}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$

Температура, °С	Длительность, ч	Растворимость, г/кг растворителя	Равновесная концентрация HCl, моль/кг	\bar{p}
Исходная концентрация HCl 0,338 моль/кг				
250	96	0,59	0,338	
341	75	7,45	0,225	1,82
357	75	8,45	0,212	1,79
356	120	8,57	0,209	1,81
366	49	9,23	0,191	1,91
381	71	9,74	0,178	1,97
393	72	10,66	0,170	1,89
413	24	11,54	-	
416	30	12,23	0,143	1,91
414	48	12,31	0,140	1,93
413	96	12,18	0,139	1,96
451	43	13,41	0,122	1,93
451	43	13,52	0,122	1,92
458	72	14,21	0,113	1,90
Исходная концентрация HCl 0,224 моль/кг				
192	25	0,14	0,224	
192	71	0,12	0,224	
197	145	0,20	0,224	
228	45	0,29	0,220	1,65
265	46	0,65	0,203	3,87
278	95	0,77	0,198	4,05
299	21	1,65	-	
300	49	1,60	0,175	3,67
300	72	1,63	0,183	3,01
300	97	1,82	0,175	3,23
318	48	2,37	0,171	2,68
330	73	3,49	0,159	2,23
330	73	3,71	0,155	2,23
341	75	4,92	0,140	2,05
356	50	5,96	0,123	2,03
357	75	6,15	0,121	2,01
356	120	5,87	-	
366	49	6,23	0,123	1,95
367	47	6,27	0,118	2,03
393	72	7,18	0,105	1,99
416	30	8,58	0,086	1,91
416	30	8,43	0,082	2,02

Таблица 1 (продолжение)

Температура, °С	Длительность, ч	Растворимость, г/кг раствора	Равновесная концентрация HCl моль/кг	\bar{n}
Исходная концентрация HCl 0,224 моль/кг				
413	96	7,96	0,091	2,14
441	49	9,41	0,072	1,94
451	71	9,55	0,069	1,95
Исходная концентрация HCl 0,112 моль/кг				
197	69	0,14	0,110	
228	45	0,28	0,105	3,00
250*	96	0,37	0,089	3,57
252*	96	0,42	0,089	3,14
278	95	0,61	0,095	3,34
288*	70	0,71	0,080	3,38
Исходная концентрация HCl 0,112 моль/кг				
288	70	0,84	0,080	2,86
300	95	1,07	0,087	2,80
300	97	0,95	0,088	3,03
318	48	1,42	0,067	3,80
341	75	2,04	0,065	2,76
356	50	2,78	0,058	2,83
356	72	2,83	0,060	2,20
357	75	2,73	0,059	2,33
366	49	3,24	0,058	2,00
379*	70	3,68	0,048	1,70
379*	70	3,96	0,042	1,76
381	71	4,02	0,045	2,00
414	21	4,46	0,038	1,96
413	23	4,85	-	
414	48	4,69	0,026	2,20
428*	47	4,49	0,024	2,05
428*	47	4,67	0,024	1,95
441	49	5,24	0,024	2,02
451	71	5,22	0,026	1,98
Исходная концентрация HCl 0,0338 моль/кг				
197	73	0,13	0,0338	
252	95	0,23	0,0316	1,15

* Опыты с исходной концентрацией HCl 0,100 моль/кг.

Таблица 1 (окончание)

Температура, °С	Длительность, ч	Растворимость, г/кг растворителя	Равновесная концентрация HCl, моль/кг	\bar{n}
		Исходная концентрация	0,0338 моль/кг	
288	70	0,45	0,0269	1,84
330	73	0,76	0,0190	2,34
356	72	1,05	0,0149	2,16
356	72	1,16	0,0139	2,06
		Исходная концентрация HCl	0,010 моль/кг	
355	45	1,21	0,0160	1,76
367	47	1,40	0,0117	1,89
381	71	1,60	0,0100	1,78
391	48	1,57	0,0091	1,88
415	29	1,48	0,0096	1,96
413	96	1,50	0,0066	2,18
441	49	1,83	0,0067	1,78
451	43	1,69	0,0074	1,88
451	71	1,71	0,0050	2,02
192	50	0,14	0,010	
252	95	0,21	0,0077	1,31
300	95	0,38	0,0061	1,23
318	48	0,39	0,0062	1,17
355	45	0,46	0,0056	1,15
355	45	0,57	0,0050	1,11
367	47	0,54	0,0044	1,24
379	70	0,64	0,0045	1,03
391	24	0,59	0,0034	1,34
428	47	0,79	0,0016	1,28

количество примесей составляет не более 0,22%. Параметр элементарной ячейки пирита, использованного в опытах, по определениям Б.В. Чеснокова и В.И. Поповой [194], совпадает со значением, полученным Г. Куллерудом, для синтетического пирита до четвертого знака. Контрольные опыты, а также дальнейшее изучение растворимости в системе $FeS_2-HCl-NaCl-H_2O$ проводилось с использованием спектрально чистого пирита из месторождения Акчетау (Казахстан).

Растворимость пирита изучена в 0,010–0,338 M водных растворах HCl в интервале температур 192–485°C. Все определения выполнены в области устойчивости пирита, на исходном материале не зафиксировано образования новых твердых фаз. Осуществлялся подход к равновесию со стороны низких температур. О его достижении свидетельствовала воспроизводимость результатов, полученных при условии различной длительности контакта раствора с твердой фазой. Продолжительность опытов варьировала от 21 до 144 ч и была значительно выше продолжительности, необходимой для установления равновесия. При длительном контакте пирита с раствором обнаруживались следы перекристаллизации исходного материала. Подход к равновесию со стороны высоких температур в изучаемой системе неосуществим, наблюдается явление метастабильного пересыщения, а полученные результаты характеризуют растворимость пирита при первоначальной температуре.

Во всех опытах при охлаждении растворов до 20°C после достижения равновесия с пиритом при высоких температурах не наблюдалось спонтанного выделения пирита или другого сульфида железа. Растворы, содержащие соединения двухвалентного железа, сероводород и серу, оставались прозрачными и бесцветными два-три месяца. При полном удалении сероводорода из раствора появлялись следы трехвалентного железа, что фиксировалось химическими и спектрофотометрическими методами.

Количественное сохранение растворенного вещества в растворе вплоть до стандартных условий позволяет контролировать надежность полученных величин растворимости прямыми химическими методами. Результаты, полученные методом потери веса кристалла и вычисленные из данных химического анализа на железо, сходимы в пределах 5–10%. Но поскольку прямыми определениями охарактеризована примерно половина всех данных, в табл. 1 и на рис. 3 приведены результаты, полученные методом потери веса. Они отвечают всем основным требованиям и параметрам, обсуждавшимся в методике эксперимента. Поскольку на примере растворимости пирита отработывалась методика исследований, то значительная часть опытов дублировалась с целью изучения условий достижения равновесия, воспроизводимости результатов в двух параллельных опытах, воспроизводимости при последовательных измерениях через несколько месяцев и с использованием вновь приготовленных растворов. Оказалось, что разброс значений не превышал наблюдаемого в двух параллельных опытах.

Коэффициент заполнения автоклавов в опытах, результаты которых представлены в табл. 1 и на рис. 3, составлял 59–61%. Следовательно, до определенной температуры сосуществовали жидкая и газовая фазы. Поскольку использовались разбавленные растворы HCl, можно полагать, что P–V–Т соотношения существенно не отличались от таковых для чистой воды (для воды газовая фаза при 60%-ном заполнении исчезает при температуре 345°C). Соответственно в двухфазной и однофазной областях существования растворов

применялись различные методические приемы измерения растворимости, рассмотренные выше.

Растворимость пирита. На основании экспериментальных данных построена зависимость растворимости пирита от температуры при различных исходных концентрациях HCl (см. рис. 3). Если различие в исходной концентрации HCl при температурах ниже 250°C не приводит к значительному различию в растворимости пирита, то по мере повышения температуры и при общем возрастании растворимости это различие становится весьма заметным. Проявляется следующая закономерность: чем выше температура, тем сильнее влияние исходной концентрации на растворимость пирита. Можно выделить три области различной зависимости растворимости от температуры: примерно до 250°C растворимость мало меняется с увеличением температуры, от 250 до $360\text{--}370^{\circ}\text{C}$ наблюдается экспоненциальное увеличение растворимости, особенно заметное при высоких исходных концентрациях HCl , наконец, при $370\text{--}450^{\circ}\text{C}$ зависимость растворимости от температуры приближается к линейной.

Для оценки влияния давления на растворимость пирита выполнены опыты с различным заполнением автоклавов от 29 до 61% при температуре $413\text{--}416^{\circ}\text{C}$ в $0,224\text{ M}$ растворе HCl (табл. 2). Понижение плотности раствора приводит к понижению растворимости. Это может быть связано с закономерным понижением диссоциации HCl при уменьшении плотности.

По результатам исследования можно сделать достаточно строгое заключение о роли двух факторов — температуры и исходной концентрации HCl на растворимость пирита. Однако это необходимые, но недостаточные данные для понимания механизма растворения пирита и его нахождения в растворе. Обоснование механизма возможно на основе анализа причин действия факторов. Априорно можно высказать два примерно равнозначных предположения: растворимость пирита связана с образованием в растворе устойчивых хлоридных комплексов железа или ведущей причиной концентрации пирита или его компонентов является понижение активности сероводорода в присутствии исходной концентрации HCl , влияние этих причин усиливается по мере повышения температуры. Из диаграммы состояния серы в координатах $\text{pH} - E_{\text{h}}$ следует [8], что сера в кислой среде в поле устойчивости пирита должна существовать в виде H_2S . Это весьма убедительно подтверждается в момент вскрытия автоклавов и эвакуации растворов в пробирки. Частичная потеря сероводорода при перемещении растворов не позволяет провести точную количественную оценку его концентрации. Однако это не является препятствием для достоверной оценки сложившихся равновесий. Существующие методы позволяют получать всю необходимую информацию при условии контроля одной или двух величин: концентрации металла в растворе или концентрации металла и равновесной концентрации HCl . Для того чтобы было возможно использовать обе величины, необходимо доказать, что равновесия, зафиксированные при

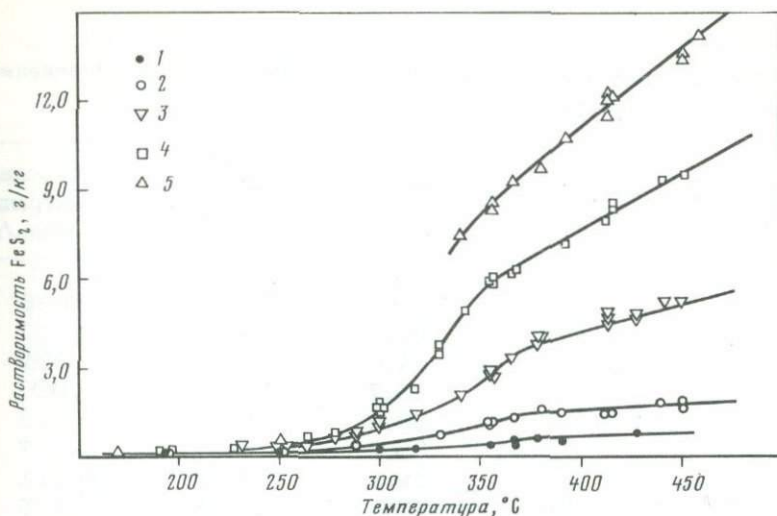


Рис. 3. Зависимость растворимости пирита от температуры при различных исходных концентрациях HCl

1 - 0,010; 2 - 0,0338; 3 - 0,112; 4 - 0,224; 5 - 0,338 (моль/кг)

высоких температурах, сохраняются при охлаждении растворов, т.е. остаточная концентрация HCl соответствует равновесной.

Из измерений pH и затем сравнения значений с эталонными растворами было установлено, что в охлажденных растворах существует дефицит HCl по отношению к исходной. Зависимость изменения остаточной концентрации HCl от температуры представлена на рис. 4. Эти данные могут характеризовать равновесные концентрации HCl с пиритом при повышенных температурах, если не происходило перестройки образовавшихся соединений с железом при понижении температуры.

В противном случае концентрации HCl должны быть случайными и характеризовать различные стадии преобразования соединений при охлаждении растворов. Известно, например, что ионные равновесия в растворах NaCl и HCl устанавливаются практически мгновенно при понижении температуры, но перестройка, или образование некоторых комплексных соединений металлов, происходит медленно [147].

Обнаруженная метастабильная устойчивость растворов, содержащих компоненты пирита, может быть следствием сохранения тех форм, которые существовали при высокой температуре. Некоторые доказательства этого приводятся ниже. На рис. 5 представлена зависимость растворимости пирита от концентрации HCl, которая сохранилась в растворе при различных температурах. Как видно из рисунка, эта зависимость функциональная - уменьшению оставшейся

Таблица 2

Растворимость пирита при различных коэффициентах заполнения автоклава (0,224 M раствор HCl)

Температура, °C	Длительность, ч	Заполнение автоклава, %	Растворимость, г/кг	Равновесная концентрация HCl, моль/кг
416	30	60,2	8,58	0,086
416	30	60,1	8,43	0,082
413	96	61,4	7,96	0,091
415	92	49,7	8,29	0,089
414	70	48,4	8,22	0,088
415	92	39,7	7,71	0,097
414	70	39,1	7,71	0,111
415	92	30,1	6,31	0,125
414	29	29,9	6,17	0,113

концентрации кислоты соответствует приращение растворимости пирита при одновременном повышении температуры. Тангенс угла наклона прямых, соответствующих исходным концентрациям 0,0338–0,338 M HCl, близок к постоянному, но изменяется для 0,010 M раствора HCl.

Линейная зависимость между растворимостью пирита и сохранившимися в растворе концентрациями HCl свидетельствует, что при охлаждении растворов не происходило существенных преобразований в их составе, а вычисленная по измерениям pH концентрация HCl характеризует концентрацию, равновесную с пиритом при высоких температурах. Пользуясь графиком, можно по известной исходной концентрации HCl и по температуре определить равновесную концентрацию HCl и растворимость пирита, а также использовать зависимость для оценки растворимости пирита в области промежуточных концентраций HCl или в целях экстраполяции для оценки растворимости в области более высоких концентраций HCl. Одно определение растворимости пирита в 0,5 M растворе HCl при температуре 404°C было выполнено в предшествующей работе [90]. Оно совпадает со значением растворимости, полученным путем экстраполяции.

Комплексообразование в растворах. Благодаря фиксации высокотемпературных равновесий в охлажденных растворах оказалось возможным провести оценку среднего числа ионов хлора, приходящихся на один ион железа в растворе, с использованием двух экспериментально измеренных величин: концентрации железа и равновесной концентрации HCl. Такое определение необходимо для дальнейшего расчета констант устойчивости комплексных соединений и количеств

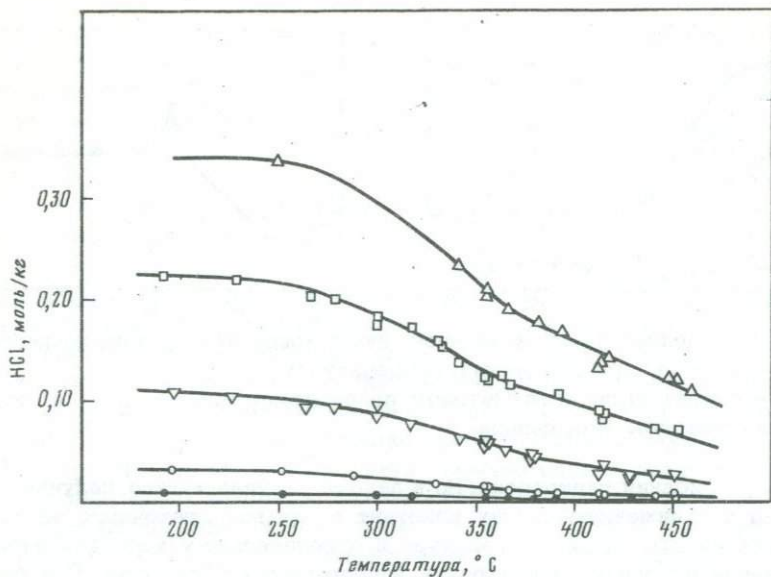


Рис. 4. Равновесные концентрации HCl при различных температурах
Условные обозначения те же, что на рис. 3

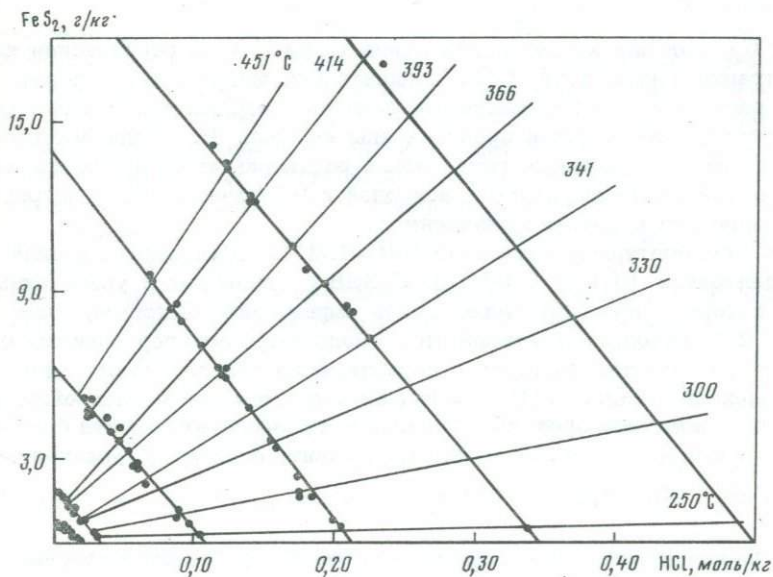


Рис. 5. Соотношение растворимости пирита и равновесной концентрации HCl

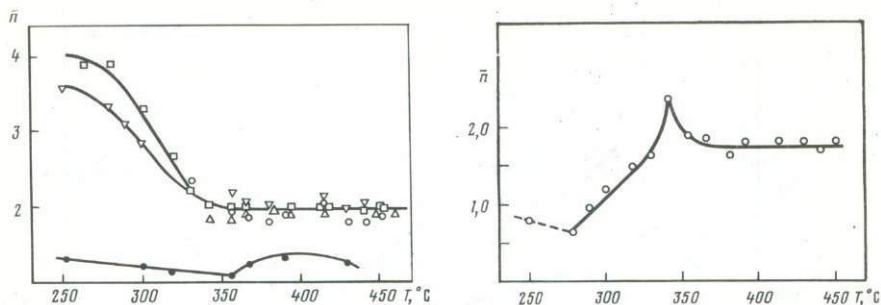


Рис. 6. Среднее координационное число ионов хлора, приходящееся на ион железа, при различных температурах

а - оценка выполнена методом потенциометрии; б - оценка выполнена методом Бодлендера

венного описания равновесий. Но в данном случае можно получить весьма приближенную оценку констант из-за недостаточного числа наблюдений при одной температуре и относительно узкого диапазона изменения исходной концентрации используемых растворов. Подобную работу более целесообразно выполнять в простых системах, не содержащих сероводород. Поэтому мы ограничились вычислением \bar{n} , используя формулы, рекомендованные в литературе [147, 199]:

$$\bar{n} = \frac{C_A - [A]}{C_M}, \quad (1)$$

где C_A - общая концентрация ионов хлора, $[A]$ - равновесная концентрация ионов хлора, C_M - концентрация металла в растворе; при расчете \bar{n} все используемые величины выражаются в моль/кг. Результаты вычислений представлены на рис. 6. Если выполнено несколько параллельных определений растворимости пирита при одной и той же температуре и исходной концентрации HCl , на рисунок нанесли средние значения.

В температурном интервале 340–451°C повышение исходной концентрации HCl от 0,010 до 0,338 M приводит к увеличению \bar{n} , которое проходит через слабо выраженный максимум при 0,112 M исходном растворе HCl . Подобный характер зависимости \bar{n} от $[A]$ свидетельствует о формировании только первых двух комплексов металла [199] - именно они становятся главнейшими, с их образованием протекает реакция взаимодействия пирита с водными растворами HCl , которую можно представить следующим уравнением:



Поскольку значение \bar{n} приближается к двум, можно уверенно предположить, что в растворе преобладает соединение состава FeCl_2 , хотя в небольших концентрациях присутствует и соединение типа FeCl^+ . Одновременно с ними образуется полисернистая кислота.

О ее устойчивости при высоких температурах нет определенных сведений; при охлаждении растворов фиксируются сероводород и сера.

В интервале температур от 340 до 250°C и при исходных концентрациях HCl от 0,112 до 0,224 M на реакцию с пиритом уходит большее количество кислоты, чем это необходимо для образования FeCl₂ (см. рис. 6). Очевидно, образуются соединения типа HFeCl₃ и H₂FeCl₄, которые в стандартных условиях неустойчивы, о чем свидетельствуют данные измерений pH во времени. Если pH охлажденных растворов после взаимодействия с пиритом в области выше 340°C не меняются в течение двух-трех месяцев в пределах ошибки измерений, то для растворов, полученных после взаимодействия с пиритом при температуре ниже 340°C, наблюдается постепенное понижение значений pH. В результате данные характеризуются значительным разбросом вычисленных значений \bar{p} , если измерения выполнены в различные отрезки времени после охлаждения.

В гидротермальных экспериментах обычно сложно контролировать одновременно концентрацию металла в растворе и равновесную концентрацию лиганда, если растворы не имеют полной метастабильной устойчивости. Обычно количественно контролируется одна величина: или равновесная концентрация металла, или растворимость минерала. Поэтому исключительное значение для исследования реакций комплексообразования в гидротермальных условиях имеет наиболее старый метод изучения равновесий — метод Бодлендера, или метод растворимости [199]. С помощью этого метода можно по известной величине концентрации металла, полученной при нескольких исходных значениях лиганда, определить \bar{p} . Вся исключительность метода заключена в предпосылке — пропорциональности между концентрацией исходной и равновесной, предпосылка затем проверяется. Увеличение концентрации лиганда должно приводить к пропорциональному увеличению концентрации металла в растворе, если образуются комплексные соединения. Этот метод достаточно широко используется в химических исследованиях, и результаты, полученные этим методом, хорошо совпадают с результатами, полученными другими методами.

Предварительно записываем предполагаемую реакцию, по которой идет процесс растворения вещества, в нашем случае — полуреакцию:



Для нее справедливо соотношение, выводимое из закона действия масс:

$$[\text{Fe}^{2+}][\text{Cl}^-]^n = K_{\text{дис}} [\text{FeCl}_n^{n-2}], \quad (4)$$

где $K_{\text{дис}}$ — константа диссоциации. Поскольку пирит присутствует в составе донной фазы и концентрация ионов железа, не связанная с образованием хлоридов металла, постоянна, полагаем, что

$[\text{FeCl}_n^{n-2}]$ соответствует всей концентрации железа, находящегося

ся в растворе. Тогда

$$C_{Fe} = \text{const} [Cl^-]^{\bar{n}}. \quad (5)$$

Если построить график в координатах $\lg C_{Fe} - \lg [Cl^-]$, то иско-
мое \bar{n} можно найти из наклона кривой

$$\lg C_{Fe} = \lg \text{const} + \bar{n} \lg [Cl^-]. \quad (6)$$

Если соединение образуется, мы получаем определенные значения \bar{n} , если нет, то эта величина будет равна нулю. Все концентрации необходимо выражать в г-экв.

На рис. 6,б представлена зависимость \bar{n} , найденного методом Бодлендера, от температуры. Среднее число ионов хлора, приходящихся на один ион железа при исходных концентрациях 0,0338–0,338 M HCl и температурах 356–451°C, приближается к двум, т.е. наблюдается хорошее соответствие результатам, полученным другим методом. Такое соответствие не было бы возможным, если бы в стандартных условиях разрушались высокотемпературные формы соединений железа, а концентрации HCl, полученные по замерам pH, не соответствовали равновесным концентрациям при высоких температурах. Таким образом, мы имеем еще одно доказательство сохранности высокотемпературных равновесий при охлаждении растворов.

После небольшого максимума на кривой зависимости \bar{n} от температуры (рис. 6,б) при 341°C наблюдается понижение количества ионов хлора, приходящихся на один ион железа вплоть до 0,8 при 250°C. Различие в результатах при температуре ниже 356°C, полученных двумя независимыми методами, обусловлено, вероятно, строением комплексных соединений. Метод растворимости позволяет определить среднее число ионов хлора, связанное с ионами железа во внутрисферном комплексе, в то время как предыдущий метод определения указывает на общее количество ионов хлора, окружающих ион железа.

Кристаллизация пирита. Метастабильная устойчивость растворов, содержащих компоненты пирита, проявляется как в результате быстрого охлаждения, так и при медленном понижении температуры. Нами проведено несколько серий экспериментов по кристаллизации пирита на затравку, преследующих цель – выяснить особенность осаждения пирита в условиях, когда температура понижается от 430°C до 365, 314 и 204°C. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

При температуре 430°C равновесие достигается за 20 ч. Поскольку во всех опытах длительность контакта раствора с твердой фазой составляла 46 ч и более, то на исходном материале наряду с ямками растворения фиксировались следы регенерации [95].

После достижения равновесия с пиритом при 430°C температура понижалась до 365°C, и растворы в присутствии твердой фазы

Таблица 3

Кристаллизация пирита на затравку

Исходная температура, T_1 , °C	Длительность при T_1 , ч	Конечная температура, T_2 , °C	Длительность при T_2 , ч	Растворимость, г/кг	Исходная концентрация HCl, моль/кг	\bar{n}
430	48	-		1,79	0,034	
430	48	-		8,80	0,220	
430	48	-		12,99	0,340	1,80
430	46	365	50	1,62	0,034	
430	46	365	50	8,29	0,220	
430	46	365	50	12,93	0,340	
430	46	314	169	2,27	0,110	
430	46	314	169	5,60	0,220	
430	46	314	169	9,05	0,340	2,50
430	90	314	20	10,01	0,340	
430	90	314	96	9,19	0,340	
430	90	314	144	9,24	0,340	
365	68	269	290	2,24	0,110	
365	68	269	290	5,43	0,220	2,50
430	66	204	288	1,09	0,034	
430	66	204	288	1,62	0,110	0,66
430	66	204	288	2,05	0,220	

Примечание. Длительность охлаждения растворов от 430 до 314 и 204°C составила 70-75 ч, от 365 до 269°C - 48 ч; \bar{n} - определено методом растворимости.

выдерживались 50 ч. На зернах пирита фиксировалась отчетливая регенерация, причем ее интенсивность пропорциональна увеличению исходной концентрации HCl. В то же время растворимость пирита практически не меняется и соответствует растворимости при 430°C.

В ряде опытов достигалась равновесная растворимость при 430°C, затем температура понижалась до 314°C. Длительность контакта раствора с пиритом при 314°C составляла 169 ч. За это время растворимость пирита понизилась и соответствовала растворимости около 360°C. В тех же условиях при исходной концентрации HCl, равной 0,340 M, изучена кинетика осаждения пирита на затравку. Из данных следует (см. табл. 3), что равновесное значение растворимости, соответствующее температуре 314°C, при подходе от 430°C достигнуто быть не может.

В следующей серии экспериментов (см. табл. 3) достигалась равновесная растворимость пирита при 365°C, а затем растворы

в присутствии затравки выдерживались при 269°C примерно 290 ч. Определенное значение растворимости после опыта соответствует растворимости пирита при температуре 345–350°C.

Если среднее число ионов хлора, приходящихся на один ион железа при 430°C, составляет 1,83, то эта величина, вычисленная из значений растворимости в условиях охлаждения растворов до 314 и 269°C увеличивается до 2,50. В процессе охлаждения и при последующей выдержке растворов в присутствии твердой фазы происходит преобразование комплексных соединений и величина \bar{n} приближается к значению, определенному при 341°C.

В последней серии экспериментов достигалась равновесная растворимость при 430°C, температура понижалась до 204°C и растворы выдерживались в присутствии пирита 288 ч. Растворимость пирита понизилась существенно, но не дошла до уровня растворимости при 204°C (см. табл. 3, опыты 15–17). В этих опытах среднее число ионов хлора, приходящихся на один ион железа, составляет 0,66 и соответствует значению \bar{n} , полученному для температуры 278°C (рис. 6, б).

Экспериментальные данные однозначно свидетельствуют, что кристаллизация пирита на затравку при отсутствии химического взаимодействия с вмещающей средой идет дискретно и эта дискретность проявляется при определенных температурах. Имея представление о дискретном характере кристаллизации пирита, трудно предсказать или рассчитать количество вещества, которое будет осаждаться из раствора при понижении температуры, пользуясь диаграммой растворимости (см. рис. 3), так как подходы к равновесию со стороны низких и высоких температур в изучаемой системе приводят к различным результатам.

Следует отметить, что только одновременное понижение температуры и кислотности приводит к спонтанной кристаллизации пирита. В лабораторных опытах такой процесс обычно моделируется с применением растворов хлористого аммония [91]. В природных условиях выделение пирита может происходить, когда достигается предел кислотности, необходимый для поддержания в метастабильном состоянии компонентов пирита; выделение минерала при этом осуществляется быстро. В результате кристаллизации пирита из компонентов происходит регенерация кислотности, что может способствовать сохранению в растворенном состоянии компонентов других минералов класса солей и некоторой части пирита.

Растворимость и комплексообразование в системе



Изучение растворимости пирита было продолжено в усложненной системе с целью определения влияния солевых компонентов на характер изменения равновесий в растворе. Дополнительное систематическое изучение растворимости пирита связано с его широким распространением в различных гидротермальных месторождениях.

Следовательно, оценка особенностей переноса и осаждения пирита, а также изучение влияния на эти процессы главнейших факторов миграции способствуют пониманию наиболее общих закономерностей рудоотложения, поскольку пирит встречается в самых разнообразных парагенетических ассоциациях. В табл. 4 и на рис. 7 представлена зависимость растворимости пирита от температуры при различных исходных концентрациях HCl (0,035; 0,115; 0,229 моль/кг H_2O) в присутствии 2,08 М NaCl , а также в 2,08 М NaCl при исходном рН 7,8. Для сравнения на рис. 7 нанесены также результаты изучения растворимости в системе $\text{FeS}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$. Растворимость пирита относительно слабо зависит от концентрации HCl при температурах 170–200°C. Различия в растворимости при различных исходных концентрациях HCl становится заметным при 225°C и продолжает усиливаться далее с ростом температуры вплоть до 485°C, максимальной температуры в данном исследовании.

Происходит увеличение растворимости пирита и в 2,08 М NaCl , однако при любой постоянной температуре значение растворимости намного ниже, чем в растворах, содержащих HCl . При температурах 466–470°C наблюдается резкое увеличение растворимости пирита. Этот скачок на фоне монотонного повышения растворимости не связан с какой-нибудь методической ошибкой, допущенной в исследовании, а является закономерным, часто фиксируемым при исследовании равновесий в других системах.

Сравнение экспериментальных результатов, представленных на рис. 7, свидетельствует, что общая концентрация ионов хлора выступает в качестве второстепенного фактора приращения растворимости как при любой постоянной температуре, так и в некотором интервале температур. Например, в 2,08 М NaCl растворимость пирита значительно ниже, чем в 0,0338 М HCl (кривая II). Из этого сопоставления можно сделать вывод, что роль хлоридного комплексобразования в данных системах имеет резко подчиненное значение. Определяющим фактором приращения растворимости становится уровень исходной концентрации HCl , причем зависимость растворимости от исходной концентрации HCl быстро увеличивается с повышением температуры, что связано с возрастающей степенью взаимодействия HCl с пиритом с образованием хлоридов железа и слабоионизированной сероводородной кислоты. Ведущей причиной смещения равновесия в данном случае является нейтрализация сильной кислоты с образованием слабой кислоты H_2S .

Компоненты пирита в растворе имеют полную метастабильную устойчивость, т.е. во всех опытах в кислой среде после достижения равновесия при высокой температуре и при последующем охлаждении растворов до 20°C не происходит осаждения пирита или другого сульфида железа. Растворы прозрачны и бесцветны; в таком состоянии они сохраняются до одного года.

Благодаря фиксации высокотемпературных равновесий при быстром охлаждении растворов в каждом из опытов оказалось возможным по данным измерения рН определить равновесную концентра-

Таблица 4

Растворимость и комплексообразование в системе
 $\text{FeS}_2\text{-HCl-NaCl-H}_2\text{O}$

Температура, °С	Дли- тель- ность, ч	Растворимость пирита г/кг воды при исходных концентрациях HCl, моль/кг				\bar{n}
		10 ⁻⁸	0,035	0,114	0,229	
177	137	-	0,20	0,19	0,32	-
200	116	-	-	0,27	0,38	-
225	113	0,03	0,21	0,56	0,77	1,50
243	93	0,08	0,31	0,84	1,50	1,93
257	93	0,12	0,73	1,44	2,32	1,41
270	93	0,16	0,78	1,68	3,31	1,67
280	93	0,18	-	2,59	4,46	1,70
295	118	0,23	1,18	3,19	5,52	1,80
309	168	0,25	1,46	3,79	7,17	1,81
320	70	0,28	1,49	4,22	7,53	1,92
335	73	0,32	1,96	4,68	-	1,79
341	95	0,33	1,89	5,17	9,21	1,84
353	94	0,36	2,21	-	9,63	-
361	70	0,38	2,24	5,76	10,29	1,80
370	73	0,40	2,26	6,01	10,68	1,85
378	90	0,42	2,28	6,29	11,57	1,92
395	96	0,54	2,44	6,60	11,84	1,88
401	91	0,58	2,51	6,82	11,84	1,88
431	71	0,80	2,83	7,16	12,50	1,87
456	70	0,97	-	7,15	13,21	1,95
460	70	1,00	3,03	7,59	13,56	1,95
485	71	-	3,72	7,77	13,84	-

цию HCl, а следовательно, и вычислить среднее число ионов хлора, приходящееся на один ион железа. При расчете предполагалось, что концентрации ионов водорода равна концентрации ионов хлора в растворе, т.е. $[\text{H}^+] \approx [\text{Cl}^-]$. При определении состава соединений железа в системе $\text{FeS}_2\text{-HCl-NaCl-H}_2\text{O}$ вводилась поправка на растворимость пирита в 2,08 M NaCl. Рассчитанные по уравнению (1) результаты представлены на рис. 8.

Для проверки полученных результатов и в целях сопоставления \bar{n} определялось также методом Бодлендера.

Результаты, полученные вторым способом, также представлены на рис. 8. Независимые методы оценки состава соединений железа дают согласующиеся результаты в интервале 250-458°C, причем \bar{n} , определенное методом Бодлендера, хорошо совпадает с усред-

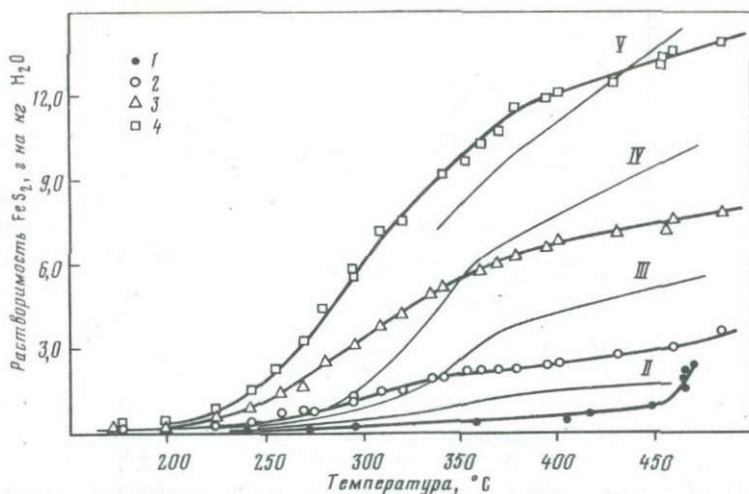


Рис. 7. Зависимость растворимости пирита от температуры при различных исходных концентрациях HCl в присутствии 2,08 M хлорида натрия

1 - 2,08 M NaCl; 2 - 2,08 M NaCl + 0,035 M HCl; 3 - 2,08 M NaCl + 0,114 M HCl; 4 - 2,08 M NaCl + 0,229 M HCl; для сравнения нанесены результаты растворимости пирита в 0,0338 (II), 0,112 (III), 0,224 (IV) и 0,338 M (V) растворе HCl

ненным числом ионов хлора, приходящихся на ион железа по всем трем концентрациям; существенное расхождение наблюдается только при температуре ниже 250°C. Таким образом, в интервале температур 250–470°C \bar{n} оказывается близким к 2,0. Из рис. 8 следует, что \bar{n} зависит от исходной концентрации HCl, при меньших концентрациях сильнее отличается от 2,0, чем при максимальной, использованной в опытах, что согласуется также с данными предыдущих определений.

Полученные результаты свидетельствуют, что FeCl_2 практически не подвергается гидролизу в интервале 250–485°C. Соединение также устойчиво в растворе при стехиометрической концентрации H_2S_2 . В то же время понижение температуры при отсутствии контакта с твердой фазой не вызывает осаждения пирита, если не понижается равновесная концентрация HCl.

Высокая растворимость пирита, присутствующего в растворе в виде хлорида железа, сероводорода и серы, связана с уровнем исходной концентрации кислоты HCl. Именно исходная концентрация HCl является определяющим фактором растворимости минерала. Железо находится в виде FeCl_2 - соединения, хорошо растворимого в воде как в стандартных условиях, так и при высоких температурах. Возможно, в дальнейшем будут найдены также соединения, присутствующие в реальном гидротермальном растворе, с которыми железо и другие металлы будут образовывать устойчивые и хорошо растворимые комплексные соединения. Тогда величина растворимости

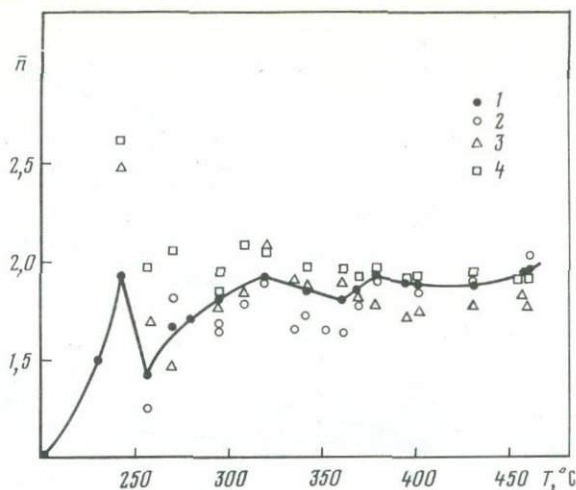


Рис. 8. Среднее координационное число ионов хлора, приходящихся на ион железа при различных температурах

1 – оценка по методу Бодлендера; 2–4 – оценка методом потенциометрии для исходных концентраций: 2 – 0,035, 3 – 0,114; 4 – 0,229 моль/кг HCl

пирита и других сульфидов при прочих равных условиях будет возрастать при добавлении пока неизвестного нам соединения. Однако перебор возможных в гидротермальном рудообразующем растворе комплексобразователей не привел к существенному увеличению растворимости пирита [6].

При любой постоянной температуре концентрацию HCl, ушедшую на реакцию с пиритом, можно получить из соотношения

$$C^* = \mu \bar{n}, \quad (7)$$

где μ – растворимость пирита в моль/кг, \bar{n} – среднее число ионов хлора на один ион металла, определенное методом Бодлендера. Соответственно равновесная концентрация HCl определяется как разность между исходной и ушедшей на реакцию с пиритом. Значения равновесной концентрации кислоты, полученные по замерам pH и рассчитанные по (7), совпадают в пределах 10%. Следовательно, расчетный способ оценки равновесной концентрации HCl может быть использован тогда, когда компоненты минералов не имеют полной метастабильной устойчивости, и при охлаждении растворов соответствующие минералы частично или полностью осаждаются. Такой способ расчета использовался при исследовании равновесий в системах, содержащих галенит и сфалерит.

Прикладное значение выполненной экспериментальной работы может быть оценено с двух сторон. Во-первых, можно утверждать, что в экспериментальных исследованиях использованы весьма кислые растворы, не встречающиеся в природных условиях, в то время как образование многих гидротермальных месторождений протекает в диапазоне изменения рН не более чем на две-три единицы в обе стороны от нейтральных. Следовательно, на основании экспериментальных данных не могут быть созданы модели процессов переноса и осаждения минералов; в лучшем случае данные пригодны для оценки констант устойчивости хлоридных комплексов железа, которые можно использовать для расчетов равновесий в более сложных по составу системах. Во-вторых, можно полагать, что многие особенности, обнаруженные в процессе экспериментальной работы, могут характеризовать отдельные стороны природного процесса рудоотложения в некотором приближении, поскольку они удовлетворяют весьма важному критерию — позволяют объяснить связь рудоотложения с метасоматизмом, образование зональной колонки по вмещающим породам параллельно процессу рудоотложения.

Различие во взглядах на возможность применения данных к объяснению гидротермального рудоотложения в первую очередь связано с недостаточной разработкой проблемы кислотности рудообразующих флюидов, многие из задач в которой поставлены в последнее время [36]. Двойственность возможной трактовки экспериментальных данных усиливается еще и тем обстоятельством, что выполнялась реконструкция состава гидротермального рудообразующего раствора, способного переносить значительные концентрации компонентов пирита. Совершенно иной подход был бы к результатам, если бы аналогичный состав раствора в качественном и количественном выражении был получен при исследовании распределения сульфидов между магматическим расплавом и первично нейтральным водным раствором, содержащим хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, т.е. исследован способ формирования гидротермального раствора. Однако строгий количественный эксперимент с перепадом температур в многие сотни градусов пока невозможен, так как многие из компонентов могут не иметь метастабильной устойчивости и осаждаться при охлаждении, а образующийся в равновесии с расплавом раствор меняет свой состав.

Некоторые доказательства возможности формирования кислых растворов рассматривались выше. Так, Х.Д. Холландом [249] было показано, что величина рН быстро охлажденных до 25°C растворов, ранее находившихся в равновесии с расплавом, лежит в интервале 1,4–2,2. Подкисление первично нейтрального раствора, вероятно, не предельное, возможно формирование и более кислых растворов. Величины рН, приведенные Х.Д. Холландом, достаточно хорошо соответствуют рН растворов, использованных нами в качестве исходных в области от минимальной до средней концентрации: 0,010,

0,0338 М. Поскольку показано, что вместе с подкислением растворов в процессе взаимодействия с расплавом происходит экстракция цинка, магния, марганца и, возможно, свинца из гранитной магмы, все это подтверждает правильность выбора состава для исследования растворимости минералов, т.е. цепь исследований по экстракции металлов из расплава раствором, их переносу и осаждению в первом приближении замыкается. Все это дает определенные основания использовать полученные экспериментальные данные для объяснения отдельных вопросов гидротермального рудоотложения.

В первую очередь следует обратить внимание на то, что экспериментально подтвержден известный по геологическим соотношениям и теоретическим построениям факт весьма важной роли кислотности в процессе переноса и осаждения минералов. Кислотность растворов считается одним из главных факторов [65, 66], определяющих поведение веществ, что в значительной степени нашло отражение в принципе кислотно-щелочной дифференциации компонентов гидротермального раствора. Действительно, накопление высоких концентраций компонентов пирита в водном растворе возможно только в присутствии HCl ; ни один из других минерализаторов, встречающихся в гидротермальных растворах, не способствует такому высокому валовому накоплению компонентов сульфидов в растворе. Определяющая роль кислотности в процессе переноса и осаждения минералов, подтвержденная экспериментально на примере пирита, должна стимулировать дальнейшие более точные оценки возможных пределов концентрации HCl , поскольку при строгом и достоверном решении этого вопроса найдет однозначное решение и связанный с ним вопрос о пределах концентрации металлов в исходном гидротермальном рудообразующем растворе.

С фактором кислотности связаны также представления о форме нахождения металлов и серы в растворе. Выполненные определения характеризуют валовый состав соединений железа, n определяет количество ионов хлора, координирующихся вокруг железа в различных температурных областях. Так, в высокотемпературной области железо присутствует в форме FeCl_2 . Естественно, что это соединение диссоциирует на ионы, и в растворе существует равновесие между всеми возможными видами. Эта основная форма переноса металла не только может быть использована при анализе условий переноса компонентов пирита, но и может быть ответственной за перенос компонентов при образовании магнетита в исследованном диапазоне температур. При изучении растворимости магнетита в надкритических хлоридных растворах при $500\text{--}650^\circ\text{C}$ было показано [219], что основной формой переноса при образовании магнетита и гематита является также FeCl_2 и в надкритических условиях это соединение не подвергается гидролизу. Естественно, если отсутствует сероводород, реальная концентрация хлорида железа в растворе оказывается более высокой, чем найденная при изучении растворимости пирита.

Обнаруженная метастабильная устойчивость компонентов пирита — хлоридов железа и сероводорода — позволяет объяснить длительное перемещение гидротермального рудообразующего раствора, отделившегося от магматического источника, в благоприятные для рудоотложения зоны без нарушения первичного состава. Умеренная кислотность такого раствора и устойчивость компонентов пирита, могут быть причиной того, что раствор может длительно охлаждаться без заметных следов воздействия на вмещающие породы и без выделения минерала. Понижение температуры — недостаточное условие для осаждения пирита, необходимо понижение кислотности. Наиболее сильное влияние на осаждение оказывает сочетание этих двух факторов. Кристаллизация пирита из компонентов сопровождается регенерацией кислотности, что способствует поддержанию в растворенном состоянии оставшихся компонентов пирита и компонентов других сульфидных минералов, обычно находящихся в подчиненном количестве, что в значительной степени может определять последовательность осаждения минералов. Поскольку реакция взаимодействия пирита с водными растворами HCl обратима, то из раствора будет выделяться пирит как единственная устойчивая фаза. В окислительной обстановке возможно окисление сероводорода до серной кислоты и в дальнейшем осаждение сульфатов. В целом соотношение форм серы в различной степени окисления в гидротермальном растворе представляет самостоятельную проблему; этот вопрос подробнее будет рассмотрен при обсуждении переноса и осаждения ангидрита, очень часто присутствующего в различных сульфидных месторождениях.

Экспериментально установлено, что в исследованной области температур сосуществуют хлориды железа, сероводород и сера. Возможность совместного переноса компонентов сульфидных минералов при стехиометрических соотношениях, отвечающих минералам, длительное время считалась маловероятной. Даже один из создателей гипотезы хлоридного переноса тяжелых металлов К.Н. Фернер [180] высказался весьма осторожно; он полагал, что "присутствие в парах магмы HCl делает возможным сосуществование таких, по-видимому, несовместимых пар соединений, как, например, $PbCl_2$ и H_2S ". Д.Э. Уайт [177] выделил шесть различных способов транспортировки металлов и серы в гидротермальных растворах, в заключении он отметил: "Если будущие экспериментальные исследования систем с металлами и серой и изучение газовой-жидких включений покажут, что рудоносные растворы способны переносить серу в количествах, достаточных для преобразования всех растворенных металлов в сульфиды, рассмотренные выше гипотезы уже не будут иметь такого значения или просто исчезнут. Однако возможно, что дефицит серы в первичных металлоносных растворах является универсальной закономерностью, как мы сейчас и предполагаем" (с. 523). Современное состояние данного вопроса подчеркнули Ч. Мейер и Дж. Хемли при анализе взаимоотношений между рудой и гидротермально измененной породой. Они полагают [98],

что "способ переноса серы в гидротермальном растворе составляет одну из важнейших проблем при изучении гидротермальных месторождений, поскольку это одновременно вопрос о переносе металлов" (с. 206). К аналогичным выводам пришли многие исследователи, и список работ можно было бы продолжить, но из приведенных высказываний достаточно ясно состояние данного вопроса к началу исследования. Следует указать, что проблема переноса серы решается достаточно просто, если учитывать возможность первичного нахождения сернистого газа в гидротермальном растворе, обеспечивающего отложение не только громадных масс ангидрита в сульфидных месторождениях, но и сульфидов [121]. Факты концентрации граммов — десятка граммов компонентов пирита в растворе, достаточно согласованном с геологическими ограничениями, способствуют решению этого традиционно сложного вопроса сульфидного рудоотложения.

По данным эксперимента, на осаждение пирита можно оценить влияние еще одного фактора — разбавления раствора. Если растворы, насыщенные компонентами пирита при температурах выше 350°C и исходной концентрации HCl $0,338\text{ M}$, разбавить в десять раз при постоянной высокой температуре, т.е. получить растворы с исходной концентрацией $0,0338\text{ M}$ (см. рис. 3), то осаждение пирита наблюдаться не будет, наоборот, растворы будут недосыщены компонентами пирита. Чтобы началась кристаллизация пирита, вместе с разбавлением раствора необходимо понижение температуры, только при этом случае будет достигнуто пересыщение раствора. Очевидно, что осаждение пирита не будет сопровождаться столь значительно интенсивными гидротермальными изменениями силикатных пород. Такое соотношение между рудой и вмещающей породой характерно для эсгалиационно-осадочных и осадочных месторождений, формирующихся в субмаринных условиях [163]. Гидротермальный раствор, несущий компоненты пирита и других сульфидов, смешивается с водой, подвергается разбавлению и охлаждению. Понижение кислотности гидротермального раствора может происходить вследствие растворения карбонатных пород или рассеянных карбонатов. Экспериментально установлено, что при этом происходит значительное понижение кислотности в интервале $100\text{--}470^{\circ}\text{C}$. Скорость реакции раствора с карбонатами значительно выше, чем с силикатными породами — в первую очередь раствор будет реагировать с карбонатами. Осаждение пирита в карбонатной среде также не будет сопровождаться значительным изменением вмещающих силикатных пород.

Таким образом, с позиции выполненных экспериментальных исследований можно в первом приближении объяснить многие соотношения и процессы, установленные при исследовании рудных месторождений без каких-либо существенных противоречий. Следовательно, эти системы можно считать приближенной моделью гидротермального рудообразующего раствора, содержащего компоненты пирита. Закономерности осаждения других минералов в значительной степени могут определяться особенностями переноса и осаждения пирита —

главного рудного минерала сульфидных месторождений; в них он обычно составляет от 70 до 95% всех запасов руды [163].

Обнаруженная дискретность кристаллизации пирита — факт неожиданный в эксперименте, а проявление дискретности кристаллизации в природных условиях — явление довольно распространенное, оно устанавливается при исследовании роста кристаллов кварца, кальцита и некоторых других минералов. Однако без выяснения причин, приводящих к дискретности кристаллизации, сложно оценить, насколько важен данный факт для объяснения кристаллизации минералов в гидротермальном процессе и осуществляется ли кристаллизация в обоих случаях по единому механизму. Эти вопросы подробно будут рассматриваться в дальнейшем при оценке влияния структуры воды на особенности поведения веществ в растворах.

Таким образом:

1. Экспериментальные данные свидетельствуют о возможности совместного переноса железа и серы в одном потоке раствора; при этом наблюдается высокая термическая устойчивость раствора при значительном содержании в нем компонентов пирита.

2. Растворы, содержащие хлориды железа, сероводород и серу, способны длительно охлаждаться без нарушения первичного состава, если не происходит понижения кислотности.

3. Понижение кислотности раствора является важнейшей причиной осаждения пирита из компонентов; но при этом в результате взаимодействия хлоридов железа с сероводородом и серой кислотность раствора регенерируется; регенерация кислотности способствует поддержанию в растворенном состоянии оставшихся компонентов пирита и других сульфидных минералов.

4. Кристаллизация пирита в присутствии твердой фазы осуществляется дискретно, при определенных температурах; этот экспериментально установленный факт дискретной кристаллизации из одного и того же раствора может иметь важное значение для объяснения процесса осаждения минералов.

Глава 3

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ ГАЛЕНИТА И ПРИЧИНЫ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛЕНИТА

В решении вопросов переноса и условий осаждения галенита использовались теоретические и экспериментальные методы. Последовательную количественную оценку констант диссоциации хлоридных комплексов свинца и растворимости галенита до 350°C выполнил Г.Хелгесон [184], основываясь на термохимических данных. Важнейшие экспериментальные данные по растворимости галенита были обобщены Г.Л.Барнсом и Г.К.Чаманским [6], Н.Н.Барановой [4] и Р.П.Рафальским [139].

Наиболее полно растворимость галенита изучена при 25–200°C в растворах хлорида натрия при различных значениях pH [271]. Эти данные позволили уточнить значения констант диссоциации хлоридных комплексов свинца [4] и дать количественную оценку роли хлоридных, гидросульфидных и карбонатных комплексов свинца в гидротермальном процессе при температурах ниже 200°C, а также рассмотреть причины отложения сульфидов некоторых металлов из гидротермальных растворов [139].

Растворимость галенита изучалась методом потери веса кристалла при температурах 250–400°C в 2 M растворе NH_4Cl [52] и при 200–400°C в растворах NH_4Cl и NaCl различной концентрации [43]. Между этими результатами наблюдается хорошее соответствие в сопоставимых условиях, если данные, приведенные в последней работе, увеличить на порядок. Тогда они хорошо совпадают и с результатами, полученными нами при изучении растворимости галенита в системе $\text{PbS}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Теоретическими и экспериментальными методами выявлены основные закономерности поведения свинца и отложения галенита в области температур ниже 200–250°C, данные при более высоких температурах фрагментарны или не отвечают гидротермальным растворам по солево-му составу.

Особенности методики эксперимента. Растворимость галенита изучалась нами методом потери веса кристалла в 0,034–0,34 M растворах HCl при температурах 139–420°C и 2,08 M NaCl в интервале pH 0,38–7,8 при температурах 112–470°C. Основная часть опытов выполнялась при заполнении автоклавов на 59–61%. В качестве исходного материала использовался галенит из Березовского месторождения (Средний Урал), содержащий не более 0,3% примесей других металлов. Продолжительность опытов менялась от 50 до 210 ч и значительно превышала необходимую для достижения равновесия. На исходном материале новых твердых фаз не образовывалось. Температура в процессе опыта не отклонялась от заданной более чем на $\pm 1^\circ\text{C}$.

В изучаемых системах возможен подход к равновесию со стороны низких и высоких температур. При медленном охлаждении отмечается нарастание вещества на исходный материал, а растворимость соответствует значению, полученному при подходе к равновесию со стороны низких температур. При быстром охлаждении значительная часть растворенных компонентов галенита взаимодействует и выделяется в виде мелких кристаллов. Метастабильное пересыщение, так характерное для компонентов пирита, для галенита проявляется в меньшей степени. Некоторая часть вещества все же остается в растворе, что подтверждается различием в концентрации HCl исходных и охлажденных растворов, а также устанавливается на основании определения концентрации свинца атомно-адсорбционным методом. Охлажденные растворы окрашены или в коричневатый-красный или ярко-красный цвет, причем интенсивность окраски увеличивается по мере увеличения исходной концентрации HCl . В герме-

тичных пробирках изменение окраски растворов до темно-серой происходит обычно за 2-3 часа и осаждается галенит. При спектральном анализе осадка обнаружено, что в нем не происходит концентрирования микропримесей и их содержание соответствует содержанию в исходном галените.

Растворимость и комплексообразование в системе $PbS - HCl - H_2O$

На основании экспериментальных данных (табл. 5) построена зависимость растворимости галенита от температуры при различных исходных концентрациях HCl (рис. 9). Растворимость галенита закономерно увеличивается с повышением температуры вплоть до $340^{\circ}C$, причем увеличение наиболее сильно проявляется в растворах с большими исходными концентрациями HCl . Растворимость галенита не зависит от температуры при постоянной исходной концентрации HCl в области $340-420^{\circ}C$. Поскольку все опыты выполнены при постоянном объеме, то повышение температуры влечет за собой повышение давления. То есть, область $340-420^{\circ}C$ является областью стабильного состояния, в которой проявляется зависимость растворимости только от исходной концентрации кислоты; изменение температуры и давления не влечет за собой изменения содержания вещества в растворе.

Растворимость галенита уменьшилась от 14,53 г/кг до 14,01 г/кг при температуре $253-254^{\circ}C$ с увеличением заполнения автоклава от 60 до 80% в 0,2М растворе HCl (см. табл. 5).

По экспериментальным данным выполнена оценка состава комплексных соединений свинца, формирующихся в растворе, методом Бодлендера [199]. Результаты представлены на рис. 10. Поскольку при температурах выше $200^{\circ}C$ существует неопределенность в исходных термодинамических данных [139], определено среднее число ионов хлора, приходящееся на один ион свинца - \bar{n} ; расчет констант будет выполнен в дальнейшем. Наиболее достоверно \bar{n} установлено до температуры $225^{\circ}C$; использованы все концентрации свинца при всех исходных концентрациях HCl . Ниже $225^{\circ}C$ определение возможно только по трем и ниже $150^{\circ}C$ - по двум значениям.

Активность ионов хлора в 0,034 и 0,110 М растворах HCl соответственно недостаточна для образования соединений с \bar{n} , показанным на рис. 10. В этих растворах при температурах ниже 225 и $150^{\circ}C$ образуются соединения с меньшим значением \bar{n} ; строго их состав не установлен. Подробное исследование в области ниже $200^{\circ}C$ не проводилось потому, что она достаточно полно охарактеризована предшествующими исследованиями [139, 206].

В области $350-420^{\circ}C$ \bar{n} не меняется и равно двум, затем проходит через минимум при $341-342^{\circ}C$, но уже при $339^{\circ}C$ составляет 2,12. Следовательно, реакцию взаимодействия галенита с

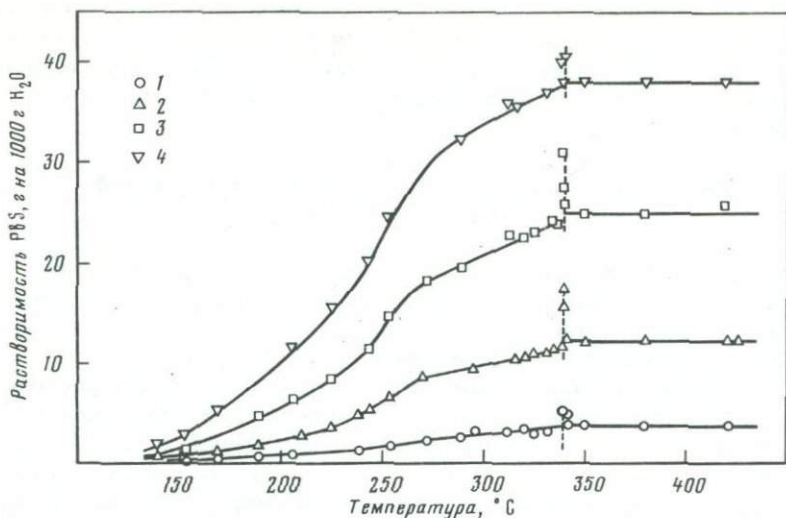


Рис. 9. Зависимость растворимости галенита от температуры при различных исходных концентрациях HCl

1 - 0,034; 2 - 0,110; 3 - 0,220; 4 - 0,340 (моль/кг)

HCl в этой области температур можно представить следующим уравнением:



При постоянной температуре концентрацию HCl, ушедшую на реакцию с галенитом, можно вычислить по (7) (см. гл. 2). Равновесная концентрация HCl определяется как разность между исходной и ушедшей на реакцию с галенитом. Расчеты показывают, что равновесная кислотность составляет 6–8% исходной при температурах 340–420°C, а 92–94% HCl уходит на реакцию с галенитом.

На диаграмме растворимости галенита (см. рис. 9) обращает внимание максимум при 341–342°C, повторяющийся на всех четырех кривых. Появление этого максимума не является случайным, обусловленным какими-либо возможными ошибками при использовании применяемой методики. В прилегающих областях результаты определения растворимости сходятся в пределах 1–3%, но при 341–342°C получить воспроизводимые результаты оказалось невозможным, хотя последовательно выполнено много серий экспериментов. Положение максимума соответствует положению одной из особых температурных точек воды, в которых возможно проявление разнообразных граничных эффектов [123]. Характер граничных эффектов зависит от природы растворенного вещества. Например, на кривых растворимости пирита наблюдалось монотонное уменьшение растворимости в этой области, но в изменении состава комплексных сое-

Таблица 5

Растворимость галенита в части системы $PbS-HCl-H_2O$

Температура, °С,	Длительность, ч	Растворимость галенита, г/кг воды при исходной концентрации HCl, моль/кг				\bar{n}
		0,034	0,110	0,220	0,340	
139	163	-	0,74	0,82	1,58	3,0
154	92	0,18	-	1,45	2,65	2,81
169	115	0,44	1,08	-	5,23	2,80
188	165	0,72	1,82	4,72	-	2,76
206	140	0,91	-	6,33	11,50	2,70
225	172	-	3,41	8,45	15,44	2,66
243	120	-	5,21	11,40	20,10	2,44
253	95	-	6,61	14,53	24,13	2,33
254*	90	1,63	6,07	14,01	-	2,33
272	93	2,42	8,65	18,16	-	2,17
289	140	2,55	-	19,50	32,02	2,19
297	94	3,05	9,09	19,41	-	2,15
312	44	3,09	-	22,70	35,83	2,13
320	116	3,52	10,70	22,38	-	
326	93	3,09	10,83	22,83	-	2,13
332	138	3,17	10,96	-	36,90	2,13
337	72	-	11,22	23,96	37,13	2,12
339	96	-	11,38	23,90	37,00	2,12
341	115	5,12	-	23,70	39,68	1,80
341	90	4,90	17,12	30,98	-	1,72
342	67	3,68	15,51	27,37	-	1,68
342	115	-	12,04	25,87	40,16	1,87
350	71	3,64	11,92	24,10	-	2,00
350	93	3,65	-	24,42	37,99	2,00
380	44	3,73	12,11	24,67	37,62	2,00
420	92	3,82	12,08	25,32	37,93	2,00

* Коэффициент заполнения при 254°С составляет 80%.

динений при 341°С был зафиксирован отчетливый максимум, где \bar{n} увеличилось до 2,30, в то время как в прилегающих областях \bar{n} не превышало 1,80. Это явление связано с аномальным увеличением активности водородных ионов при 341-342°С. Действительно, увеличение активности HCl в области особых температурных точек воды понижает активность сероводорода и является препятствием для кристаллизации пирита. Но при охлаждении раствора ниже температуры одной из особых точек активность HCl понижается и происходит осаждение вещества на твердую фазу, а в целом процесс осаждения вещества протекает дискретно при последовательном снижении температуры.

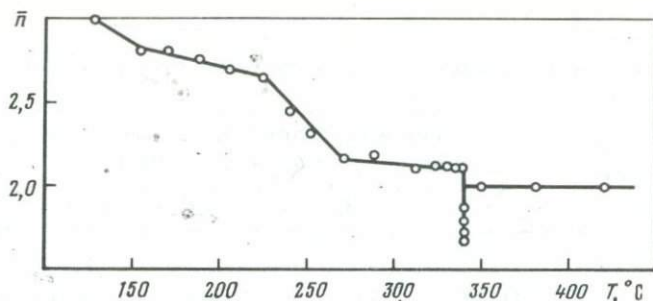


Рис. 10. Зависимость от температуры среднего координационного числа ионов хлора, приходящегося на ион свинца
Оценка выполнена методом Бодлендера

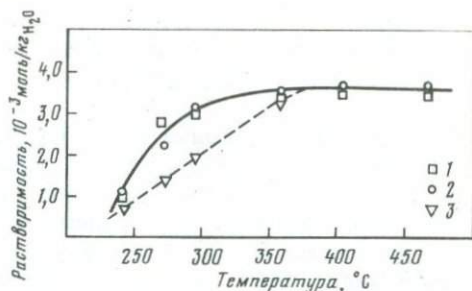
При изучении растворимости галенита проявилась другая особенность: происходит существенная перестройка состава образующихся в растворе соединений, уменьшается концентрация $PbCl_2$ и увеличивается концентрация $PbCl^+$, а соответствующее количество HCl способствует поддержанию в растворе дополнительного количества компонентов галенита. Природа наблюдаемых явлений выяснена недостаточно полно, тем не менее сами явления могут быть полезны при объяснении процессов осаждения минералов. Если в лабораторных условиях приращение активности HCl при 341–342°C компенсируется за счет повышения растворимости галенита, то в природных повышение активности HCl приводит к взаимодействию с вмещающей средой, в результате чего активность достигает нового равновесного состояния при данной температуре. При охлаждении раствора ниже 341°C окажется, что активности HCl недостаточно для поддержания первоначального количества компонентов галенита и некоторая часть выделится в осадок. Поскольку осаждение галенита из компонентов сопровождается регенерацией HCl (согласно уравнению (8)), то этот процесс будет продолжаться, пока не станет возможным поддержание в растворенном состоянии оставшихся компонентов, т.е. до нового равновесного состояния. При температуре 341°C будут фиксироваться следы воздействия раствора на вмещающие породы, сопровождаемые осаждением части галенита, а в целом процесс метасоматоза и рудоотложения будет иметь дискретный характер.

Растворимость галенита, сфалерита и пирита в системе $MeS - NaCl - H_2O$

Представленные выше данные могут не только характеризовать процесс транспортировки и осаждения галенита по физико-химическим параметрам, но и объяснять взаимоотношения гидротермальных изменений вмещающих пород в связи с осаждением галенита; по солевому составу система упрощена. Для свинцово-цинковых место-

Рис. 11. Зависимость растворимости сфалерита, галенита и пирита от температуры в 2,08 М водном растворе NaCl

1 - PbS; 2 - ZnS; 3 - FeS₂



рождений характерна высокая концентрация хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в растворе, составляющая в среднем 18%, причем преобладающим среди них является хлорид натрия [142].

С целью изучения характера поведения сульфидных минералов в хлоридных гидротермах и оценки нижнего предела накопления металлов в растворе методом потери веса кристалла нами выполнены измерения растворимости галенита, сфалерита и пирита в 2,08 М водном растворе NaCl при температурах 242–470°C. Представленные на рис. 11 результаты характеризуют растворимость каждого отдельно взятого минерала при коэффициенте заполнения автоклавов 59–61%. Наблюдается сходство в поведении галенита и сфалерита, растворимость которых сохраняется практически постоянной при 360–470°C и составляет $3,4\text{--}3,6 \times 10^{-3}$ моль/кг.

Оценка концентраций свинца, цинка и железа атомно-адсорбционным методом и расчет растворимости минералов показывают, что результаты, полученные двумя способами, не совпадают. Различие связано с тем, что из охлажденных растворов частично выделяется твердая фаза, которая при анализе не учитывалась. Из раствора быстрее осаждаются галенит и пирит, медленнее осаждается сфалерит. Для последнего различие между результатами растворимости не превышает 30% до температуры 360°C, а при повышении температуры до 470°C оно увеличивается и превышает на порядок. Подобная закономерность прослеживается при анализе данных растворимости галенита; различие достигает 50% и более при температурах до 360°C. Вероятно, это обстоятельство не позволило В.Хенингу [247] получить воспроизводимые результаты при изучении системы PbS–NaCl–H₂O методом отбора проб и последующим анализом содержания свинца атомно-адсорбционным методом, но растворимость сфалерита была изучена.

В процессе исследования выполнялись замеры pH исходных и конечных растворов; при этом оказалось, что растворы подкисляются. Если pH исходного 2,08 М раствора NaCl составляет 7,8, то pH охлажденных растворов лежит в пределах 4,9–6,1. Естественно, эти данные не позволяют представить совокупность процессов, сопровождающих растворимость минералов, однако тенденция направленности

и характера реакций прослеживается удовлетворительно. Подкисление растворов возможно тогда, когда реакция идет по схеме



Формирование хлоридных или гидросульфидных комплексов металлов непременно сопровождалось бы подщелачиванием исходного раствора. Но поскольку растворы подкисляются, это доказывает образование гидроксокомплексов свинца, цинка и железа. Такой вывод соответствует данным И.А.Тугаринова и др. [175], И.Л.Ходаковского и А.Е.Елкина [188], которые показали, что в интервале рН от 4 до 7 определяющую роль играют гидроксокомплексы свинца и цинка.

Результаты данной части исследования отчетливо показывают, что состав комплексных соединений тяжелых металлов в первую очередь определяется режимом кислотности растворов, а не концентрацией лигандов: в разбавленных растворах HCl формируются хлоридные комплексы свинца, а в 2,08 M NaCl происходит образование гидроксокомплексов. Именно поэтому объективная оценка кислотно-щелочных свойств гидротермального рудообразующего раствора имеет решающее значение при оценке форм переноса тяжелых металлов. Представленные результаты наглядно демонстрируют возможность переноса заметных концентраций компонентов галенита и сфалерита хлоридными гидротермами при значительной термической устойчивости растворенных веществ в области температур выше 360°C. Экспериментальные данные могут быть использованы для объяснения процессов переноса и концентрации металлов в некоторых метаморфогенных месторождениях и термальных источниках.

Растворимость и комплексообразование в системе PbS—HCl—NaCl—H₂O

Растворимость галенита в 2,08 M растворе NaCl мала по сравнению с наблюдающейся в разбавленных растворах HCl во всем исследованном интервале температур. Однако это обстоятельство не дает основания утверждать, что солевые компоненты вносят мало-значный вклад в суммарную растворимость, так как растворимость минералов в смеси электролитов может превышать растворимость, определенную в каждом из них отдельно, а затем суммированную. Такой эффект наблюдался при изучении растворимости пирита при 404°C [90]. Впервые он установлен при изучении экстракционных реакций распределения с применением органических реагентов в 1958 г. и получил название синергетического эффекта [179]. Понятие "синергизм" определяет одновременное (совместное) действие двух веществ, результат которого отличается от простой суммы результатов воздействия каждого вещества в отдельности. Обычно это понятие используется в смысле положительного синергизма и может проявляться в самых разнообразных формах. Для неорганических реагентов эффект устанавливается впервые и детально исследуется на примере системы PbS—HCl—NaCl—H₂O.

Таблица 6

Растворимость и комплексообразование в системе
PbS-HCl-NaCl-H₂O

Температура, °C	Длительность, ч	Растворимость галенита, г/кг воды при исходных концентрациях HCl, моль/кг			p
		0,035	0,114	0,229	
112	210	1,35	2,34	5,22	0,94-2,30
130	166	1,17	2,78	7,21	1,70-2,30
157	95	2,25	6,05	12,82	1,70-2,16
189	120	2,89	9,56	19,07	2,00
225	92	4,22	12,31	23,70	1,88
266	70	4,32	13,24	26,14	2,04
301	94	4,65	13,61	26,72	2,00
306	20	4,51	13,87	28,08	2,14
363	47	4,86	13,96	27,54	2,00
416	72	4,81	14,04	27,90	2,00
470	50	5,02	13,98	27,58	1,99

На рис. 12 представлена зависимость растворимости галенита от температуры в 2,08 M NaCl при различных исходных концентрациях HCl. Увеличение концентрации HCl на шесть порядков (от 10⁻⁸ до 10⁻² моль/кг) при температурах 300-470°C приводит к повышению растворимости галенита от 0,72-0,82 г/кг до 4,65-4,86 г/кг, в то время как дальнейшее увеличение концентрации HCl только в семь раз повышает растворимость галенита до 27,9 г/кг растворителя. В этом интервале температур наблюдается стабильное состояние растворенного вещества и растворимость галенита практически не зависит от температуры и давления. Осаждение галенита может происходить в заметных количествах только при температуре ниже 300°C, но даже при 112°C в растворе сохраняется высокое содержание компонентов галенита - до 5,22 г/кг в 0,229 M исходном растворе HCl.

Приращение растворимости галенита обусловлено увеличением активности водородных ионов в смеси электролитов. Действительно, начиная с определенных концентраций идеальность смешения растворов в системе NaCl-HCl-H₂O и других хлоридов щелочных металлов нарушается, а коэффициенты активности существенно отличаются от вычисленных по теории Дебая-Хюккеля. Некоторые результаты в области концентраций HCl, с которыми проводились опыты по растворимости, представлены на рис. 13. При постоянной исходной концентрации HCl и переменной NaCl от 0 до 5 моль/л происходит

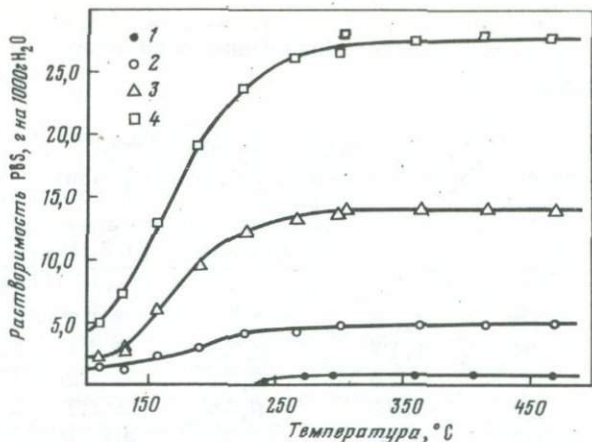


Рис. 12. Растворимость галенита при различных температурах и исходных концентрациях HCl в присутствии 2,08 M хлорида натрия 1 – 2,08 M NaCl; 2 – 2,08 M NaCl + 0,035 M HCl; 3 – 2,08 M NaCl + 0,114 M HCl; 4 – 2,08 M NaCl + 0,229 M HCl

монотонное уменьшение рН, в пределе достигающее порядка. Так, рН водного раствора 0,10 M HCl составляет 1,10, а в растворе 5,0 M NaCl он равен 0,10; соответственно коэффициент активности водородных ионов увеличивается на единицу.

Обычно предполагается, что в разбавленных растворах происходит практически полная диссоциация на ионы водорода и хлора, т.е. активность ионов приближается к единице. В то же время в растворах хлорида натрия происходит дальнейшее увеличение активности водородных ионов при увеличении концентрации (рис. 13), и это приращение не кажущееся, поскольку в результате резко увеличивается растворимость таких соединений, как галенит и пирит. Сопоставление данных (рис. 14) показывает, что синергетический эффект проявляется во всей исследованной области температур, но приращение растворимости галенита различно в различных температурных интервалах. При 340–470°C растворимость в смеси электролитов слабо отличается от растворимости в 2,08 M NaCl и 0,035 M HCl, наиболее заметным эффект становится в 0,114 и 0,229 M концентрациях HCl. В этом интервале температур на реакцию с галенитом в системе PbS–HCl–H₂O уходит 92–94% HCl и равновесная кислотность составляет 6–8%; следовательно, приращение активности HCl не может привести к значительному увеличению растворимости галенита. При более высоких значениях равновесной концентрации HCl растворимость галенита в смеси электролитов значительно отличается от простой суммы растворимостей. Так, она увеличивается при 250°C в два, при 200°C в четыре раза, а при 145°C это приращение достигает порядка. В последнем случае активность водородных ионов должна увеличиться не меньше чем на порядок, поскольку ак-

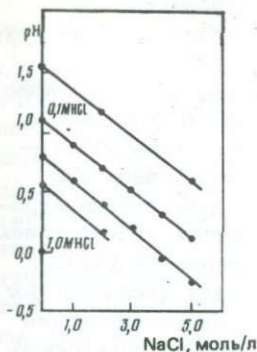


Рис. 13. Зависимость pH водных растворов HCl постоянной концентрации от изменения концентрации хлорида натрия

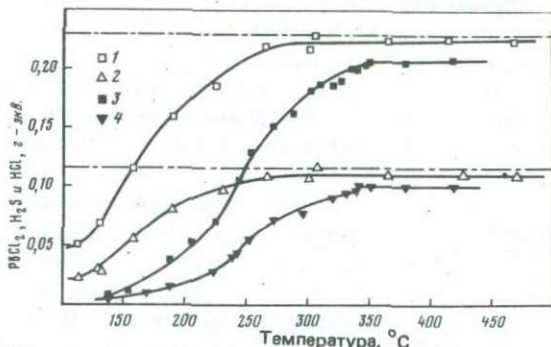


Рис. 14 Проявление синергетического эффекта при различных температурах

1-4 — растворимость галенита: 1 — в 0,114 и 2 — 0,229 M HCl в присутствии 2,08 M NaCl; 3 — в 0,110 и 4 — 0,220 M HCl

тивность сероводорода в аналогичных условиях также увеличивается [184]. Предельной величины, т.е. увеличения на порядок, активность водородных ионов достигает в 5 M растворе NaCl, а исследования проводились с 2,08 M NaCl, следовательно, увеличение активности может быть связано только с повышением температуры, т.е. повышение температуры приводит к росту активности водородных ионов так же, как и увеличение концентрации NaCl, что в свою очередь резко увеличивает растворимость минерала в смеси электролитов.

Характер изменения активности различных ионов в концентрированных растворах сильных электролитов в стандартных условиях достаточно полно изучен и детально рассмотрен в работе Г.Хелгесона [184]. Г.Хелгесон полагал, что с увеличением температуры идеальность смешения повышается и коэффициенты активности ионов становятся меньше единицы в растворах сильных электролитов с концентрацией до 3,0 M. Эта предпосылка использовалась при оценке растворимости галенита и состава комплексных соединений свинца, что привело к результатам, не согласующимся с экспериментальными. По данным Г.Хелгесона [184], растворимость галенита в системе $PbS-HCl-NaCl-H_2O$ должна проходить через максимум в области 200°C при постоянном соотношении NaCl/HCl. В действительности (см. рис. 12) растворимость галенита непрерывно увеличивается вплоть до 300°C и в дальнейшем сохраняется практически постоянной. Из этого следует, что при теоретических расчетах в сложных системах может возникать иллюзия количественного описания некоторых процессов рудообразования, однако по существу с их помощью не удается правильно определить тенденцию изменения в растворимости и характере преобразования комплексных соединений. В первую

очередь это связано с отсутствием теории, позволяющей проводить строгую оценку коэффициентов активности ионов и соединений в смеси электролитов [103].

По экспериментальным данным методом Бодлендера выполнена оценка состава комплексных соединений свинца, формирующихся в растворе. С этой целью вводилась поправка на растворимость галенита в 2,08 M NaCl, а среднее лигандное число определялось как тангенс угла наклона кривой зависимости логарифма концентрации свинца и концентрации ионов хлора, обусловленной присутствием HCl. Выше показано, что состав комплексных соединений зависит не от общего количества ионов хлора, а определяется кислотностью раствора. В интервале температур 190–470°C среднее лигандное число равно двум, что свидетельствует о формировании однородных соединений PbCl₂. По сравнению с предыдущей системой, в которой формирование таких соединений ограничивалось интервалом температур 340–420°C, наблюдается расширение области устойчивости PbCl₂ вплоть до 190°C. При более низких температурах состав соединений строго не установлен – зависимость логарифма концентрации свинца от концентрации хлора нелинейна, следовательно, для точного описания состава необходимы дополнительные данные.

По (7) вычислена равновесная концентрация HCl при различных температурах (см. рис. 14). На реакцию с галенитом при 300–470°C уходит 96–98% исходной HCl и только 2–4% оказывается достаточным для поддержания в растворенном состоянии весьма высокой концентрации компонентов галенита: PbCl₂' и H₂S.

В гидротермальном процессе кислотность растворов, аналогичная установленной экспериментально для высокотемпературных растворов, вероятно, может поддерживаться за счет реакции



Тогда решается проблема длительной транспортировки галенита в карбонатной среде. Возможно, что концентрация CO₂ в несколько молей на килограмм растворителя может быть эквивалентной: $n \cdot 10^{-3} M$ раствору HCl в присутствии 1–3 M хлорида натрия.

Некоторые геохимические следствия

По отношению к гидротермальному рудообразующему раствору исследованные системы упрощены главным образом по минеральному составу. Однако представления о механизме транспортировки компонентов и основных причинах осаждения галенита достаточно однозначны, тем более что системы подбирались по принципу реконструкции состава гидротермального раствора. Следовательно, можно сделать некоторые заключения о пределах накопления компонентов минерала в растворе, формах миграции свинца, равновесной кислотности, необходимой для поддержания компонентов в растворенном состоянии, температурном интервале кристаллизации минералов.

Температуры кристаллизации минералов, в том числе и галенита, меняются в некоторых пределах от одного месторождения к другому, но обобщенные статистические диаграммы позволяют определить интервалы наиболее частой встречаемости. По данным А.И.Тугаринова и В.Б.Наумова [174], галенит кристаллизуется в области температур 50–350°C; наиболее благоприятными температурами его осаждения являются 100–250°C, что в целом согласуется с результатами, полученными при анализе температурной зависимости растворимости галенита. Если другие факторы существенно не меняют течение процесса, то оказывается, что максимальное осаждение галенита произойдет в тех же интервалах, в которых фиксируются наиболее часто встречаемые осаждения по данным геотермометрии.

Кроме температуры, важную роль в распаде флюидной системы имеют реакции раствора с вмещающими породами. Поскольку этот фактор учтен в модели рудообразующего раствора, нет ничего удивительного, что соотношение осаждения галенита, сопровождаемое водородным метасоматозом вмещающих пород, находит объяснение с позиции представленных данных. Важно обратить внимание на малоизвестный факт, выявившийся в процессе исследования. В высокотемпературной области в равновесии с компонентами галенита находится относительно низкая концентрация HCl , в то время как потенциальная кислотность раствора, обусловленная присутствием хлорида свинца и сероводорода, велика и выше концентрации свободной HCl на порядок-полтора при температурах 270–470°C. Поведение свободной HCl рассмотрено в гипотезе опережающей волны кислотности, выдвинутой Д.С.Коржинским [66], реализация потенциальной имеет свои особенности. Если в процессе конденсации и уплотнения растворов, связанных с понижением температуры, активность кислот увеличивается [66] и становится достаточной для начала реакций взаимодействия с вмещающими породами, то основной эффект производимого преобразования пород обусловлен реализацией потенциальной кислотности. При содержании компонентов галенита порядка 10^{-1} моль/кг полное осаждение вещества из раствора приведет к образованию весьма кислых растворов, способных образовывать многочисленную метасоматическую колонку. При этом реакции могут протекать в изотермических условиях. Действительно, при любой постоянной температуре (см. рис. 14) понижение равновесной концентрации HCl будет сопровождаться осаждением галенита, в результате его кристаллизации из компонентов концентрация будет восстанавливаться вплоть до нового равновесного состояния. В процессе взаимодействия с вмещающей средой раствор будет обогащаться калием, кальцием, натрием и другими катионами в результате обмена на водородные ионы и приближаться к составу, характерному для газово-жидких включений в минералах свинцово-цинковых месторождений. Таким образом, с помощью такого механизма – реализации потенциальной кислотности – находит объяснение установленный по данным геотермометрии факт осаждения минералов и формирования зон гидротер-

мального изменения при незначительном температурном градиенте вдоль всего рудного тела.

Направленность реакций метасоматического преобразования при любой постоянной температуре определяется величиной логарифма молярных концентраций NaCl/HCl , KCl/HCl и слабо зависит от абсолютной концентрации веществ [246, 184]. Каждая граница раздела двух фаз: калиевый полевоый шпат – калиевая слюда; калиевая слюда – каолинит – характеризуется определенным соотношением, зависящим от температуры. Поэтому, вычисляя молярные соотношения NaCl/HCl , равновесные с галенитом, и сопоставляя с данными по гидролизу силикатных минералов, можно выявить фазы, с которыми раствор, содержащий граммы – десятки граммов компонентов галенита, находится в равновесии при закономерном снижении температуры. При равновесной концентрации HCl $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и $2,08 \text{ M NaCl}$ в растворе находится 27,9 г/кг компонентов галенита при температурах 300–470°C. Соотношение NaCl/HCl в данном растворе составляет 2,6 и до 460°C соответствует полю устойчивости микроклина и альбита. Ниже этой температуры это соотношение переходит в поле устойчивости калиевой слюды и находится в нем до 300°C, затем осуществляется переход в поле устойчивости каолинита. Из сопоставления данных следует, что равновесная концентрация HCl , поддерживающая в растворенном состоянии десятки граммов на литр компонентов галенита в растворенном состоянии, геологически приемлема.

Вероятно, что в природных условиях реализуется другой механизм осаднения минералов, сопровождаемый метасоматическим преобразованием вмещающих пород. Определяющее влияние на процессы рудообразования оказывают структурные превращения, происходящие в воде при понижении температуры [123]. В особых температурных точках воды происходит резкое увеличение активности водородных ионов, определяющее дискретный характер метасоматических преобразований и кристаллизации различных минералов. Приращение активности водородных ионов в моделирующих опытах компенсируется за счет растворения дополнительного количества минерала или изменения состава комплексных соединений, а в природных условиях – в результате взаимодействия с вмещающей средой. При охлаждении такого раствора ниже температуры одной из особых точек происходит кристаллизация минералов вследствие предшествующего понижения кислотности, а в целом процессы метасоматоза и рудоотложения будут иметь дискретный характер.

Следует обратить внимание на соответствие данных, полученных путем реконструкции состава гидротермального рудообразующего раствора. В процессе воздействия на гранитный расплав водного раствора хлорида натрия [249] происходит перераспределение катионов и в растворе в заметных концентрациях накапливаются цинк, марганец и свинец. Величина pH быстро охлажденных растворов, ранее находившихся в равновесии с расплавом, лежит в интервале 1,4–2,2. Такое соответствие наряду с некоторыми другими данными позволяет заключить, что в модель включены важнейшие геологичес-

кие предпосылки и с ее помощью правомочно рассмотрение общих черт, присущих процессам переноса компонентов и кристаллизации галенита. В процессе транспортировки галенита роль других комплексных соединений – гидроксокомплексных, гидросульфидных и карбонатных может увеличиваться при понижении общей кислотности системы в процессе осаждения основной массы галенита, но преобладающими являются хлоридные соединения свинца. Соотношение различных форм соединений свинца и их вклад в суммарную растворимость галенита подробно рассмотрены в работе И.А.Тугаринова [176].

Таким образом, экспериментально доказано, что растворимость галенита при 300–470°C достигает граммов – десятков граммов на килограмм растворителя и практически не зависит от температуры при постоянной исходной концентрации HCl в присутствии 2,08 M NaCl. При этом 96–98% кислоты взаимодействует с галенитом, в свободном состоянии находится только 2–4% исходной HCl. Перенос свинца осуществляется в виде хлорида, устойчивого при стехиометрической концентрации сероводорода. Эти данные подтверждают предположение К.Н.Феннера о форме транспортировки металла от магматического расплава к месту осаждения минерала.

Совместное действие двух веществ (NaCl и HCl) на растворимость галенита отличается от воздействия простой суммы каждого вещества в отдельности при любых температурах, т.е. наблюдается синергетический эффект. В этом заключена одна из важнейших причин наблюдаемого различия между расчетными данными Г.Хелгесона и представленными результатами по изучению системы PbS–HCl–NaCl–H₂O.

Данные экспериментальных исследований в системе PbS–HCl–NaCl–H₂O и данные геологических наблюдений на рудных месторождениях существенно не противоречивы. Эту систему можно рассматривать в качестве упрощенной модели рудообразующего раствора.

Глава 4

РАСТВОРИМОСТЬ СФАЛЕРИТА И ПИРИТА; ПРОБЛЕМА СОВМЕСТНОГО ПЕРЕНОСА МЕТАЛЛОВ

На пути моделирования состава гидротермального рудообразующего раствора, какими бы методами оно ни осуществлялось – экспериментальными или теоретическими, возникает труднопреодолимая проблема – проблема совместного переноса двух или нескольких металлов. Обычно анализируется поведение одного из минералов, затем осуществляется рассмотрение особенностей поведения другого, отдельно взятого, в присутствии растворов различного состава [6, 43, 52, 88, 99]. При этом минералы подбираются таким образом, чтобы в их составе был только один металл. Это связано не с трудностью подбора необходимого материала для исследований, а обусловлено обычно наблюдающейся инконгруэнтностью растворения

вещества. В зависимости от воздействующей среды в раствор переходит один из металлов в резко преобладающих количествах. При исследовании совместной растворимости возникает проблема переноса компонентов одного из минералов. Естественно, возникает вопрос: каковы условия формирования данного минерала в природной обстановке, если реакция его с растворами различного состава протекает с преимущественным накоплением одного металла или минерала.

Природный сфалерит обычно содержит в своем составе железо, поэтому изучение растворимости сфалерита позволяет заметить переход от закономерностей поведения простых сульфидов — пирита и галенита к сложным, содержащим два или более металла. Этой проблеме уделяется еще недостаточное внимание, хотя сложные сульфиды широко распространены в составе рудных тел. Сфалерит относится к наиболее исследованным минералам с позиции как оценки растворимости в растворах, так и особенностей его состава. Последнее связано с попытками использовать природный сфалерит в качестве геотермометра, поскольку в некоторых работах была обнаружена зависимость между содержанием железа в составе сфалерита и температурой. В дальнейшем эта закономерность была признана ошибочной [161]. Б.Н. Мелентьев и др. [99], Г.Л. Барнс Г.К. Чаманский [6], Р.П. Рафальский [139] обобщили работы по растворимости сфалерита и сделали ряд выводов о формах переноса цинка и условиях осаждения сфалерита из гидротермальных растворов.

Систематическое изучение растворимости сфалерита в воде и в водном растворе хлорида натрия выполнено В. Хеннигом [247] при температурах 100–400°C. Согласно этим данным, растворимость сфалерита проходит через максимум при 320°C, положение которого смещается в сторону высоких температур при увеличении концентрации хлорида натрия до 360°C в 2 M NaCl. При этой температуре и 2 M NaCl растворимость сфалерита составляет 100 мг/кг растворителя. Установлено также, что не существует различий в растворимости сфалерита, содержащего различное количество железа.

Растворимость и комплексообразование в системе $ZnS - FeS_2 - HCl - NaCl - H_2O$

В качестве исходного материала для опытов по растворимости использовались сколы кристаллов природного сфалерита, имеющие одинаковую окраску. На основании анализа было установлено, что содержание FeS в исходном материале составляет 9,5 вес.% и отклонение от этой величины не превышает ± 1 вес.%. Включений других минералов в зернах сфалерита не было обнаружено. Предварительными опытами было установлено, что охлаждение растворов, ранее находившихся в равновесии со сфалеритом, сопровождается выделением белого осадка ZnS; количество выделившегося веществ-

Таблица 7

Растворимость и комплексобразование в системе



Температура, °С	Длительность, ч	Растворимость $ZnS + FeS + FeS_2$, в г/кг воды при исходной концентрации HCl , моль/кг			n
		0,035	0,114	0,229	
104	264	1,05(0,203) *	2,66(0,246)	4,70(0,392)	1,75
141	168	1,41(0,126)	3,88(0,33)	7,69(0,81)	1,82
165	166	1,45(0,018)	4,44(0,029)	8,91(0,55)	1,88
185	120	1,46(0,088)	4,99(0,426)	9,69(1,05)	1,90
220	190	1,73(0,072)	5,21(0,172)	10,39(0,221)	1,90
242	160	1,80(-)	5,42(0,015)	10,62(0,018)	2,00
274	142	1,80(0,012)	5,49(0,016)	10,83(0,016)	2,05
299	95	2,00(0,072)	5,50(0,211)	11,14(0,353)	2,00
305	44	1,97(0,088)	5,70(0,180)	-	2,0
314	165	1,68(0,12)	5,45(0,26)	10,68(0,517)	2,04
324	168	1,34(0,163)	5,45(0,467)	10,58(1,03)	2,0-2,5
331	94	1,89(0,16)	5,54(0,16)	11,09(0,23)	2,11
342	94	1,92(0,118)	5,59(0,182)	11,14(0,197)	2,11
349	95	1,78(0,168)	5,73(0,180)	11,07(-)	2,11
362	71	1,96(0,143)	5,76(0,35)	11,39(0,767)	2,08
395	73	2,04(0,54)	5,87(0,70)	11,45(1,35)	2,10
415	142	2,00(0,52)	5,60(0,57)	11,10(1,15)	2,3
426	141	2,21(0,83)	5,88(0,85)	11,87(1,52)	2,6
428	70	2,02(0,234)	5,89(0,516)	11,51(0,767)	2,01
441	142	2,27(1,26)	5,78(1,30)	11,43(2,25)	2,55
462	70	2,15(0,23)	5,88(0,52)	11,46(0,77)	1,97
470	138	4,48(2,68)	6,31(2,32)	11,52(2,50)	2,15

* В скобках приведены данные по растворимости FeS до $395^\circ C$, а также при 428 и $462^\circ C$, где не было избыточной фазы FeS_2 , выше $395^\circ C$ дана растворимость $FeS + FeS_2$.

ва из раствора тем больше, чем выше температура достижения равновесия. Соединения железа в кислых растворах устойчивы к охлаждению, для них характерна полная метастабильная устойчивость, что позволило определить его концентрацию в растворе количественно. Определения выполнены с использованием атомно-адсорбционного метода, а результаты пересчитаны на растворимость FeS . Предпринята также попытка оценить степень осаждения ZnS из раствора при охлаждении. Для этого осадок отделялся фильтрованием и в растворе определялась концентрация цинка атомно-адсорбционным методом, результаты пересчитывались на растворимость ZnS и сопоставлялись с данными, полученными методом потери веса.

Первоначально изучалась общая тенденция изменения растворимости железистого сфалерита при $104-462^\circ C$ с шагом в $50-100^\circ C$, затем в некоторых температурных интервалах экспериментальные точки последовательно сгущались с целью выявления какой-либо особенности в поведении вещества, например в области $324^\circ C$, где обнаружен минимум растворимости. Оказалось, что существуют от-

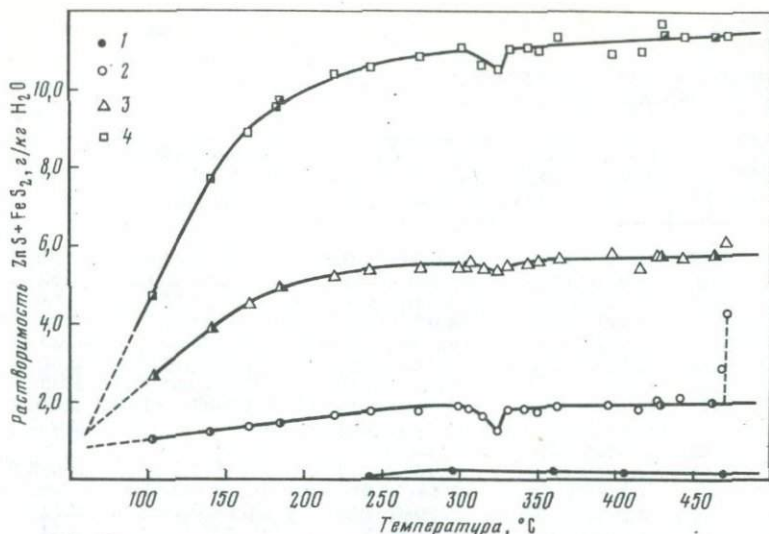


Рис. 15. Растворимость сфалерита, сфалерита и пирита при различных температурах и исходных концентрациях HCl в присутствии 2,08 м NaCl

1 – 2,08 М NaCl; 2 – 2,08 М NaCl + 0,035 М HCl; 3 – 2,08 М NaCl + 0,114 М HCl; 4 – 2,08 М NaCl + 0,229 М HCl

резки температур, в которых вместе со сфалеритом после опыта присутствовали новообразованные кристаллы пирита. Наиболее интенсивная пиритизация наблюдалась в интервале 242–362°C, а при температурах 141, 185, 428–462°C образования пирита не наблюдалось, т.е. были обнаружены температуры и температурные интервалы, в которых раствор не был насыщен относительно железистой составляющей. В дальнейшем были поставлены опыты, где пирит вводился в качестве дополнительной избыточной фазы.

Проведено изучение растворимости природного железистого сфалерита, сфалерита и пирита в интервале температур 104–470°C при исходных концентрациях HCl 0,035, 0,114 и 0,229 М в присутствии 2,08 М NaCl, а также в растворе 2,08 М NaCl при исходном pH 7,8. Характер кумулятивных кривых растворимости в зависимости от температуры представлен на рис. 15, на котором наполовину залитыми квадратами, треугольниками и кружками показаны опыты, в которых пирит не образовывался на исходном сфалерите и не вводился в качестве дополнительной фазы. С повышением температуры происходит увеличение растворимости сфалерита вплоть до 300°C, затем при 324°C на всех трех кривых, отвечающих различным исходным концентрациям HCl, фиксируется минимум (см. рис. 15). В интервале температур 330–470°C растворимость слабо увеличивается от 11,1 до 11,5 г/кг в 0,229 М растворе HCl.

Слабое увеличение растворимости при повышении температуры также характерно для растворов с другими исходными концентрациями HCl.

При температурах 467–470°C в 0,035 M HCl наблюдается аномальное увеличение растворимости, менее заметное при других исходных концентрациях HCl. Эта температурная область известна по аномальным результатам, полученным при исследовании других систем. В ней наблюдалось резкое увеличение растворимости пирита в 2,08 M NaCl, понижалась растворимость антимонита [56].

Выше отмечалось, что соединения железа обладают полной метастабильной устойчивостью, что позволяет определять концентрацию железа в охлажденных растворах. Однако из растворов, находящихся в равновесии с пиритом и сфалеритом при температурах 395–470°C, при охлаждении происходило частичное выделение сульфида железа. Поэтому для оценки раздельной растворимости минералов в этом температурном интервале нами применен другой прием. Растворимость пирита контролировалась по потере веса кристалла и к этим величинам прибавлялось количество FeS, обнаруженное при изучении растворимости железистого сфалерита в этом же интервале температур. По результатам атомно-адсорбционного анализа на железо в растворе и при последующем пересчете на растворимость FeS в интервале 104–380°C и по результатам комбинированного определения в интервале 395–470°C построена зависимость растворимости пирротина и пирита от температуры при различных исходных концентрациях HCl (рис. 16). Характер зависимости оказался немонотонным: после максимумов при 141 и 185°C происходит резкое снижение содержания компонентов пирротина в растворе и фиксируется минимум в интервале температур 242–274°C, где обнаруживается наиболее сильная пиритизация. Затем растворимость снова повышается и достигает максимума при 324°C, хотя на кумулятивных кривых (см. рис. 15) при этой температуре наблюдается минимум растворимости. Следующий максимум растворимости обнаруживается при температуре 395°C, а выше 415°C растворимость непрерывно увеличивается. До 395°C в раствор переходит преимущественно цинковая составляющая сфалерита, а на исходном материале фиксируются мелкие кристаллы пирита. Такой результат не противоречит данным по исследованию фазовых отношений в системе ZnS–FeS–S–H₂O, обобщенных С.Д. Скоттом [161]. Из диаграммы следует, что образование пирита должно происходить во всей исследованной области температур, если в качестве исходного материала применяется сфалерит с содержанием FeS ниже 22 мол.%. При введении в исследуемую систему избыточного пирита его вес после опытов увеличивается вплоть до температуры 395°C; выше 395°C наступает инверсия – пирит не образуется при растворении железистого сфалерита и начинает растворяться, если он присутствует в виде дополнительной фазы и тем сильнее, чем выше температура. Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением доли компонентов пирита и уменьшением доли компонентов сфалерита, однако сумма растворимости двух мине-

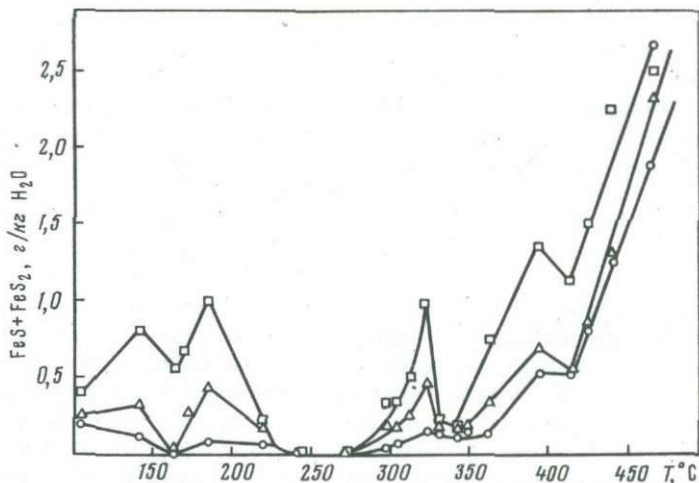


Рис. 16. Концентрация компонентов пирротина и пирита в растворе при различных температурах и исходных концентрациях HCl
Условные обозначения те же, что и на рис. 15

ралов достаточно точно отвечает растворимости одного сфалерита. То есть выполняется правило: суммарная молярная растворимость двух или более веществ равна растворимости наиболее растворимого соединения.

С одной стороны очевидно, что независимо от состава исходного сфалерита содержание компонентов в растворе останется неизменным при подходе к равновесию со стороны низких температур, так как избыточное количество железа связывается в виде пирита. С другой стороны, в соответствии с правилом совместной растворимости минералов кумулятивные кривые одновременно отражают и растворимость наиболее растворимого соединения — сфалерита, не содержащего железа. Следовательно, представленные данные характеризуют по растворимости широкий диапазон составов сфалерита, по крайней мере с позиции равновесного раствора.

Зависимость растворимости ZnS при различных температурах, представленная на рис. 17, получена как разность между кумулятивными кривыми и содержанием в растворе пирротиновой и пиритовой составляющих. Поскольку компоненты сфалерита доминируют в растворе, характер зависимости растворимости ZnS практически аналогичен характеру кумулятивной растворимости сфалерита и пирита в интервале 104–362°C. И только выше 362°C отмечаются особенности в растворимости, требующие специального пояснения. Если пирит в виде дополнительной фазы отсутствует, то растворимость сфалерита сохраняется неизменной в интервале температур 331–462°C и при различных исходных концентрациях HCl. Но при введении избыточного пирита при температурах выше 395°K его раст-

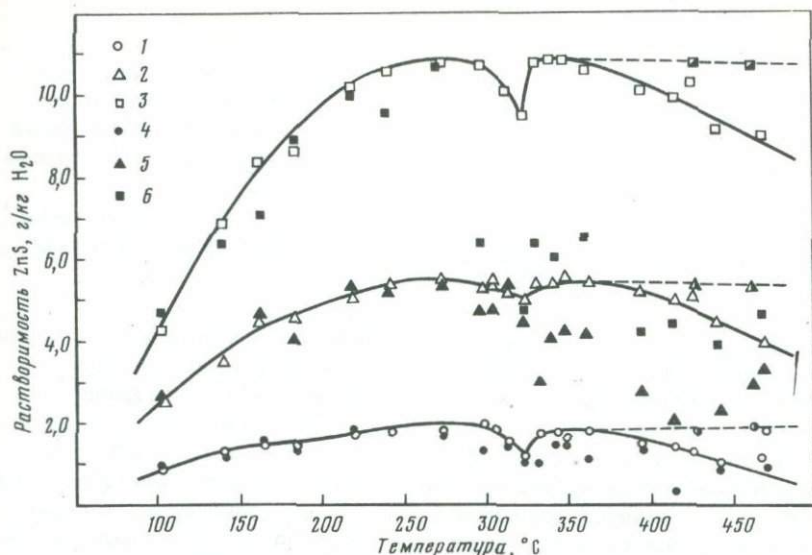


Рис. 17. Концентрация компонентов сфалерита при различных температурах и исходных концентрациях HCl в присутствии $2,08 \text{ M NaCl}$
 1–3 – исходные концентрации HCl : $0,035$, $0,114$, $0,229 \text{ M}$; оценка выполнена при разделении составляющих в кумулятивные кривые;
 4–6 – оценка выполнена по данным атомно-адсорбционного анализа на цинк

воримость увеличивается, а растворимость сфалерита уменьшается, т.е. компоненты пирита вытесняют компоненты сфалерита из раствора при $395\text{--}470^\circ\text{C}$, в то время как в низкотемпературной области наблюдается обратное взаимоотношение.

На рис. 17 представлены также данные, полученные атомно-адсорбционным методом на цинк. При температуре $104\text{--}274^\circ\text{C}$ наблюдается хорошее соответствие между результатами, полученными различными способами. Некоторое рассеяние точек в этой области может быть связано с погрешностью многократного разбавления исходных растворов с целью достижения уровня концентрации цинка, удобного для анализа. Начиная с температуры 299°C , различие между результатами резко увеличивается, особенно в растворах с $0,229 \text{ M}$ исходной концентрацией HCl . Различие составляет до 50% и более от равновесной концентрации. Эти данные показывают, что степень осаждения сфалерита из растворов связана не столько с уровнем первичной концентрации сфалерита в растворе, сколько с температурой, при которой достигалось равновесие: чем выше температура достижения равновесия, тем большая доля сфалерита выпадает в осадок.

По данным измерения растворимости сфалерита в растворах с различными исходными концентрациями HCl выполнена оценка сред-

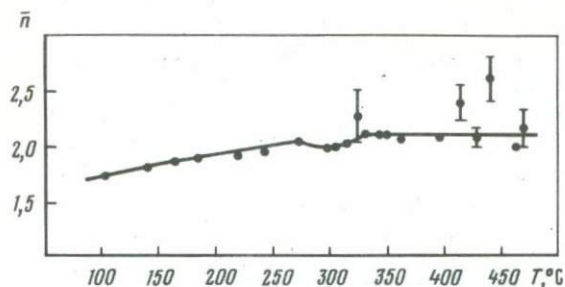


Рис. 18. Среднее координационное число ионов хлора, приходящихся на ион цинка при различных температурах

Оценка выполнена методом Бодлендера

него числа ионов хлора, приходящихся на один ион металла, (\bar{n}) методом Бодлендера [199]. Эта величина оказалась равной двум в интервале температур 470–200°C; ниже 200°C \bar{n} монотонно понижается и составляет 1,75 при 104°C (рис. 18). То есть цинк находится в растворе в виде $ZnCl_2$ — хорошо растворимой соли. При повышении температуры и уменьшении диэлектрической постоянной воды усиливается ассоциация данного соединения, но с явлением ассоциации вряд ли может быть связана столь высокая растворимость сфалерита. Относительно низкая растворимость сфалерита в растворах хлорида натрия свидетельствует о слабой роли вклада хлоридного комплексобразования в данный процесс, хотя растворимость существенно увеличивается по сравнению с растворимостью в чистой воде. Ведущей причиной накопления столь высоких концентраций компонентов сфалерита (до 11,5 г/кг H_2O) является равновесная концентрация HCl в растворе, снижающая активность сероводородной кислоты. Расчеты показывают, что при 300–470°C для поддержания в растворенном состоянии до 11,1–11,5 г/кг сфалерита достаточна равновесная концентрация порядка $n \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Следует отметить, что использованный метод оценки позволяет определить число ионов хлора, приходящихся на один ион металла в стехиометрической смеси ионов, но не дает ответа на вопрос о реальной форме соединений в растворе. Остается неизвестным, является ли данное соединение комплексным, ионным ассоциатом или диссоциировано на ионы. Для суждения об этом необходимы дополнительные данные.

Нами изучена растворимость сфалерита в 2,08 M растворе хлорида натрия при температурах 242–470°C. Применяемая методика не позволяет провести оценку при более низких температурах, но в этом и нет необходимости, поскольку растворимость сфалерита в воде и в водных растворах хлорида натрия различной концентрации была уже исследована В. Хеннигом [247] методом отбора проб с последующим анализом цинка. Сопоставление данных показывает, что тенденция понижения растворимости сфалерита при температурах ниже 360°C оказывается сходной, однако абсолютные значения растворимости разнятся в три с половиной раза. Если при 360°C в 2 M $NaCl$ растворимость сфалерита, по данным В. Хеннига, составляет $1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, то по нашим определениям она

равна $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Расхождение с данными В. Хеннига, вероятно, обусловлено особенностями применяемых методик и тем, что удаление кислорода из раствора осуществлялось пропусканием сероводорода через раствор, следовательно, задавалось избыточное по отношению к стехиометрическому в сфалерите количество сероводорода. Возможна и другая причина: компоненты сфалерита в растворе хлорида натрия обладают ограниченной метастабильной устойчивостью и при охлаждении частично осаждаются. После отделения осадка нами выполнялось определение концентрации цинка и железа в охлажденных растворах. Оказалось, что результаты, полученные методом потери веса, отличаются от полученных при атомно-адсорбционном анализе на 10% до температуры 300°C , на 30% до -360°C , в интервале $406-470^{\circ}\text{C}$ различие достигает порядка и более, т.е. степень осаждения вещества увеличивается при охлаждении растворов, находившихся в равновесии с минералом при более высоких температурах.

Можно предположить, что оценка растворимости методом отбора проб из автоклава при условии ограниченной метастабильной устойчивости компонентов приведет к заниженным результатам, особенно при температурах выше 300°C . Следовательно, обнаруженный В. Хеннигом максимум растворимости сфалерита при $320-360^{\circ}\text{C}$ может не подтвердиться. Галенит обладает еще меньшей метастабильной устойчивостью, чем сфалерит, и различие в результатах, полученных двумя методами, более заметно. Вероятно, это обстоятельство не позволило В. Хеннигу получить воспроизводимые результаты при изучении растворимости галенита, хотя попытка предпринималась в тех же условиях, что и для сфалерита.

Факторы концентрации и причины осаждения сфалерита

Влияние температуры и концентрации HCl на характер растворимости сфалерита исследовалось направленно, поэтому возможна некоторая оценка поведения сфалерита в зависимости от изменения этих двух факторов. Вследствие значительной метастабильной устойчивости компонентов сфалерита понижение температуры не может быть важнейшим фактором его осаждения, хотя экспериментально установлена отчетливая связь между растворимостью и температурой: растворимость закономерно понижается при уменьшении температуры (см. рис. 15). Понижение температуры является необходимым, но недостаточным условием осаждения. Только одновременное уменьшение концентрации HCl может приводить к осаждению сфалерита и уменьшению его концентрации в растворе на порядок и более. Поглощение водородных ионов из раствора при реакциях обмена с вмещающими породами может вызвать осаждение сфалерита при любой постоянной или понижающейся температуре.

Среди других заметных причин осаждения сфалерита может выступать избыточная по отношению к стехиометрической концентрация сероводорода. Исследования, выполненные Б.Н. Мелентьевым и

др. [99], показывают, что при прочих равных условиях в среде, насыщенной сероводородом при 25°C, растворимость сфалерита ниже на два порядка, чем растворимость, определенная нами при стехиометрическом соотношении компонентов. По крайней мере, такое соотношение прослеживается в интервале 100–180°C, где существуют соответствующие экспериментальные данные.

Если влияние температуры, равновесной концентрации HCl, избыточной по отношению к стехиометрической концентрации сероводорода, можно оценить однозначно и в дальнейшем найти строгие количественные соотношения, то влияние других факторов практически не исследовано. Характер осаждения сфалерита должен также определяться влиянием валовой концентрации железа в растворе, железо в природных системах всегда должно быть в избытке. В то же время представить модель такого состояния при подходе к равновесию со стороны низких температур оказалось невозможным, так как часть железа, присутствующего в исходном сфалерите, связывается в виде пирита. В этом заключена сложность воссоздания состава многокомпонентного раствора независимо от того, какие системы с двумя или более минералами мы исследуем. В данном случае обращается внимание на то, что подход к равновесию со стороны низких температур в некоторых простых и сложных системах приводит к различным результатам.

Систематическое исследование растворимости в ассоциации пирит-халькопирит-борнит в хлоридных и бисульфидных растворах показало, что существует аналогичная проблема. В бисульфидных растворах преимущественно накапливается медь, в хлоридных растворах железо резко доминирует над медью, т.е. преимущественно растворяется один из минералов или растворение сопровождается разложением халькопирита [220]. При перекристаллизации халькопирита в условиях температурного градиента показано [210, 211], что переотложение большей частью сопровождается разложением на составляющие, и только в растворах хлоридов натрия и аммония в зоне роста получен халькопирит.

Если при изучении растворимости минерала, содержащего два металла, возникает проблема обратимости реакции (например, сфалерита в кислых и нейтральных растворах хлорида натрия, а также хлористого аммония [133]), то при исследовании совместной растворимости двух или более минералов возникает проблема транспортировки одного из них. Так, при изучении совместной растворимости антимонита и киновари в растворах сульфида натрия различной концентрации было установлено, что отношение двух минералов в растворе составляет 25:1 в интервале 150–250°C [258]. Авторы пришли к выводу, что такие растворы, насыщенные антимонитом, не могли транспортировать киноварь в количествах, достаточных для образования сурьмяно-ртутных месторождений. Аналогичный вывод можно сделать и в отношении возможности переноса пирита в растворах, насыщенных сфалеритом, если ориентироваться на данные, полученные при температурах ниже 400°C. То есть сход-

ные выводы получаются при исследовании растворимости различных минералов в различных средах: антимонит и киноварь исследовались в щелочной сульфидной среде, пирит и сфалерит — в кислой среде; такой же результат получается при изучении растворимости железистого сфалерита в растворе хлорида натрия. Таким образом, с проблемой совместного переноса двух и более металлов мы сталкиваемся, моделируя этот процесс с применением различных растворителей; эта же проблема должна возникать при попытках теоретической реконструкции состава растворов, содержащих более одного металла.

Состав многокомпонентного рудообразующего раствора не поддается реконструкции при подходе к равновесию с несколькими минералами со стороны низких температур, раствор будет обогащаться более растворимым минералом при незначительном переходе в раствор менее растворимых в данной среде минералов.

Следовательно, процесс рудоотложения, протекающий при закономерном снижении температуры и характеризующийся определенной последовательностью кристаллизации минералов, является необратимым, не поддающимся воссозданию, если предпринимается попытка достижения равновесия со всеми минералами.

Однако проблема совместного переноса нескольких минералов может быть решена, если исследовать равновесия при температурах выше 400°C . Обнаруженная инверсия в растворимости, когда компоненты пирита начинают переходить в раствор при одновременном понижении концентрации компонентов сфалерита, свидетельствует о возможности накопления и переноса высоких концентраций этих минералов. Исследование равновесий в сложных системах при температурах, превышающих температуры осаждения данных минералов в гидротермальных условиях, является ключевым в понимании условий формирования состава рудообразующего раствора.

Обращает внимание немонотонный характер зависимости растворимости FeS и FeS_2 от температуры, повторяющейся при различных исходных концентрациях HCl . Наблюдаемое явление представляет собой новый эффект — эффект попеременного вытеснения металлов из раствора. Максимумы растворимости приходятся на температуры 395 , 324 , 185 и 141°C . Если учесть, что исследование проводилось в присутствии $2,08\text{ M}$ раствора NaCl , в котором граничные эффекты в особых температурных точках воды смешаются в сторону низких температур, то оказывается, что три из четырех температур проявления максимумов при введении поправки в 14 – 16°C точно соответствуют положению особых точек в чистой воде при температурах 410 , 340 и 165°C соответственно [123, 124]. Проявление максимума при 185°C также связано со структурными переходами в воде, но эта температурная точка с поправкой в 15°C будет обсуждаться в дальнейшем.

Поскольку эффект попеременного вытеснения металлов связан со структурными превращениями растворителя в особых температурных точках, т.е. относится к классу граничных эффектов, следует

предположить, что этот эффект будет проявляться и при исследовании совместной растворимости других минералов, и это явление может оказаться весьма важным для понимания особенностей осаждения минералов вследствие внутренних перестроек, происходящих в воде по мере понижения температуры. В исходном гидротермальном рудообразующем растворе, из которого в последующем происходит образование сульфидных месторождений, всегда должен наблюдаться избыток соединений железа по отношению к содержанию цинка и свинца. Тогда преобразования, подобные обнаруженным в эксперименте, должны проявляться в большем масштабе и могут стать одним из важных факторов осаждения сульфидов из раствора. По мере осаждения пирита и выравнивания концентраций компонентов пирита и сфалерита и при последовательном снижении температуры должен происходить процесс попеременного вытеснения одного металла другим. Существующий изначально избыток соединений железа над цинком должен способствовать образованию сфалерита со значительными концентрациями железа.

Таким образом, при изучении совместной растворимости сфалерита и пирита установлено, что компоненты сфалерита преимущественно переходят в раствор при незначительной концентрации в нем компонентов пирита. Однако при температуре выше 400°C происходит инверсия и содержание компонентов пирита в растворе постоянно увеличивается, в то время как содержание компонентов сфалерита уменьшается.

Содержание компонентов менее растворимого минерала в растворе при температурах до 400°C меняется немонотонно. Этот выявленный эффект попеременного вытеснения металлов может оказаться важным в познании закономерностей эволюции гидротермального рудообразующего раствора. Однако для его обоснования и определения действительной роли в рудоотложении необходимы дальнейшие систематические исследования растворимости двух и более минералов.

Глава 5 ПЕРЕНОС КОМПОНЕНТОВ КАЛЬЦИТА И АНГИДРИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ

Детальное изучение особенностей переноса и условий осаждения кальцита и ангидрита при повышенных температурах и давлениях связано с важной ролью, которую эти минералы играют в эволюции гидротермальных рудообразующих систем. На примере исследования растворимости этих минералов и последующих попыток применения результатов к объяснению процессов минералообразования наиболее наглядно прослеживается недостаточность существующих подходов к созданию модели рудообразующего раствора. Компоненты этих ми-

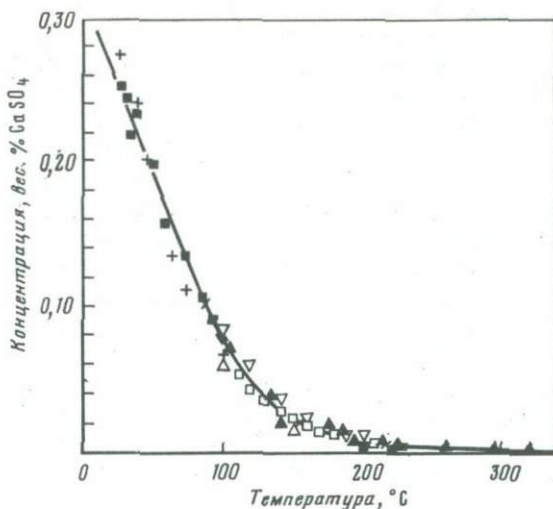


Рис. 19. Растворимость ангидрита по данным различных исследователей при давлении 0,101 МПа до 100°C и вдоль нижней трехфазовой границы при температуре выше 100°C [216]

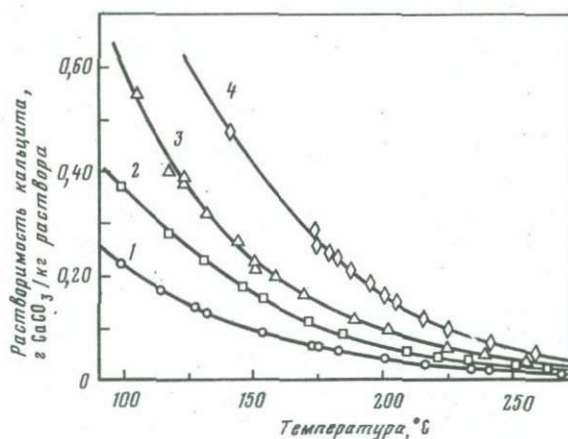


Рис. 20. Растворимость кальцита в воде при температурах до 300°C и различных парциальных давлениях двуокиси углерода [228]
1 - 0,101; 2 - 0,405; 3 - 1,216; 4 - 6,281 МПа

нералов CaCl_2 , HCO_3^- и SO_4^{2-} оказываются очень распространенными соединениями в составе гидротермальных растворов по данным анализа водных вытяжек, а также современных термальных источников. Кальций иногда преобладает над натрием и калием, а гидрокарбонаты и сульфаты над ионами хлора при общей солености раствора, достигающей 20–40 вес.%. В то же время способ осаждения

кальцита и ангидрита по данным экспериментальных исследований составляет значительную проблему. Оказалось, что в воде и водном растворе хлорида натрия растворимость этих минералов понижается по мере повышения температуры (рис. 19, 20) и такой характер зависимости растворимости в воде сохраняется по меньшей мере до 600°C [191, 228]. В растворах хлорида натрия после минимума растворимости при 350°C растворимость кальцита повышается при дальнейшем повышении температуры до 600°C [87]. Подробный анализ закономерностей поведения кальцита в воде и водных растворах солей при различном парциальном давлении углекислоты, выполненный С.Д. Малининым [86] и Г.Д. Холландом [191], свидетельствует, что механизм его осаждения из гидротермальных растворов с позиции существующих экспериментальных данных остается недостаточно ясным. Наблюдаемая ассоциация кальцита с кварцем и некоторыми сульфидами, выделяющимися из раствора при последовательном снижении температуры, не находит объяснения, так как кальцит при снижении температуры должен растворяться, а не осаждаться.

Основываясь на составе компонентов во включениях в кальците и в некоторых сопутствующих минералах, можно предположить, что к месту осаждения кальцит переносится в виде CaCl_2 и CO_2 - компонентов, довольно широко распространенных в составе гидротермальных растворов. Такой предполагаемый механизм транспортировки кальцита можно проверить при исследовании равновесий в системе $\text{CaCO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$.

Растворимость кальцита

Растворимость кальцита изучена в 0,10–0,010 M растворах HCl в интервале температур 160–452°C. Результаты опытов представлены в табл. 8. В качестве исходного материала использовались кристаллы исландского шпата из месторождения Хайдаркан с количеством примесей не более 0,2%. Установлено, что в интервале 160–362°C растворимость кальцита при любой постоянной исходной концентрации HCl практически не меняется, а в интервале выше 362°C наблюдается небольшое увеличение растворимости кальцита. При любой постоянной температуре растворимость кальцита увеличивается прямо пропорционально увеличению исходной концентрации HCl; при этом на реакцию с кальцитом расходуется вся исходная кислота. Дальнейшее увеличение исходной концентрации HCl не приводит к нарушению данной закономерности, и в раствор переходят компоненты кальцита.

Охлажденные после опытов растворы прозрачны и бесцветны, осаждения кальцита не происходит, pH этих растворов, измеренное при 20°C, составляет небольшой интервал – от 4,6 до 5,5. При удалении углекислоты, которая последовательно выделяется при охлаждении растворов, pH увеличивается до 7,8 и в дальнейшем не меняется.

Таблица 8

Растворимость в системе $\text{CaCO}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$

Температура, °С	Длительность, ч	Растворимость CaCO_3 , г/кг	pH раствора после опыта	\bar{p}
Исходная концентрация HCl 0,010 моль/кг				
160	96	0,55	5,60	1,82
255	47	0,55	5,75	1,82
259	96	0,51	4,30	1,96
302	48	0,52	5,31	1,92
331	49	0,54	5,58	1,85
345	25	0,55	5,42	1,82
362	65	0,56	-	1,78
380	4	0,63	5,65	1,58
391	24	0,78	5,62	1,28
400	49	0,85	5,50	1,17
416	70	1,10	5,55	0,91

Исходная концентрация HCl 0,034 моль/кг

160	96	1,78	5,30	1,91
202	98	1,72	5,35	1,96
255	47	1,75	5,26	1,94
259	98	1,78	5,10	1,91
286	72	1,73	4,80	1,96
301	47	1,74	4,97	1,95
302	48	1,75	4,88	1,94
331	49	1,77	4,99	1,92

Исходная концентрация HCl 0,034 моль/кг

345	25	1,79	4,96	1,90
362	65	1,78	5,11	1,91
380	4	1,86	5,13	1,82
400	49	2,03	5,20	1,67
416	70	2,16	5,27	1,57
452	46	2,48	5,15	1,37

Исходная концентрация HCl 0,100 моль/кг

160	96	5,17	4,90	1,93
202	98	5,15	4,95	1,94
255	47	5,15	4,95	1,94
259	98	5,07	3,91	1,97
301	47	5,10	4,72	1,96

Таблица 8 (окончание)

Температура, °С	Длительность, ч	Растворимость CaCO_3 , г/кг	pH раствора после опыта	п
Исходная концентрация HCl 0,100 моль/кг				
302	48	5,13	4,68	1,95
331	49	5,10	4,58	1,96
345	25	5,15	4,97	1,94
354	48	5,09	4,58	1,96
380	4	5,18	4,62	1,93
400	49	5,28	4,75	1,89
416	70	5,26	4,95	1,90
452	46	5,41	4,97	1,84

Поскольку на реакцию уходит вся исходная концентрация HCl , среднее число ионов хлора, приходящееся на один ион кальция, можно определить из уравнения (1). Результаты вычислений представлены в табл. 8 и на рис. 21. Среднее число ионов хлора, приходящееся на один ион кальция, приближается к двум в 0,10 M исходном растворе HCl во всей исследованной области температур и при всех исследованных концентрациях в интервале 160–280°C. В более высокотемпературной области наблюдается расхождение значений, соответствующих различным исходным концентрациям HCl .

Очевидно, что при температурах 280–462°C реакция взаимодействия кальция с HCl протекает ступенчато: степень вытеснения CO_3^{2-} ионами хлора увеличивается при увеличении исходной концентрации HCl и при понижении температуры.

Следует подчеркнуть, что растворимость кальцита, достигнутая в опытах, на два порядка выше растворимости кальцита в чистой воде при 300–450°C и в пятьдесят раз выше растворимости при 160°C. Растворы, содержащие высокие концентрации компонентов кальцита (CaCl_2 и CO_2), могут длительно охлаждаться без выделения кальцита. Понижение температуры не является достаточным условием осаждения кальцита, он может выделяться из растворов при одновременном понижении кислотности растворов. Понижение кислотности является важнейшей причиной, определяющей кристаллизацию кальцита как в рудных телах, так и в зонах гидротермального изменения вмещающих пород, в которых кальцит и другие карбонаты достаточно широко распространены. Такой механизм транспортировки кальцита согласуется с механизмом переноса пири-

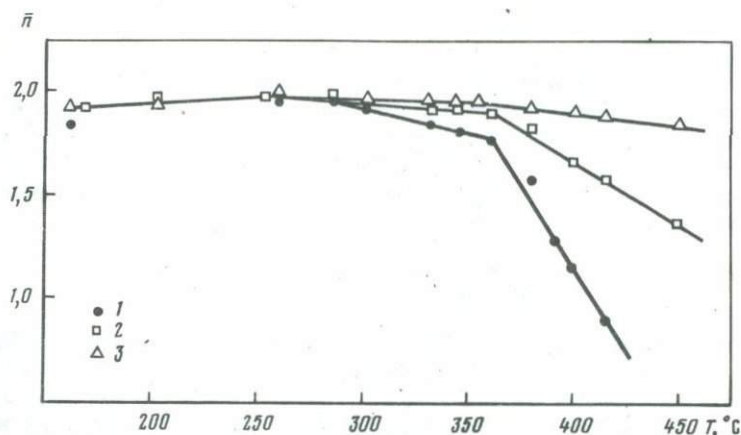


Рис. 21. Среднее координационное число ионов хлора, приходящееся на ион кальция при различных температурах
 1 - 0,010; 2 - 0,034; 3 - 0,10 (моль/кг)

та и галенита. Если для галенита характерна слабая зависимость растворимости от температуры выше 340°C, то для кальцита она прослеживается практически во всей исследованной области, что в конечном итоге может определять более позднее выделение в рудных месторождениях кальцита, чем сульфидных минералов.

Определена также растворимость кальцита в системе $\text{CaCO}_3\text{--HCl--NaCl--H}_2\text{O}$ при температурах 100–428°C и исходных концентрациях HCl 0,035, 0,114 и 0,229 M. Установлено, что вся HCl уходит на реакцию с кальцитом и в результате образуются CaCl_2 и CO_2 , которые накапливаются в растворе в стехиометрических соотношениях. Фактически уровень растворимости кальцита определяется уровнем исходной концентрации HCl и в 0,229 M растворе

Таблица 9

Растворимость кальцита

Температура, °C	Длительность, ч	Растворимость кальцита (в г/кг) при исходной концентрации HCl, моль/кг		
		0,035	0,114	0,229
100	140	2,08	5,98	11,56
138	166	1,99	5,92	11,72
174	141	1,92	5,80	11,67
200	150	1,83	5,74	11,57
428	70	2,76	6,00	11,63

НСI достигает 11,6 г/кг и незначительно изменяется с температурой (табл. 9).

Растворы, содержащие высокие концентрации компонентов кальцита, могут мигрировать на значительные расстояния при различных температурах без осаждения кальцита, для выделения кальцита из раствора необходимо подщелачивание, которое в природных условиях может достигаться при смещении растворов или в результате реакций взаимодействия растворов с вмещающими породами.

Растворимость ангидрита

В различных гидротермальных месторождениях на нижних горизонтах и в подрудных толщах формируются значительные по объему, иногда превышающие запасы рудных тел концентрации ангидрита. Зоны развития ангидритовой минерализации во всех месторождениях располагаются ниже или с небольшим перекрытием зон сульфидных руд и уходят на большую глубину, фиксируя корневые части месторождений [121]. Эти геологические факты позволяют не только сделать вывод, что в высокотемпературной области возможно нахождение серы с различной степенью окисления, но и правильно выбрать экспериментально изучаемую систему, которая сможет описать процесс переноса ангидрита в природной обстановке. Поскольку ангидрит осаждается с частичным перекрытием зон сульфидной минерализации, особенности его переноса и осаждения не должны принципиально отличаться от условий переноса и осаждения различных сульфидных минералов. Следовательно, изучение растворимости ангидрита необходимо проводить в том же модельном рудообразующем растворе, в котором обнаружено накопление высоких концентраций компонентов пирита и некоторых других сульфидов.

Ангидрит относится к числу минералов, растворимость которых исследована наиболее подробно в широком интервале температур при различных давлениях в воде и в водных растворах различных электролитов. Систематическое изучение растворимости ангидрита в воде от 100 до 275°C и давлении от 0,10 до 101 МПа было выполнено [225], а затем проведено изучение растворимости ангидрита в растворах хлорида натрия при температурах 100–450°C и давлении до 101 МПа [216]. Детальное изучение растворимости ангидрита проведено также в интервале температур 100–350°C в водном растворе азотной кислоты различной концентрации [263]. Было установлено, что при высоких температурах ангидрит растворим больше в азотно- и сернокислых растворах, чем в растворах 1–1 электролитов. При 100–350°C ангидрит лучше растворим в азотной кислоте, чем в серной, однако при 350°C кривые пересекаются. Во всех растворителях растворимость ангидрита понижается с повышением температуры, хотя абсолютные значения растворимости зависят от концентрации и типа электролита. В растворах хлорида натрия растворимость ангидрита проходит через минимум, положе-

Таблица 10

Растворимость ангидрита в системе $\text{CaSO}_4\text{-HCl-NaCl-H}_2\text{O}$

Температура, °C	Длительность, ч	Растворимость (в г/кг) при исходной концентрации HCl, моль/кг			\bar{n}
		0,035	0,114	0,229	
109	430	4,92	7,94	11,48	1,7
105	42	-	7,82	-	-
103	93	-	8,00	-	-
126	237	4,49	7,76	11,40	1,6
157	164	4,09	7,82	11,71	1,5
201	285	3,79	7,82	12,05	1,5
237	211	3,72	7,93	12,35	1,5
270	214	3,83	7,96	12,51	1,43
316	166	3,52	7,63	12,12	1,43
346	237	3,23	7,00	11,27	1,43
376	210	3,11	6,79	10,41	1,32
398	167	2,82	5,14	8,67	1,34
422	95	3,17	5,83	-	-
423	165	2,78	5,45	9,17	1,35
458	93	2,80	6,47	10,54	1,42
470	46	2,57	6,62	10,54	1,42
486	165	3,05	7,07	12,35	1,48

ние которого зависит от концентрации растворов; так, в 2M NaCl минимум находится около 400°C [216].

В опытах по растворимости использовался природный крупнокристаллический ангидрит из колчеданного месторождения Радка (Болгария), тщательно отобранный и не имеющий каких-либо включений других минералов. Предварительно исходный материал обрабатывался при высоких температурах раствором, в котором в дальнейшем проводились определения растворимости. Основным методом оценки растворимости был метод потери веса кристалла, так как было установлено, что при охлаждении растворов, ранее находившихся в равновесии с ангидритом при температурах выше 350°C, происходило выделение осадка. При охлаждении более низкотемпературных растворов осаждения ангидрита не наблюдалось. Время достижения равновесия определено на основании кинетических исследований при 103-109°C. Все последующие опыты проводились с длительностью выше необходимой для достижения равновесия. Поскольку характер зависимости ангидрита от температуры в данной системе был неизвестен, автоклавы помещались в предварительно нагретый до температуры опыта термостатный блок, затем поддерживалась заданная температура.

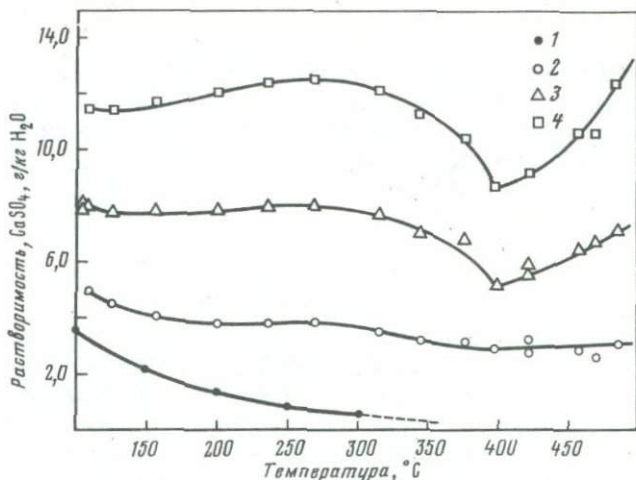


Рис. 22. Растворимость ангидрита при различных температурах
 1 - 2,00 М NaCl [216]; 2 - 2,08 М NaCl + 0,035 М HCl; 3 -
 2,08 М NaCl + 0,114 М HCl; 4 - 2,08 М NaCl + 0,229 М HCl

Экспериментальные данные представлены в табл. 10 и на рис. 22, на котором также показана растворимость ангидрита в 2,0 М NaCl по данным [216]. Растворимость ангидрита в 2,0 М NaCl понижается с повышением температуры и аналогичная зависимость прослеживается при изучении растворимости в растворе 0,035 М HCl + 2,08 М NaCl при температурах 100–200°C. При других исходных концентрациях HCl растворимость ангидрита обнаруживает только неявно выраженный минимум, а затем увеличивается вплоть до 270°C и при этой температуре проходит через максимум и начинает понижаться при дальнейшем повышении температуры вплоть до 398°C, вблизи которой обнаруживается глубокий минимум растворимости. В интервале температур 398–485°C растворимость ангидрита вновь увеличивается, причем увеличение растворимости наиболее резко проявляется в растворах с 0,114 и 0,229 М исходной концентрацией HCl.

В отличие от сульфидных минералов, для которых обнаруживается область слабой зависимости растворимости от исходной концентрации HCl, растворимость ангидрита увеличивается прямо пропорционально увеличению исходной концентрации HCl во всей изученной области температур. Из рис. 22 следует, что снижение температуры может играть некоторую роль в осаждении ангидрита только до 400°C. В интервале температур от 400 до 100°C главным фактором, приводящим к осаждению ангидрита, является нейтрализация раствора. В соответствии с таким механизмом осаждение ангидрита должно сопровождаться гидротермальными изменениями вмещающих пород, имеющими характер кислотного разложения.

Экспериментально подтверждено, что в растворе могут накапливаться граммы — десятки граммов компонентов ангидрита и кальцита, и такой раствор можно охлаждать до низких температур без существенного нарушения состава, если не происходит понижения кислотности. Понижение кислотности является главнейшим фактором осаждения кальцита и ангидрита, однако для последнего некоторую роль играет понижение температуры в интервале от 485 до 400°С.

Глава 6

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРЕ

Основность некоторых минералов по экспериментальным данным

В различное время предлагались механизмы, объясняющие зональное распределение минералов и металлов в рудных телах и эндогенных геохимических ореолах, основанные на различных данных: растворимости минералов [230, 231, 204], летучести [69], устойчивости гидросульфидных [6] и хлоридных комплексных соединений [60, 115, 122], реакционного вытеснения [22], хроматографического разделения металлов на пирите [118, 122]. Образование рудной зональности А.А. Маракушев и др. [96] связывают с термодинамической устойчивостью ионных форм переноса металлов (миграционной способностью), их валовой концентрацией в растворе, стадийным поступлением растворов, процессами регенерации вещества и метаморфизма.

Большинство из предложенных механизмов действует только в отношении сульфидных минералов и не объясняет последовательность осаждения ангидрита, барита и кальцита. Кроме того, с этих позиций не находит объяснения тесная связь рудоотложения с метасоматизмом вмещающих пород.

Экспериментально менее исследованными оказались механизмы, предложенные Д.С. Коржинским [66, 67]. Только по изучению фильтрационного эффекта [35, 36] был выполнен значительный объем работ, однако ряд подвижности металлов еще не построен.

При развитии теории кислотно-основного взаимодействия в постмагматических растворах Д.С. Коржинский [65, 66] сформулировал ряд проблем, требующих дальнейшей разработки. Важное место среди них отводится проблеме относительной основности минералов; в решении ее экспериментальными методами возможны несколько подходов в соответствии с существующими теориями кислот и оснований. Характеристикой кислотно-основной силы соединений и минералов может служить рН раствора, образовавшегося при растворении соединений или минералов в воде [32]. Тогда основность минералов анализируется в рамках теории Аррениуса, который определил кислоту как соединение, способное освобождать ионы водорода

в растворителе, подобном воде, а основание как соединение, освобождающее гидроксильные ионы. Проблема относительной основности минералов в постановке Д.С. Коржинского сформирована в рамках определения кислот и оснований по Бренстеду. Бренстед определяет основание как вещество, способное присоединять протон кислоты; в класс оснований входят вещества, содержащие как гидроксильные ионы, так и цианид-ионы, аммиак, серу и многие другие соединения [49, 42].

В.А. Жариковым [32] введено понятие условного потенциала ионизации и вычислена его величина для важнейших минералов, встречающихся в гидротермальных месторождениях. Условный потенциал ионизации представляет собой средний потенциал ионизации соединения, вычисленный с учетом предположения о диссоциации соединений или минералов на катионы той валентности, которую они имеют в соединении или минерале, и на кислотный радикал. По своему характеру полученные величины представляют сравнительную оценку кислотно-основных свойств веществ в рамках теории кислот и оснований Льюиса, хотя в расчетах не принимались во внимание различные конкурентные реакции. Льюис кислоту определил как вещество, способное акцептировать пару электронов с образованием ковалентной связи, основание — как вещество с парой электронов, которая может переходить к кислоте с образованием ковалентной связи. Катионы при образовании минералов передают электроны, а анионы их акцептируют; именно поэтому величина условного потенциала является характеристикой кислотно-основной силы минералов.

Теории кислот и оснований Аррениуса, Бренстеда и Льюиса подчеркивают конкурирующий характер кислотно-основных реакций, и применение одной из них к решению проблемы зависит от самой проблемы [49]. Поскольку об основности минералов в экспериментальном исследовании мы судим по данным оценки степени его взаимодействия с HCl в условиях равновесия при различных температурах, то определение кислотности и основности рассматривается в рамках теории Бренстеда. Основные положения этой теории сводятся к следующему: 1) при кислотно-основных реакциях имеет место конкуренция двух различных оснований за обладание протоном, 2) при реакции кислоты (донора протонов) с основанием (акцептором протонов) из кислоты получается сопряженное с ней основание, а из основания — сопряженная с ним кислота, 3) кислотно-основные реакции легко обратимы, тщательные экспериментальные исследования показали, что все кислотно-основные реакции могут идти в любом направлении.

Из теории Бренстеда также следует, что в любой системе, в которой конкурируют различные по силе основания, наиболее сильная кислота будет стремиться соединиться с наиболее сильным основанием, причем процесс будет продолжаться до тех пор, пока на долю наиболее слабой кислоты не останется наиболее слабое основание [49, 42].

В геологической литературе значительное внимание уделено определению основности окислов металлов [97]. Во многом химия серы похожа на химию кислорода, особенно это относится к свойствам серы в степени окисления -2 и -1 . Сульфиды, подобно окислам, обычно малорастворимы в воде, но вступают в кислотно-основные и окислительно-восстановительные реакции, аналогичные реакциям соединений кислорода [49]. Соединения серы ведут себя как основания, образуя ковалентные связи с положительными ионами металлов. Наиболее основные минералы будут лучше растворимы в разбавленных растворах HCl , чем менее основные при постоянстве прочих условий.

Изложенные выше результаты систематического изучения растворимости пирита, галенита, сфалерита, ангидрита и кальцита при $100-485^\circ\text{C}$, а также антимонита [56] были использованы для сравнительной оценки основности соответствующих минералов. По данным измерения или расчета равновесной концентрации HCl и среднему числу ионов хлора, приходящемуся на ион металла, определялась степень взаимодействия минерала с известной и постоянной исходной концентрацией кислоты. Такой подход позволил связать кислотно-основные свойства минералов с кислотностью равновесного с ними раствора.

Основность минералов при различных температурах. Ряд минералов по убыванию основных или кислотных свойств можно построить, используя термодинамические константы образования из исходных веществ, и таким образом дать количественную оценку кислотно-основным свойствам минералов. Однако необходимые данные в широком интервале температур все еще отсутствуют. Поэтому мы ограничились сравнительной оценкой основности по уровню равновесной концентрации HCl при различных температурах. Равновесная концентрация HCl для каждого из минералов при любой постоянной температуре соответствует отрезку, расположенному выше кривой растворимости каждого из минералов до линии, отвечающей исходной концентрации HCl (рис. 23).

По величинам равновесной концентрации HCl , необходимой для поддержания в растворе компонентов минералов, можно сделать достаточно строгое заключение о порядке возможного осаждения минералов и расположить минералы по убыванию основных или кислотных свойств. Из данных, представленных на рис. 23, следует, что основность минералов — свойство, зависящее от температуры. В результате различной зависимости происходит инверсии, когда основность одного из минералов меняется относительно основности другого. Для главных минералов сульфидных месторождений при 400°C порядок убывания основных свойств, а следовательно и возможный порядок осаждения при понижении кислотности, следующий: ангидрит — пирит — сфалерит — галенит — кальцит; при 200°C из-за инверсий в основности этот ряд выглядит уже иначе: пирит — ангидрит — галенит — сфалерит — кальцит. Если при 400°C приведенный ряд отвечает общей последовательности выделения минералов в гид-

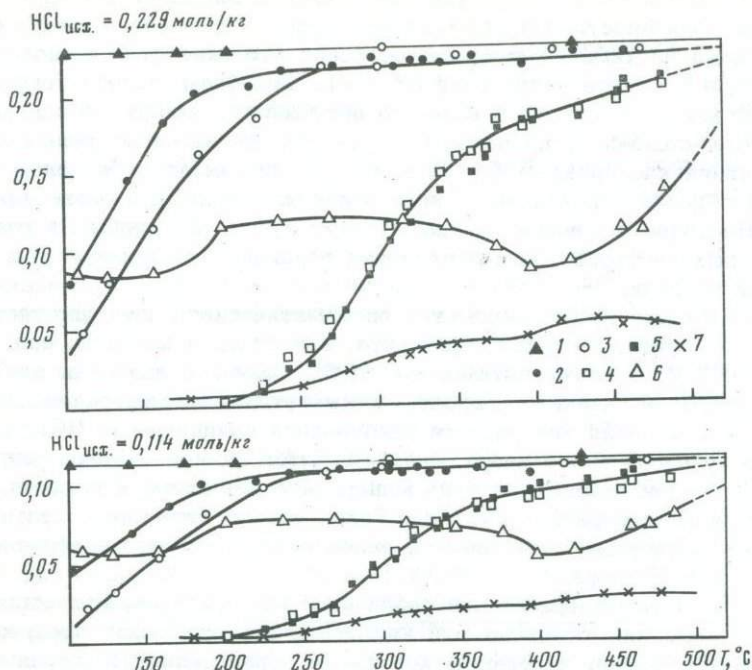


Рис. 23: Зависимость основности различных минералов от температуры

1 - $CaCO_3$; 2 - ZnS ; 3 - PbS ; 4 - FeS_2 (измерения); 5 - FeS_2 (расчет); 6 - $CaSO_4$; 7 - Sb_2S_3

ротермальных сульфидных месторождениях, то при $200^\circ C$ наблюдаются перестановки, которые хотя и подтверждают, что основность минералов - фактор значительный, но, естественно, недостаточный для полного обоснования последовательного осаждения минералов в рудных месторождениях.

В рассматриваемой группе минералов при $400^\circ C$, если начинается понижение кислотности раствора, первым должен осаждаться ангидрит, последним - кальцит. Кристаллизация кальцита может осуществляться только при существенном понижении кислотности гидротермального раствора, поэтому кальцит обычно осаждается в конце эволюции рудообразующей системы или в зонах гидротермального изменения вмещающих пород. Основность ангидрита убывает от 485 до $400^\circ C$, соответственно увеличивается равновесная концентрация HCl . При дальнейшем понижении температуры основность ангидрита возрастает и при $320-335^\circ C$ становится соизмеримой с основностью пирита; ниже этих температур ангидрит становится более основным минералом, чем пирит, и должен выделяться из раствора позже пирита. Обнаруженная инверсия в соотношении основности двух минералов способствует обоснованию порядка их

выделения из гидротермального раствора и соотношения между ангидритом и пиритом в рудных месторождениях. При более раннем осаждении ангидрита в дальнейшем может происходить совместное осаждение ангидрита и пирита. Зоны развития ангидритной минерализации во всех сульфидных месторождениях располагаются ниже или с небольшим перекрытием зон развития сульфидных руд и уходят на большую глубину [121]. Таким образом, место ангидритной минерализации в образовании рудных месторождений достаточно хорошо объясняется и с позиции сравнительной основности минералов.

Образование ангидрита из компонентов, как и образование любого другого из исследованных минералов, сопровождается регенерацией HCl , поэтому значительные массы вещества могут осаждаться только при поглощении из раствора водородных ионов в процессе взаимодействия этих растворов с вмещающей средой. В рудных месторождениях должна фиксироваться связь между образованием ангидрита и гидротермальными изменениями вмещающих пород. Действительно [121, 166], в абсолютном большинстве случаев зоны ангидритной минерализации пространственно совпадают с участками наиболее сильного изменения и кислотного выщелачивания.

Следует остановиться на соотношении основности галенита и сфалерита. Равновесная концентрация HCl для компонентов двух минералов практически не отличается в интервале $260\text{--}470^\circ\text{C}$, следовательно, при понижении равновесной концентрации HCl из раствора будут осаждаться одновременно оба минерала. При температуре ниже 250°C сфалерит становится более основным минералом, чем галенит, и должен осаждаться позднее галенита. Такие соотношения наблюдаются и описаны при изучении последовательности выделения минералов в свинцово-цинковых месторождениях [27], но не являются широко распространенными. Более позднее осаждение сфалерита возможно при низком общем содержании соединений железа в растворе, при образовании маложелезистых сфалеритов. Основность сфалерита должна возрастать по мере увеличения в нем железистой составляющей, однако провести строгую оценку этого влияния пока не представляется возможным.

Характер изменения равновесной концентрации HCl от температуры для различных минералов индивидуален, однако прослеживается и общая закономерность: чем выше температура, тем ниже равновесная концентрация HCl , необходимая для поддержания компонентов минералов в растворе. Исключение составляет антимонит, основность которого имеет слабо выраженный максимум. Для галенита и сфалерита различие в основности сглаживается при 260°C , для других рассматриваемых минералов оно должно исчезнуть в интервале $550\text{--}600^\circ\text{C}$. Представление о выравнивании основности минералов при высоких температурах проверено экспериментально на примере совместной растворимости железистого сфалерита и пирита (см. главу 4). До 395°C в раствор преимущественно переходит цинковая составляющая сфалерита, на исходном материале

после опытов появляются мелкие кристаллы пирита. При введении в систему избыточного пирита его вес после опыта увеличивается; выше 395°C наступает инверсия — пирит не образуется при растворении железистого сфалерита и начинает растворяться, если он присутствует в виде самостоятельной дополнительной фазы, и тем сильнее, чем выше температура. Содержание компонентов сфалерита в то же время понижается, хотя суммарная величина растворимости остается близкой к величинам растворимости одного сфалерита, т.е. начиная с температуры 395°C различие в основности пирита и сфалерита постепенно уменьшается, в результате появляется возможность более равноправного перехода компонентов двух минералов в раствор.

Если в низкотемпературной области при изучении совместной растворимости в раствор переходят преимущественно металлы более основных минералов, то при температурах формирования и отделения гидротермального рудообразующего раствора металлы должны экстрагироваться в количествах, прямо пропорциональных их содержанию в источнике: магматическом расплаве или твердой породе. Сближение основных свойств ряда минералов приводит к тому, что в процессе экстракции в раствор должны переходить преимущественно те соединения, общая концентрация которых выше в источнике; соответственно состав формирующегося раствора будет иметь конкретные соотношения металлов, аналогичные соотношению металлов в источнике. Если в дальнейшем не произойдет рассеяния металлов и гидротермальный раствор сформирует месторождение, то в месторождении соотношения между валовыми концентрациями металлов также должны иметь значения, характерные для источника.

Если основность большинства исследованных минералов сближается при высоких температурах, то основность антимонита проходит через максимум около 460°C . Это дает основание полагать, что механизм накопления антимонита в гидротермальных растворах в меньшей мере связан с кислотно-основными взаимодействиями, а определяется другими причинами. Как следует из рис. 23, ниже 250°C антимонит становится более основным минералом, чем пирит, но более кислотным, чем галенит, следовательно, антимонит должен осаждаться позже пирита, но раньше галенита. В рудных месторождениях известны такие соотношения [14], и это находит объяснение с позиции основности минералов. Однако в большей части осаждению антимонита предшествует осаждение сфалерита и галенита.

В результате дальнейших экспериментальных исследований было установлено, что минералы, обладающие сильно выраженными кислотными свойствами, достаточно хорошо растворимы в воде и водном растворе хлорида натрия при повышенных температурах. Следовательно, необходимо учитывать гидрофильность минералов — относительный порядок увеличения растворимости в воде. Оказалось, что растворимость антимонита и киновари, существенно различающаяся

в низкотемпературной области, сближается по мере повышения температуры, и выше 415°C киноварь даже имеет большую растворимость в воде, чем антимонит [57]. Из факта сближения значений растворимости минералов можно заключить, что экстракция компонентов этих минералов высокотемпературными гидротермальными растворами также будет осуществляться прямо пропорционально содержанию в источнике, хотя механизм концентрации металлов менее основных минералов будет иным, чем более основных. По экспериментальным данным выделяются две группы минералов, для накопления компонентов которых в растворе необходимы различные условия. Для накопления компонентов минералов первой группы необходимо подкисление гидротермального раствора, достигаемое по механизму, экспериментально обоснованному Г.Д. Холландом [249]. Концентрация компонентов минералов, обладающих сильно выраженными кислотными свойствами, достигается в воде при 400–500°C. Высокая растворимость антимонита и киновари в воде свидетельствует, что компоненты этих минералов могут извлекаться из любых пород в зоне повышенной температуры и осаждаться в зоне пониженной температуры. Соответственно для основных минералов понижение кислотности выступает в качестве главного фактора осаждения, для кислотных минералов это влияние резко убывает по мере увеличения их кислотных свойств и важное значение приобретает понижение температуры раствора.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных. Количественная оценка кислотно-основных свойств многих соединений и минералов выполнена В.А. Жариковым [32] в рамках теории Льюиса, более общей по отношению к теории кислот и оснований Бренстеда. Поэтому полученные оценки представляются более универсальными, приемлемыми для различных ситуаций. Универсальность количественной оценки делает возможным сопоставления с результатами, полученными для разных вариантов, когда сравниваются различные кислотно-основные взаимодействия. Расчет условных потенциалов проведен для 0 К, температуры, весьма далекой от температур гидротермального рудоотложения. Очевидно, что сопоставление результатов лучше всего проводить в условиях наименьшего различия температур, так как основность минералов оказалась зависимой от температуры. С этой целью проведена экстраполяция экспериментальных данных до 100°C и при этой температуре построен ряд минералов в порядке повышения основности: пирит – антимонит – галенит – сфалерит – ангидрит – кальцит. По данным В.А. Жарикова [32], основность минералов увеличивается в следующем порядке: пирит (218) – антимонит (214) – сфалерит (208) – ангидрит (192) – кальцит (187) – галенит (179). Резко отличается только основность галенита, которая оказалась по расчетам более высокой, чем основность кальцита. Возможно, это связано со значительным различием по температуре между расчетными и экспериментальными данными; повышение температур от 0 К приводит к увеличению колебательного движения атомов и уменьшению энергии

связи между ними. Другие результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментальными.

Следует обратить внимание на связь между кислотно-основными свойствами минералов и формами нахождения металлов в растворе. В.А. Жариков отмечал [32], что "возможно использование условных потенциалов ионизации и в обратных целях: по известной относительной кислотности нескольких минералов, используя различные расчетные схемы, можно сделать предположение о формах существования компонентов в растворах". В данном исследовании при расчете основности минералов использованы представления о валовом составе соединений металлов, присутствующих в растворе. Поэтому связь между формами нахождения металлов в растворе и кислотно-основными свойствами минералов достаточно отчетливо устанавливается по экспериментальным данным: по мере увеличения кислотных свойств минерала возрастает роль гидроксокомплексов в составе соединений с металлом. В высокотемпературной области для основных минералов: кальцита, сфалерита, галенита — характерно образование соединений типа $MeCl_2$. Хлорид железа уже частично гидролизован, причем степень гидролиза увеличивается при понижении равновесной концентрации HCl . Большое значение гидроксокомплексы имеют для сурьмы; даже в кислых растворах образуются соединения типа $Sb(OH)_2Cl$.

Уровень концентрации металлов в рудообразующем растворе

Сравнение основных свойств минералов выполнено в условиях равных возможностей — при равенстве исходной концентрации HCl . Это первое приближение к анализу закономерности последовательного осаждения минералов при образовании рудных месторождений. На следующем этапе необходимо учитывать реально существующие концентрации металлов в растворе. Поскольку уровень концентрации металлов в настоящее время составляет самостоятельную, пока не решенную проблему, можно воспользоваться приближением, основываясь на соотношении запасов металлов в гидротермальных месторождениях определенного генезиса. Можно предположить, что в исходном гидротермальном растворе существует такое же соотношение, которое затем фиксируется в отдельном рудном месторождении или группе месторождений. Такое предположение имеет определенные основания [119, 120]; поскольку металлы переходят в раствор в количествах, прямо пропорциональных их содержанию в источнике, это должно определять соотношение концентраций в гидротермальном растворе и образующемся из него рудном месторождении.

В колчеданных месторождениях, например, пирит занимает 70–95% [163] (в среднем около 90%), и только 10% приходится на другие минералы. В подсчетах обычно не учитываются запасы ангидрита, которые могут быть соизмеримыми с запасами пирита [121]. Следовательно, в отношении этих двух минералов нет необ-

ходимости в корректировке результатов, представленных на рис. 23. Соотношение в последовательности осаждения ангидрита и пирита, рассмотренное выше, сохраняет свое значение. На месторождениях Рудного Алтая между свинцом и цинком отношение составляет 1:3 [119]. Если принять соответствующие уровни концентрации металлов в растворе, то оказывается, что значение равновесной концентрации $HC1$ для компонентов сфалерита выше, чем для компонентов галенита, и сфалерит должен осаждаться раньше галенита в широком интервале температур. Когда соотношение металлов в растворе приблизится к 1:1, будет происходить совместное осаждение двух минералов, а при $260^{\circ}C$ осаждение галенита может предшествовать осаждению сфалерита.

На инверсии в последовательности выделения минералов, проявляющиеся в малом масштабе, обращается меньшее внимание при исследовании зональности рудных месторождений. В построении ряда зональности обычно учитываются главные особенности и определяется центр тяжести запасов данного металла в рудном месторождении. Для выявления важнейших факторов воспроизведения зональности необходимы различные данные, характеризующие частные особенности кристаллизации минералов. Может оказаться, что выделение сфалерита, происходящее позднее галенита и проявляющееся в малом масштабе, — универсальная закономерность. Однако центр тяжести основных запасов сфалерита располагается ниже, чем центр тяжести запасов галенита. Место сурьмы в ряду зональности также находит объяснение, если учесть, что ее запасы в колчеданных месторождениях на два порядка ниже, чем запасы свинца [119, 120]. Оказывается, что при таком соотношении достаточная концентрация компонентов антимонита достигается в результате экстракции водой, без привлечения механизма кислотно-основного взаимодействия. Осаждение антимонита позже галенита и сфалерита связано с уровнем концентрации компонентов в исходном гидротермальном растворе.

В целом характер рудоотложения должен подчиняться правилу: время и место осаждения каждого из минералов определяется соотношением основности (гидрофильности) минерала и уровнем концентрации металла в исходном гидротермальном рудообразующем растворе.

Возможные перестановки в последовательности осаждения минералов могут быть связаны с высокой валовой концентрацией одного или нескольких металлов. Совместное осаждение минералов, обладающих различной основностью, свидетельствует, что валовая концентрация более основного минерала была выше, чем менее основного. Отклонения порядка осаждения минералов от правила должны способствовать дальнейшему уточнению причин последовательного осаждения минералов, хотя обсуждаемые причины — основность (гидрофильность) и уровень концентрации вещества в исходном растворе — должны приемлемо объяснять зональное осаждение минералов в сульфидных месторождениях, а также зональное распределение металлов в эндогенных ореолах, являющихся продолжением рудных тел в пространстве.

Роль кислотно-основных взаимодействий в гидротермальном рудообразующем растворе

Поскольку ряд зональности, близкий к зональности эндогенных месторождений, получен, необходимо оценить достоверность выводов из экспериментального исследования, основанного на ряде предположений и экстраполяции результатов, сопоставить данные с широким кругом исследований рудных месторождений, что может оказаться существенным для дальнейшего развития представлений с экспериментальных и теоретических позиций. Необходимо определить соответствия и выявить противоречия. Из температурной зависимости основности и гидрофильности минералов следует, что для различных минералов значения этих величин сближаются по мере повышения температуры. Поэтому металлы должны экстрагироваться в количествах, прямо пропорциональных содержанию в источнике, а соответствующие месторождения, образовавшиеся из гидротермального раствора, характеризоваться определенными соотношениями металлов.

На примере месторождений колчеданной формации хорошо подтверждается представление, что всякое рудообразование есть переход от рассеяния к концентрации металлов и что существует определенная связь между средними содержаниями металла в земной коре и его запасами в месторождениях [117]. Геохимический спектр колчеданных месторождений определяют в первую очередь 14 наиболее распространенных элементов: сера, селен, теллур, железо, медь, цинк, кадмий, свинец, мышьяк, сурьма, серебро, молибден, висмут, золото. Статистический анализ показал, что средние запасы и средние содержания перечисленных элементов месторождений крупных представительных колчеданных провинций связаны прямой корреляцией с соответствующими содержаниями элементов в земной коре. Эта зависимость может быть выражена уравнениями линейной связи:

$$Q = K_1 \cdot C_{з.к}; \quad C_p = K_2 \cdot C_{з.к}, \quad (11)$$

где Q — средние запасы элемента в месторождении (в т); C_p — среднее содержание элемента в месторождении (в %); $C_{з.к}$ — содержание элемента в изверженных породах земной коры, по А.П.Виноградову (в %); K_1 и K_2 — коэффициенты пропорциональности, меняющиеся в пределах $K_1 = 1-4 \cdot 10^8$, $K_2 = 1-4 \cdot 10^3$.

Как видно из графика (рис. 24), количественные соотношения металлов в месторождениях сохраняются такими же, какими они были в источнике; коэффициенты концентрации металлов близки; металлы, таким образом, мобилизовались порциями, размеры которых соотносились между собой с соблюдением первичного отношения их средних содержаний. Каждая колчеданная провинция (структурно-формационная зона) имеет, оказывается, свое определенное соотношение средних (или суммарных) запасов металлов в месторождениях, отвечающее различному, но определенному составу изверженных пород. Наиболее четко это выражается в изменении

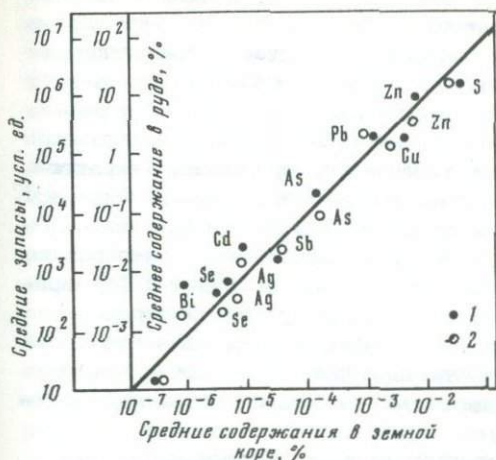


Рис. 24. Соотношение средних содержаний металлов в земной коре и их запасов и содержаний в Алтайских колчеданно-полиметаллических месторождениях [119]

1 - средние содержания в руде; 2 - средние запасы

Рис. 25. Соотношение между средними запасами меди, свинца и цинка в колчеданных месторождениях главных провинций страны и средними содержаниями этих металлов в главных типах изверженных пород [119]



соотношений и запасов содержаний главных металлов: меди, свинца и цинка (рис. 25). Для Рудного Алтая это соотношение равно соответственно 1:1:3, т.е. такое же, как между их средними содержаниями в кислых породах. Для Урала оно соответствует уже соотношению в породах основного состава, а для докембрийских серноколчеданных месторождений Карелии и палеозойских месторождений Северного Кавказа - в ультраосновных породах.

Пропорциональный переход металлов из единого источника в раствор представляет собой идеализированную картину, наблюдающуюся при статистическом анализе совокупности месторождений. В то же время отдельные месторождения характеризуются индивидуальными особенностями концентрации отдельных металлов, которые сглаживаются в процессе статистического анализа. Один и тот же источник, кроме того, может приводить к образованию отличающихся по минеральному составу месторождений, если на него воздействуют солевые растворы и вода. Солевые растворы преимущественно будут экстрагировать компоненты минералов, являющихся сильными основаниями, вода - компоненты минералов, обладающих сильными кислотными свойствами. Естественно, могут встречаться все переходы, в том числе и такие, когда экстракция компонентов кислотных и основных минералов осуществляется более равномерно. На основа-

нии экспериментальных данных можно сделать определенное заключение о характере перехода металлов в раствор при воздействии хлоридных растворов или воды; изменения в составе образующихся ассоциаций должны возникнуть также при воздействии фторидных растворов. При многообразии источников рудного вещества и разнообразии составов воздействующих растворов должен встречаться очень широкий спектр возможных ассоциаций, качественно характеризующий физико-химические условия экстракции металлов. Уровень концентрации металлов в месторождении определяется как типом источника, так и механизмом, по которому идет процесс экстракции. Экстракция преимущественно водным раствором приводит к формированию существенно сурьмяно-ртутных месторождений, экстракция хлоридными растворами ведет к образованию колчеданных или полиметаллических месторождений. Сочетание разнообразных источников и механизмов экстракции приводит к многообразию типов месторождений.

Таким образом, на основе геологических и экспериментальных данных можно сделать определенное заключение об особенностях формирования и температурной эволюции гидротермального рудообразующего раствора. Статистический анализ закономерностей концентрации рудных металлов в колчеданных месторождениях и экспериментальные данные свидетельствуют о пропорциональном переходе металлов в раствор в момент его взаимодействия и отделения от источника при температурах выше 500°C . Следовательно, могут быть объяснены и некоторые вариации уровней концентрации металлов в зависимости от типа источника.

Для формирующегося постмагматического раствора характерна скрытая или потенциальная кислотность, обусловленная присутствием более слабых кислот, чем HCl и более слабых оснований, чем сульфидные и некоторые жильные минералы, т.е. металлы присутствуют в растворе в виде хлоридов или гидросококомплексных соединений и сопряженных слабых кислот: H_2S , CO_2 , SO_2 , SO_3 . В высокотемпературной области HCl не может в значительных концентрациях присутствовать в гидротермальном растворе; если по каким-либо причинам HCl генерируется, то вступает в кислотно-основные взаимодействия, результатом которых является дополнительный переход компонентов сульфидных и жильных минералов в раствор. В растворе могут концентрироваться десятки – сотни граммов вещества на килограмм растворителя, и такие растворы могут длительно охлаждаться без осаждения вещества. А это в свою очередь связано с метастабильной устойчивостью компонентов главных минералов сульфидных месторождений – пирита и сфалерита, слабой зависимостью растворимости от температуры галенита, кальцита и ангидрита.

По мере понижения температуры начинает проявляться различие в основности компонентов минералов, что в сочетании с уровнем концентрации металлов в растворе и предопределяет последовательность осаждения минералов. Поскольку различие в основности ангидрита и пирита при температурах $500\text{--}400^{\circ}\text{C}$ велико, то при равен-

стве концентраций компонентов минералов в исходном растворе первым должен выделяться ангидрит. Его осаждение начинается при температуре, когда равновесная концентрация HCl станет недостаточной для поддержания в растворе компонентов минерала. Учитывая метастабильность состояния компонентов ангидрита, точный интервал начала его осаждения предсказать весьма сложно. Выделение ангидрита из раствора будет сопровождаться регенерацией HCl , т.е. кислотно-основное взаимодействие в растворе становится обратным тому, которое наблюдается в процессе растворения ангидрита. Совместное осаждение пирита и ангидрита, происходящее выше $350\text{--}400^\circ\text{C}$, должно свидетельствовать, что валовая концентрация компонентов пирита в растворе превысила концентрацию компонентов ангидрита. Поскольку осаждение ангидрита возможно только в условиях поглощения водородных ионов из раствора, например путем взаимодействия с вмещающими породами, то осаждению пирита будут предшествовать гидротермальные изменения. Именно такое соотношение, по данным В.И. Смирнова [163], характерно для большинства колчеданных месторождений. После осаждения основной массы ангидрита и поглощения вмещающими породами водородных ионов становится возможным осаждение пирита. Осаждение пирита из компонентов, как и осаждение любого другого основного минерала, сопровождается регенерацией HCl , приводящей к новому этапу взаимодействий между раствором и вмещающими породами. При $320\text{--}330^\circ\text{C}$ происходит инверсия в основности пирита и ангидрита, и эти минералы могут осадаться одновременно, если в растворе сохраняются близкие концентрации компонентов этих минералов; ниже этой температуры пирит становится более кислотным минералом, чем ангидрит. Поэтому осаждение пирита может сопровождаться растворением некоторого количества ангидрита. Однако без предварительных кинетических исследований сложно определить, какие взаимодействия в среднетемпературной области будут предпочтительнее. После осаждения основной массы пирита должно происходить осаждение сульфидов меди, цинка и свинца — минералов, находящихся в подчиненном количестве по отношению к ангидриту и пириту. Учитывая их высокую основность и относительно низкий уровень концентрации в гидротермальном рудообразующем растворе, можно ожидать, что осаждение калькопирита, сфалерита и галенита будет происходить на поздних этапах температурной эволюции гидротермальной системы. В то же время порядок последовательного осаждения сфалерита и галенита можно объяснить с позиции кислотно-основных взаимодействий в гидротермальном растворе с учетом уровня концентрации этих металлов. Валовая концентрация металлов в исходном гидротермальном растворе или растворе на определенной ступени его температурной эволюции — фактор весьма значительный. Так, на заключительных этапах формирования месторождений часто наблюдается осаждение пирита, галенита, сфалерита на кристаллах кальцита, но концентрация сульфидных минералов, если провести сопоставление масс кальцита и сульфидов, ничтожна. Такие факты,

часто наблюдаемые на рудных месторождениях, косвенно подтверждают представление, что при осаждении минералов с различной основностью валовая концентрация компонентов более основных минералов намного выше.

В процессе нейтрализации гидротермального раствора резко падают растворимость и содержание компонентов минералов, но и из нейтральных растворов осаждение минералов происходит в той же последовательности. Об этом свидетельствуют сравнительная растворимость сульфидных минералов в растворе хлорида натрия и экспериментальные данные по хроматографическому разделению металлов на пирите [118]. Такое поведение характерно только для сульфидных минералов, растворимость кальцита и ангидрита в нейтральной среде повышается с понижением температуры, т.е. эти минералы должны растворяться по мере понижения температуры, однако соотношение масс, переносимых в кислых и нейтральных растворах, различается на два и более порядка, поэтому процесс последующего растворения этих минералов может практически не быть обнаруженным.

Механизм хроматографического разделения веществ также может иметь важное значение в процессе образования зональности, в первую очередь при образовании эндогенных геохимических ореолов. Оказывается, что не все ореольное пространство содержит самостоятельные минералы изучаемых металлов; это характерно только для ореолов, развивающихся вблизи рудных тел. Не менее значимо в более удаленных частях ореольного пространства образование примесей рудообразующих металлов в пирите [116]. Тогда ведущим фактором в формировании зональности может быть хроматографическое разделение металлов на пирите по механизму, экспериментально обоснованному Л.Н. Овчинниковым и др. [118]. Этот механизм может проявляться и на самих рудных объектах, когда на колломорфное протопиритовое тело начинают осаждаться сульфиды полиметаллов. При этом должна возникать микроритмичность вблизи областей, где обеспечивается наиболее сильное падение активности водородных ионов, т.е. на контакте протопиритового тела с вмещающими породами. Чередование слоев различного состава может восприниматься как результат или замещения рудным веществом слоистых разностей вмещающих пород или осадочного процесса.

Характерно, что вместе с зональным распределением металлов в различных температурных условиях можно также объяснить связь рудоотложения с гидротермальными изменениями вмещающих пород, что в целом представляет новое приближение к познанию механизмов зональности, связанное с экспериментальным обоснованием теории кислотно-основных взаимодействий в постмагматических растворах Д.С. Коржинского. В то же время модельные представления все еще далеки от реального гидротермального рудообразующего процесса. Нам мало известно о взаимном влиянии компонентов одного минерала на компоненты другого. Экспериментальные данные по совместной растворимости минералов свидетельствуют, что это вза-

имодействие весьма сложное; его необходимо исследовать и учитывать в дальнейших приближениях.

В рамках теории кислот и оснований Бренстеда проведена оценка основности некоторых сульфидных минералов, ангидрита и кальцита при температурах 100–485°C. Показано, что кислотнo-основные взаимодействия играют важную роль в последовательности осаждения минералов.

При высоких температурах основность минералов выравнивается и в раствор должны переходить компоненты в количествах, прямо пропорциональных их содержанию в источнике. Поэтому при анализе последовательности осаждения минералов, кроме основности, необходимо учитывать уровень концентрации металлов в исходном гидротермальном рудообразующем растворе. Только в таком варианте последовательность осаждения минералов из модельного раствора оказалась аналогичной наблюдаемой в сульфидных месторождениях.

Выявленные в данной работе механизмы и явления – необходимое звено в построении теории гидротермального рудообразования и количественного описания процессов на основе математических и термодинамических методов.

Таким образом, выполняя реконструкцию состава гидротермального рудообразующего раствора и последовательно усложняя до разумных пределов изучаемую систему, мы можем в пределе получить тот вариант (или варианты) процесса переноса компонентов, который неоднократно осуществлялся при образовании рудных месторождений. На этом пути может быть доказана объективность и правильность представлений о формах переноса металлов в растворе, могут быть не только определены возможные пределы накопления металлов в рудообразующем растворе, но и вскрыты дополнительные механизмы дифференциации и последовательности осаждения минералов в гидротермальном процессе.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВОДЫ И ИХ РОЛЬ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ

Глава 7

СТРУКТУРА ВОДЫ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

При описании экспериментальных данных по растворимости минералов основное внимание уделялось анализу причин влияния различных факторов, приводящих к изменению растворимости при различных температурах. И только формально отмечалось то обстоятельство, что все процессы, сопровождающие растворение минералов, протекают при непосредственном участии воды как растворителя. По существующим методам оценка состава комплексных соединений проводилась при допущении, что вода не участвует в этом процессе или, по крайней мере, участие воды игнорировалось. Разумеется, это значительное упрощение, из-за которого качественно или количественно можно описать только часть всей системы. В растворе происходят взаимодействия не только между ионами растворенного вещества: ион-ионные взаимодействия, но и между молекулами растворителя и ионами: ион-дипольные взаимодействия, благодаря которым вещество удерживается в растворенном состоянии. Явление взаимодействия ионов растворенных веществ с молекулами воды получило название гидратации. Исследования, связанные с гидратацией ионов, проводятся более шестидесяти лет как в направлении оценки количества молекул воды, присутствующих в гидратной оболочке ионов, так и оценки различных энергетических вкладов при гидратации.

Вместе с ион-ионными и ион-дипольными взаимодействиями исследуются диполь-дипольные взаимодействия, т.е. взаимодействия молекул воды между собой. Благодаря наличию водородной связи между молекулами воды структура, свойственная льду, при плавлении не разрушается полностью, а трансформируется. В жидкой воде доказано наличие водородных связей между молекулами, которые имеют частично электростатический, частично ковалентный характер [130]. Жидкая вода в определенном интервале температур имеет структуру. Под структурой чистых или смешанных растворителей понимается закономерная, относительно устойчивая в пространстве и времени упорядоченность с наиболее вероятным распределением взаимодействующих друг с другом молекул растворителя [74]. Структурной группировкой, или кластером, называются участки в жидкой воде, имеющие определенную структуру и содержащие конечное число молекул. Г.А. Крестов [74, 76] полагает, что, наиболее правильно рассматривать структуру раствора в целом, как

систему; для решения более частных задач структуру раствора можно рассматривать как подсистемы (ионы, растворитель и т.д.). Реальный раствор характеризуется молекулярными и надмолекулярными структурами, обусловленными взаимодействием ион-растворитель, растворитель-растворитель, а также статистической решеткой, определяемой межйонными взаимодействиями и законами статистического распределения.

Исследование растворимости различных веществ считается одним из способов познания особенностей взаимодействий всех трех видов: ион-ионного, ион-дипольного и диполь-дипольного [81, 83]. Предпринимались различные попытки корреляции растворимости и других явлений в растворах электролитов со свойствами воды: вязкостью, плотностью и диэлектрической проницаемостью, но за редким исключением [150] они оказывались успешными. Достигается понимание необходимости прямой корреляции различных классов явлений со структурными преобразованиями в растворителе по мере повышения температуры, эти преобразования приводят к изменению различных макро- и микрохарактеристик воды. Но нахождение такой связи сдерживается значительными сложностями, вытекающими из попыток интерпретации структуры воды. Если структура и характер преобразования воды с температурой были бы расшифрованы однозначно, то это привело бы к значительным успехам в развитии теории растворов электролитов [102, 103], к познанию закономерностей растворимости и многих других явлений и имело бы важное значение для раскрытия закономерностей переноса и условий осаждения минералов из гидротермальных рудообразующих растворов. Вот почему существующие теории структуры воды популярны и внедряются в геохимические исследования, особенно в области повышенных температур и давлений. Существенна в этом отношении монография А.М. Блоха "Структура воды и геологические процессы", изданная в 1969 г. [10]. Были проведены и совещания, на которых рассматривалось значение структурных особенностей воды в познании геологических процессов [11].

В предлагаемой части монографии нами предпринимается попытка сжато рассмотреть некоторые вопросы, связанные со структурой и преобразованиями воды в зависимости от повышения температуры, а также взаимосвязи этих преобразований и процессов рудоотложения. Естественно, подобный анализ не может привести к какому-то однозначному решению, поскольку ряд представлений о структуре воды находится еще в стадии развития. Главную цель мы видим в систематизации тех групп явлений, которые представляют интерес для понимания закономерностей рудоотложения и минералообразования в гидротермальных условиях. Поскольку существует ряд монографий по структуре и свойствам воды [10, 39, 51, 80, 156, 160, 203, 205], в этом разделе приводятся только самые необходимые представления, характеризующие важнейшие этапы в развитии взглядов на структуру воды, а также тот экспериментальный материал, на котором эти представления основаны.

Важнейшие этапы в развитии представлений о структуре воды

За всю историю развития представлений о структуре воды, начиная с работы Дж. Бернала и Р. Фаулера [9], предложено большое количество самых разнообразных моделей. Их систематизация представляет предмет специального исследования [10, 11, 160, 226]; в предлагаемых классификациях выделяется множество оттенков, отличающих одну модель от другой.

В настоящее время имеет распространение подразделение на модели континуальные и смешанные. В континуальной модели предполагается непрерывная сетка водородных связей, охватывающая все молекулы воды в различных состояниях, и характеризующаяся непрерывным распределением водородных связей по энергии и геометрическим параметрам, т.е. вода рассматривается как монокомплекс, зависящий от температурных воздействий, связанных с изменениями в значениях длин и углов водородной связи. Результат сводится к тому, что различные структурные группировки, неизбежно возникающие при повышении температуры, не имеют существенных различий. Поскольку в континуальной модели различные ассоциаты являются участниками единой сетки водородных связей и не представляют отдельных образований, концентрации ассоциатов не подчиняются закону действующих масс, а также простым статистическим закономерностям [24]. Под смешанными моделями понимаются те модели, которые представляют воду состоящей из равновесной смеси различных дискретных структур молекул воды, отличающихся друг от друга состоянием водородных связей. Для воды был предложен целый ряд структурных вариантов — от изоморфного льда до клатратного типа. Повышение температуры ведет к увеличению числа разрушенных водородных связей и, следовательно, к вариации типа, размера и числа структурных единиц. Многие из смешанных структурных вариантов коррелируют с концепцией Г. Франка и В. Вена, предложивших модель "мерцающих кластеров" [226, 252].

Наличие мономеров представляется одним из критериев для определения одного из двух типов моделей: в континуальной модели мономеры (или свободные ОН-осцилляторы) отсутствуют, в смешанной должны присутствовать в значительном количестве. Очевидно, что интерпретация ИК- и КР-спектров и рентгеновских данных определяется с той теоретической позиции, на которой находится исследователь, именно в связи с этим и возникает интенсивная полемика [278, 291, 24, 37, 289], приводящая к дальнейшему развитию взглядов на структуру воды, появлению новых подходов к анализу экспериментальных данных и новых моделей структуры воды.

Существование дискретных структурных группировок в определенном интервале, затем переход к новой структурной группировке представляют собой явление полиморфизма. Естественен вопрос: су-

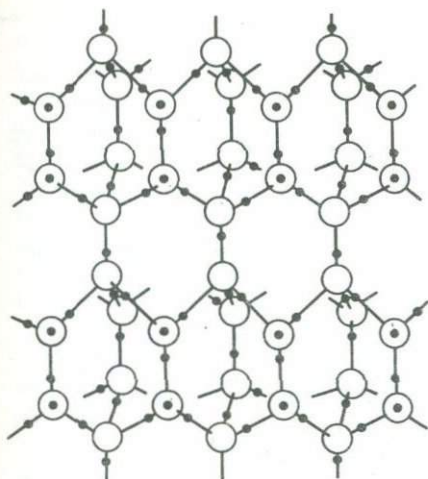


Рис. 26. Гексагональная структура льда I [160]

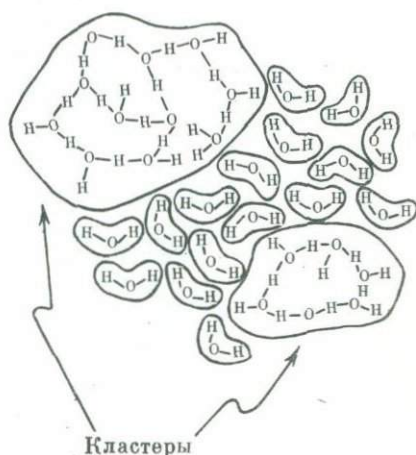


Рис. 27. Схема положения рвов и мономерных молекул воды в структуре жидкой воды [238]

существовали ли представления о полиморфизме воды? Прямой ответ о возможности полиморфных преобразований следует из теории Дж. Бернала и Р. Фаулера [9], первой теории, созданной на структурной основе. Согласно этой теории, в жидкой воде существуют три различных типа координации молекул. Вода I преобладает ниже 4°C и имеет структуру, напоминающую искаженную решетку типа льда — тридимита (лед I) с тетраэдрической координацией молекул (рис. 26). Вода II встречается преимущественно в интервале $4-200^{\circ}\text{C}$, характеризуется четверной координацией молекул и имеет тетраэдрическую структуру типа кварца. При температурах $200-340^{\circ}\text{C}$ появляется вода III, содержащая плотную упаковку молекул, возникающую в результате разрушения направленных водородных связей. Вода III напоминает идеальную жидкость типа аммиака. Все три формы воды находятся в равновесии, и одна из них преобладает в зависимости от изменения внешних условий. Согласно сиботактической теории Стюарта, происходит не смешение объемов, имеющих различную структуру, поскольку жидкость однородна, а изменяется только среднее взаимное расположение молекул, соответствующее определенному виду структуры. С ростом температуры поступательное и вращательное движения молекул усиливаются, сцепление между диполями уменьшается и происходит относительное возрастание ненаправленного ван-дер-ваальсового взаимодействия, соответствующего переходу к воде III. При переходе к воде III должны происходить сжатие и перестройка льдоподобной структуры в структуру плотной упаковки. Но тепловое движение настолько раз-

единяет молекулы, что эффект сжатия перекрывается и среднее межмолекулярное расстояние возрастает.

Таким образом, в теории Дж. Бернала и Р. Фаулера впервые не только определена тетраэдрическая координация молекул в жидкой воде, но и представлены границы существования различных структур по температурной оси, а также обращено внимание на три температуры: 4, 200 и 340°C. В последующих работах эти идеи практически не развивались, главное внимание исследователей концентрировалось на подборе второй структурной группировки, когда было показано, что в жидкой воде не существует структуры типа кварца. Исследователи стремились конкретизировать представления о второй структурной группировке на основе плотноупакованной или других структур и установить объемные соотношения между этими двумя типами, поскольку прямых способов раздельного определения структур в жидкой воде не существует.

На основе модельных представлений были предприняты попытки количественной оценки различных свойств воды, многие из которых оказались успешными. Так, модель Л. Холла позволяет рассчитать термодинамические свойства воды. Таким образом, впервые показана возможность перехода от качественных представлений к количественным результатам [244]. Квазирешеточная модель жидкой воды на основе структуры льда VII и льда I с была предложена О.Релли и др. [272, 273]. На основе модельных представлений была вычислена плотность воды; плотность воспроизводит экспериментальные измерения с точностью до 0,1% при температурах до 250° и 0,3% — от 260 до 374,1°C, дана количественная интерпретация температурной зависимости коэффициента самодиффузии, вязкости и времени спин-решеточной релаксации; объяснено появление отрицательных объемов активации для вязкости и времени спин-решеточной релаксации в жидкой воде.

Развитие представлений о структуре воды шло и в другом направлении, направлении создания принципиально новых моделей, которые находятся в согласии с существующими экспериментальными данными. К таким моделям относится модель с заполненным пустот льдоподобного каркаса, предложенная О.Я. Самойловым [155, 156] и развитая в дальнейшем в ряде работ других исследователей. Предполагалось, что при плавлении льда часть молекул занимает полости льдоподобного каркаса, этим объясняется меньший объем у воды, чем у льда, и многие другие явления. Г.А.Крестов [70] рассчитал термодинамические характеристики молекул воды, находящихся в пустотах и узлах льдоподобной структуры, и показал, что молекулы в пустотах занимают промежуточное положение между каркасными молекулами и находящимися в газообразном состоянии. По этим оценкам около 13,5% водородных связей разрушается в точке плавления, а при 80°C происходит 100%-ное заполнение пустот льдоподобного каркаса.

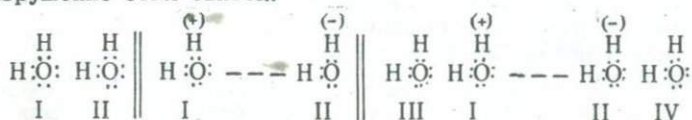
Близкий вариант модели был рассмотрен Р. Марчи и Х. Эйригом [262], при котором предполагалось, что при плавлении льда

вода переходит к структуре типа льда III. Свободные молекулы стремятся занять вакантные места в пустотах каркаса, что приводит к сжатию объема на 10%. С позиции этой модели хорошо объясняется максимальная плотность воды при 4°C. Увеличение числа мономерных молекул приводит к структурным изменениям при 35°C, вблизи минимума теплоемкости воды. Термодинамические расчеты, выполненные на основе модельных представлений, показали, что при 250°C вода должна состоять из свободно вращающихся мономерных молекул. Развитие модели с заполнением пустот продолжается, и в настоящее время эта модель относится к числу наиболее аргументированных и широко используемых в различных построениях.

Еще одна старая модель воды заслуживает упоминания за ее отличное количественное совпадение с экспериментальными данными. А. Эйкен [233] рассматривал воду как смесь четко выраженных ассоциированных полимерных образований, таких, как димеры, тетрамеры и октамеры. Достоверность этой теории находится под сомнением, хотя Е. Викке [294] отмечал, что вблизи критической температуры димеры, подобные тем, которые фигурируют в теории А. Эйкана, могут существовать и обуславливать аномальное поведение некоторых свойств воды при этой температуре. Теория А. Эйкана представляет интерес как пример того, что численные оценки, полученные по ней, могут хорошо согласовываться с экспериментальными данными, в то время как сама теория не обязательно может быть достоверной.

Принципиально новый шаг в развитии взглядов на структуру воды сделали Г. Франк и В. Вин [238]. Основываясь на спектроскопических и рентгеновских данных, они рассматривали воду как равновесную смесь льдоподобных ассоциатов и мономерных молекул воды. Льдоподобные осколки — "айсберги" — как бы плавают среди мономерной воды (рис. 27). В этой теории одновременно учтены представления о кооперативном характере водородной связи. Еще Л. Полинг [130] показал, что водородная связь носит частично ковалентный, а частично электростатический характер. При этом определяющие ковалентный характер связи не допускают большого отклонения от линейности в расположении атомов O—H—O.

Г. Франк и В. Вин, указывая на кооперативный характер водородных связей, обратили внимание на групповое образование и разрушение этих связей:



Если между двумя молекулами I и II возникала водородная связь, то, согласно теории Льюиса, появляется кислотно-основное взаимодействие, приводящее к поляризации частиц. Одна из частиц становится более кислой частицей I, другая — более щелочной частицей

II по сравнению с мономерными молекулами. Это приводит к возникновению более легко образуемых связей с другими частицами. Смещение протона I в сторону частицы III и притяжение протона IV к частице II приводит к возникновению новых водородных связей, что в свою очередь усиливает связь I-II. В жидкой воде появление участков (кластеров) с высокоразвитыми водородными связями чередуется с областями, где водородные связи реализованы частично или их совсем нет. Чередующиеся участки, или "мерцающие кластеры", возникают и исчезают вследствие локальных энергетических флуктуаций. Эта модель качественно объясняет аномальную плотность и другие свойства воды, что указывает на внутреннюю перестройку жидкой фазы.

С. Эрландер [232] предложил усовершенствованную кластерную модель. Он выделяет два типа кластеров - уплотненные и неуплотненные. При температурах до 18°C имеются неуплотненные кластеры, а выше $60-65^{\circ}\text{C}$ появляются уплотненные кластеры, строение которых напоминает тетраэдрически связанные молекулы воды или ромбоэдрическую структуру типа льда. II. В интервале $18-60^{\circ}\text{C}$ существуют оба типа кластеров, причем появление между ними водородных связей приводит к образованию полостей, уменьшающих плотность жидкой фазы. Среди этих двух типов мономерная вода занимает области между кластерными агрегатами. В этой модели также определяются три типа структур в жидкой воде, существующих в строго определенных интервалах температур, и однозначно выделяются две температуры - 18 и 60°C .

Дальнейшее развитие представлений о структуре воды на кластерной основе сделано В. Люкком [260, 261]. Он полагал, что при плавлении льда происходит образование дефектных ячеек (разрушенных водородных связей), которые группируются по зонам (рис. 28). По концентрации этих дефектных ячеек можно установить усредненный размер кластера, основываясь на предварительном спектроскопическом изучении свойств воды и оценке разрушенных водородных связей при различных температурах. По представлениям В. Люкка, при плавлении льда в воде не образуются молекулы с полностью разрушенными водородными связями - мономеры, дефектные ячейки существуют только на границах зон между различными кластерами. Эта модель позволяет по данным температурной зависимости числа разрушенных водородных связей рассчитывать термодинамические функции воды и других жидкостей с водородными связями. Предложенные формулы для плотности, теплоемкости, теплоты испарения и поверхностного натяжения воды позволяют в хорошем соответствии с экспериментальными результатами вычислить эти величины без введения эмпирических коэффициентов для жидкости.

Таким образом, существование многочисленных моделей воды и появление новых вариантов свидетельствуют, что полученные рентгенографические и спектроскопические результаты являются необходимыми, но недостаточными критериями достоверности модели;

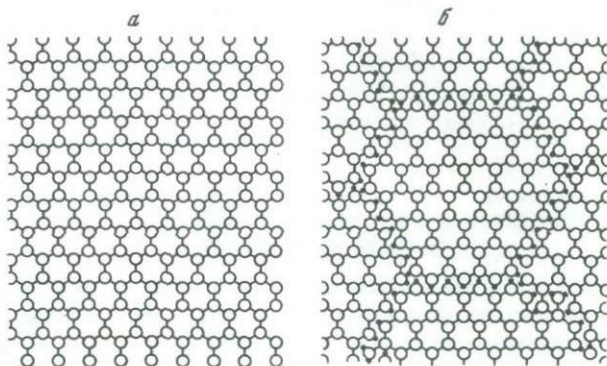


Рис. 28. Схематическая модель для состояния упорядоченности [261].

a — лед; *б* — вода

количественное соответствие каких-либо величин, полученных на основе моделей с экспериментальными данными, также не гарантирует достоверность представлений. В. Дрост-Хансен [226], выполнивший последовательный анализ развития представлений о структуре воды, отмечает, что большое количество теорий, существенно различающихся по физическим предпосылкам, приводит к сходным результатам, отлично согласующимся с экспериментальными данными. Отсюда следствие — количественное соответствие еще не означает достоверности модели. Необходимо, чтобы модель была согласована с максимальным числом различающихся между собой свойств воды.

Г. Франк показал, что имеются многочисленные экспериментальные данные, которые остаются неиспользованными именно потому, что не соответствуют современным теориям. Степень понимания повысилась благодаря разработке теорий, т.е. анализа моделей, которые могут объяснить уже известные свойства и предсказать новые. Однако очень часто различные экспериментальные данные не принимаются во внимание потому, что они хотя и дают надежную информацию, но не соответствуют современным теориям [239].

В. Кауцман отметил, что некоторые необычные свойства воды качественно интерпретируются с помощью моделей смесей "рыхлой" и "плотной" компонент, находящихся во взаимном равновесии. Однако существует целый ряд аспектов термодинамического поведения воды, который невозможно объяснить с помощью этой модели. Например, вопрос о влиянии давления на свойства воды или вопрос о зависимости от температуры и давления коэффициентов теплового расширения, сжимаемости и внутреннего давления $(\partial E/\partial V)_T$. Описание всех вышеупомянутых свойств воды является критерием пригодности новых моделей [255].

В этом плане определенный интерес может представлять развитие представлений об аномальных явлениях в свойствах воды [123, 124, 226], точное определение температур проявления аномалий и их связи со структурными преобразованиями, происходящими в воде по мере повышения температуры.

Экспериментальные методы исследования структуры воды и свойств молекул воды

Большие затруднения возникают при описании структуры воды — важнейшего растворителя в природе, поэтому весьма сложно предсказать свойства воды и их изменение при введении в систему электролитов. Свойства газа и твердого тела также достаточно сложны. Для описания этих свойств мы располагаем такими моделями, как представления идеальных законов газов или представления в виде идеального упорядоченного кристалла. При проведении точных исследований вводятся поправочные величины, обусловленные межмолекулярными силами. Вместе с теоретическими построениями разработаны экспериментальные методы для исследования твердого тела и газов, эти методы позволяют судить о структуре вещества и о свойствах его молекул. Жидкость при наличии в ней структуры занимает некоторое промежуточное положение между твердым телом и газами; следовательно, методы, разработанные для исследования крайних состояний, используются для анализа структуры и свойств молекул жидкостей [261].

Если структура твердых тел часто устанавливается достаточно однозначно при рентгенографических исследованиях, то с помощью этого метода можно получить приближенное описание строения жидкости, используя функцию радиального распределения. Увеличение колебательного движения в жидкости по сравнению с твердым телом приводит к тому, что пики на рентгенограммах размыты. Жидкость обладает только ближним порядком, при котором каждая произвольно выбранная молекула воды имеет четыре ближайших соседа, дальний порядок не может быть определен из-за увеличения колебательного движения молекул. Применение методов, дающих однозначную информацию о состоянии молекул в газах (таких, как ИК- и КР-спектроскопия), значительно затруднено при исследовании состояния молекул в жидкой воде из-за структурированности воды. Различные вибрационные движения молекул воды, четко фиксируемые при исследовании газового состояния воды на определенных частотах, оказываются при изучении состояния молекул в жидкой воде размытыми по частоте. А это приводит в свою очередь к необходимости разработки специальных приемов обработки полученных результатов.

Рентгеновские методы. Детальное исследование структуры жидкой воды выполнено Дж. Морганом и В.Е. Уорреном [266] с помощью рентгеноструктурного анализа при температурах 1, 5, 13,

30, 62 и 83°C. Из экспериментальных кривых интенсивности для чистой воды найдены кривые радиального распределения для всех температур. Расчет не был связан с модельными представлениями, ведущими к различным допущениям. Из кривых радиального распределения следует (рис. 29), что при 1,5°C в воде расстояние между двумя ближайшими соседними молекулами составляет 2,90 Å, при 83°C эта величина повышается до 3,05 Å. Оказалось, что координационные числа меняются с повышением температуры от 4,4 до 4,9. Следовательно, структура воды даже ориентировочно не напоминает плотноупакованную жидкость со средним координационным числом 12 под первым максимумом. Второй максимум на кривых радиального распределения прослеживается на расстоянии до 4,5 Å для температур 1,5, 13 и 30°C, что указывает на конкретное число ближайших молекул воды. Положение первого и второго максимумов на кривых радиального распределения подтверждает наличие в воде тетраэдрической координации молекул, хотя структура значительно искажена по сравнению со структурой типа льда-тридимита. С повышением температуры координационное число растет, следовательно, происходит изменение в системе упаковки. Число ближайших молекул воды увеличивается и приводит к повышению плотности. Этот эффект с избытком перекрывается понижением плотности, происходящим из-за расхождения молекул; молекулы раздвигаются с 2,90 до 3,05 Å (2,76 Å – ближайшее расстояние между молекулами в структуре льда-тридимита, или льда I).

Дж. Морган и В.Е. Уоррен показали возможность перехода от одной системы упаковки к другой, более плотной, в которой координационное число повышается, и вторая структура имеет плотность на 27% выше, чем первая. Определенное равновесие между этими двумя структурами дает уменьшение объема на 9% при плавлении льда, хотя расстояние между ближайшими молекулами увеличивается с 2,76 до 2,90 Å, а также объясняет наименьший объем для воды при 4°C.

С помощью рентгенографических исследований М. Денфорд и Г. Леви [221] экспериментально получили кривую радиального распределения молекул воды при 25°C и сравнили с найденной расчетным путем из модельных представлений. Экспериментальная кривая имеет главный максимум на расстоянии 2,9 Å, затем максимум на расстоянии 4,9 Å, а между двумя пиками расположен минимум при 3,4 Å. У льда I первый максимум расположен на расстоянии 2,76 Å, второй – 4,5 Å. Эти результаты дают возможность предположить, что размещение молекул в жидкой воде в области ближнего порядка напоминает несколько искаженную тепловым движением структуру льда I. В теоретических построениях М. Денфорд и Г. Леви опирались на двухструктурную модель с льдоподобным каркасом, модель допускает анизотропное растяжение каркаса и частичное заполнение пустот в ажурной структуре льда I. Этими двумя процессами объясняется необходимая плотность воды, близкая к экспериментальной, а расстояния между молекулами воды соответст-

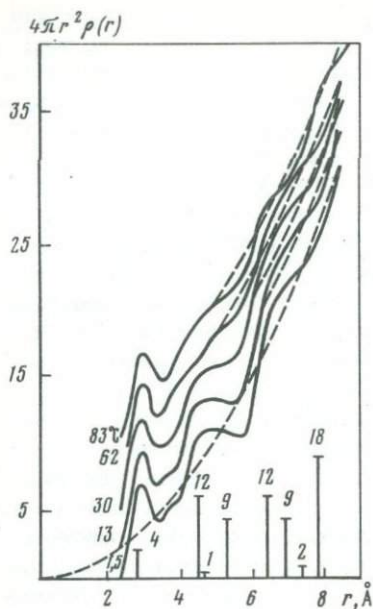
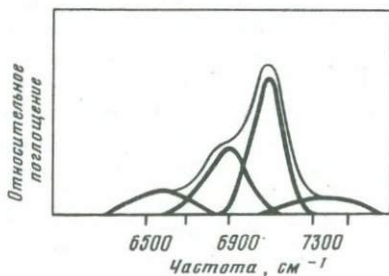


Рис. 29. Кривые радиального распределения для воды при различных температурах [266]

Рис. 30. Разложение спектра на составляющие для 0,09 моля воды в ацетоне [252]



вуют рентгенографическим данным. Доля заполнения пустот ограничивается плотностью и составляет примерно 50%.

Дальнейшие исследования А. Нартена, М. Денфорда и Г. Леви [267, 268] подтвердили существование в жидкой воде структуры типа льда I с частично заполненными пустотами в интервале 4–200°C. Поскольку на каждую пустоту приходится по два узла, доля молекул, заполняющих пустоты в ажурной структуре льда, составляет 20–25% и незначительно увеличивается с повышением температуры.

В последнее время А. Нартеном и др. [269] с помощью рентгенографического анализа показано, что существуют по крайней мере две формы аморфной твердой воды, различающейся плотностью и распределением вторых ближайших соседей. Форма с низкой плотностью (0,94 г/см³), образующаяся при 77 К, имеет хаотическое распределение водородных связей и угловое распределение атомов O – O – O, соответствующее льду I. Форма с высокой плотностью (1,1 г/см³), образующаяся при 10 К, имеет расстояние до ближайшего соседа O – O, также равное 2,76 Å, однако дифракционная картина имеет дополнительный пик, соответствующий расстоянию 3,3 Å. Сопоставление данных, полученных для аморфной твердой воды и жидкой воды при 4°C, привело А. Нартена и др. к выводу, что в жидкой воде при этой температуре существуют две структурные группировки типа льда I и типа льда III или льда II.

Таким образом, если в предшествующих исследованиях рассматривались структуры типа льда I и типа льда I с заполненными

пустотами, то недавние исследования А. Нартена и др. устанавливают реальность существования и конкретизируют вторую структурную группировку, которая по своей конфигурации отвечает размытой тепловым движением структуре типа льда II или льда III, структурам, весьма часто используемым в модельных представлениях.

Спектроскопические методы исследования жидкой воды. Важная информация получена с использованием ИК- и КР-спектроскопии в широкой области температур. Спектроскопически можно различить только связанные водородной связью или несвязанные ОН и ОД группы, но не молекулы воды. Под несвязанными молекулами воды понимаются свободные, не вступившие в водородную связь ОН группы. Эти группы могут характеризовать не только краевые части кластеров с тетраэдрической координацией, но и кластеры нететраэдрического типа вплоть до мономеров.

Многие спектроскопические исследования основаны на том, что молекулы воды определяются относительно небольшим числом их спектроскопически различимых состояний. Повышение температуры ведет к увеличению числа разрушенных водородных связей и, следовательно, к вариации типа, размера и числа структурных единиц. Температура оказывает на комбинационные и фоновые полосы спектра наибольшее влияние, чем на основные. Благодаря этому наиболее охотно исследуется вариация водородной связи в ближней инфракрасной области спектра. Кроме того, для различных состояний водородной связи молекул смещение по частоте более значительно в ближней инфракрасной области спектра, что делает более четким разделение спектра на составляющие вклады [252].

Процедура разложения сложного спектра на составляющие сводится к следующему [252]: предварительно изучаются спектры воды в области больших разбавлений в инертных растворителях (иногда с добавлением оснований Льюиса). В этих условиях спектры как в ближней инфракрасной, так и в основной областях, характеризуются четко выраженными пиками. В области частот $6000\text{--}7500\text{ см}^{-1}$ выделяются четыре пика с максимумами при 7163 , 7078 , 6852 и 6509 см^{-1} (рис. 30). В основной области колебаний отмечаются два пика при частотах 3618 и 3560 см^{-1} , третий пик при частоте 3710 см^{-1} появляется в области больших разбавлений и по мере увеличения концентрации воды смещается к частоте 3685 см^{-1} , а затем исчезает. Поскольку для воды исследования проводятся при больших разбавлениях, предполагается, что пики с частотами при 7078 , 6852 , 6509 и при 3619 , 3560 см^{-1} отвечают молекулам воды с 0, 1 и 2 водородными связями соответственно. В основной области колебаний пик, отвечающий состоянию молекул с двумя водородными связями, не проявляется, а соответствующий пик при 6509 см^{-1} проявлен весьма слабо. Также допускается присутствие четвертого типа молекул воды — мономерное со свободным вращением; этому типу отвечают частоты при 7163 и 3685 см^{-1} . Для этих четырех типов приняты обозначения: s_0 , s_1 , s_2 , s_m . Молекулы типа s_0 , не имеющие водородных связей, не являются мономерными,

Таблица 11

Мольные доли различных сортов молекул в чистой воде при 0–90°, по данным [252]

Тем- пера- тура, °С	s_0	s_1	s_2	Тем- пера- тура, °С	s_0	s_1	s_2
0	0,13	0,61	0,26	50	0,27	0,59	0,15
10	0,16	0,60	0,24	60	0,29	0,58	0,14
20	0,19	0,61	0,22	70	0,32	0,57	0,12
30	0,23	0,60	0,18	80	0,34	0,56	0,11
40	0,25	0,60	0,17	90	0,36	0,55	0,10

поскольку они могут образовывать связи посредством атомов кислорода; аналогичные связи образуют молекулы типа s_1 и s_2 .

В области больших разбавлений для воды по интенсивности соответствующих полос определяются "мольные доли" молекул воды в различных состояниях, и эта процедура последовательно повторяется по мере увеличения концентрации воды вплоть до состояния, когда исследуется чистая вода. В воде при низких температурах максимумы, отвечающие указанным выше частотам, не наблюдаются, а фиксируется сплошной спектр. Оценка основана на том, что положение максимумов этих сортов молекул в жидкой воде принимается близким к этим характеристикам в инертном растворителе и формы кривых интенсивности рассчитываются по распределению Гаусса. После того, как получена оценка "мольной доли" различных сортов молекул воды при 25°С, предпринимается изучение влияния температуры и оценивается изменение в соотношении состояния различных сортов молекул (табл. 11).

Такой подход к анализу спектроскопических результатов имеет четкий физический смысл и применяется исследователями как в основной, так и фоновой областях спектра, хотя сам способ разложения спектра на составляющие бывает не настолько последователен, как в работе [252].

Необходимо обратить внимание на терминологию, из-за которой часто возникают недоразумения; следует различать понятия – типы молекул воды и структурные группы молекул воды. Под типом, или сортом, молекул обычно понимаются молекулы с определенным состоянием водородных связей; это состояние исследуется методами спектроскопии. Под структурой группы молекул понимается геометрическое расположение этих молекул в жидкой воде (рис. 31). Естественно, что три сорта молекул воды из четырех не существуют изолированно, вне структурных группировок. Например, в тетраэдре только одна молекула воды соответствует сорту s_2 , две

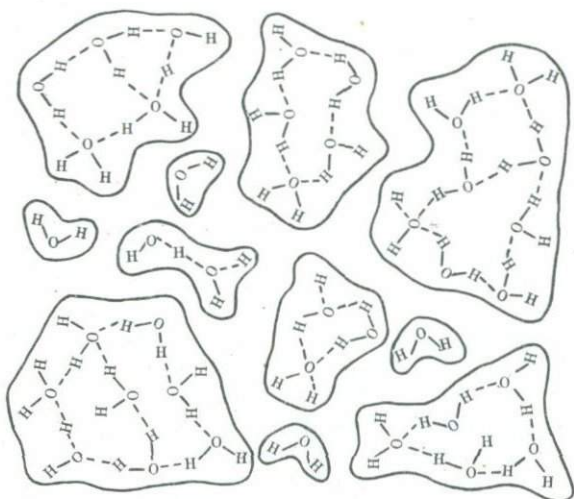


Рис. 31. Возможные варианты различных структурных группировок воды на основе смешанной модели [252]

молекулы соответствуют сорту s_0 и две оставшиеся – сорту s_1 . Поскольку в жидкой воде существуют более крупные группировки, то количество сортов s_0 и s_1 мало. Выделение сортов молекул воды по данным спектроскопических исследований – прием достаточно условный, позволяющий дать количественную оценку состоянию водородных связей в воде при различных температурах. Увеличение "молярной доли" того или иного сорта только косвенно указывает на преобразование в структуре воды, преобразование можно представить различными способами. Смещение понятий "сорт молекул воды" и "структурная группировка" приводит к дискуссии относительно интерпретации изобестической точки, существование которой некоторыми авторами трактуется как доказательство двухструктурности модели (см., например, [24, 252]). Ее наличие подчеркивает увеличение одного из сортов молекул за счет уменьшения другого. Но выделяемые сорта и их перераспределение при повышении температуры характеризуют только общее изменение в структуре воды, в которой эти сорта принимают участие. С этих позиций, вероятно, теряет смысл дискуссия о континуальной и смешанной модели только по спектроскопическим данным.

Существует большое количество других подходов к интерпретации спектроскопических данных, часть из них анализируется в критическом обзоре Б.З. Горбунова и Ю.И. Наберухина [24]. Однако описанный выше прием интерпретации спектроскопических данных основан на минимальном числе предпосылок, которые в определенной степени проверяются при исследовании разбавленных растворов в неактивных растворителях, а также путем сопоставлений со спектрами паров воды при различных температурах. По мере повышения

температуры и при уменьшении структурных группировок воды сорта молекул s_0 и s_1 могут становиться доминирующими, и тогда при соответствующих им частотах должны появляться максимумы. Но это вовсе не означает, что при высоких температурах эти сорта будут существовать изолированно, они только представляют важный элемент структуры. Естественно, это не относится к мономерам, которые представляют самостоятельный элемент структуры воды. В своих исследованиях Дж.Е. Вольрафен [290, 292] обнаружил, что для полного описания спектров H_2O и D_2O необходимо разложение на четыре гауссовские компоненты. Две компоненты высокочастотной полосы относятся к молекулам без водородной связи, два других пика характеризуют молекулы воды с водородными связями. Обнаруженные при 300 и 374°C два отчетливо выраженных пика [234] при частотах 3545 и 3650 $см^{-1}$ хорошо соответствуют данным Вольрафена для свободных ОН-групп. Четыре гауссовские компоненты оказываются практически одинаковыми по частоте как для молекул HOD , так и для H_2O и D_2O и совпадают для контуров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния (КР). Получены следующие частоты максимумов и площади (в скобках в %) компонент разложения контуров валентных колебаний H_2O в ИК- и КР-спектрах при 25°C:

КР 3250 (41)	3425 (39)	3530 (10)	3625 (10)
ИК 3240 (41,5)	3435 (42,5)	3540 (7)	3620 (8)

Частоты компонент и их интегральные интенсивности оказываются в обоих спектрах очень близкими, близки относительные интенсивности в КР- и ИК-спектрах двух высокочастотных линий, которые относятся к ОН- группам, не имеющим водородной связи (20 и 15% соответственно).

Следует отметить, что если две высокочастотные компоненты в разложении, проведенном Дж.Е. Вольрафеном, физически обоснованы и соответствуют по частоте состоянию воды при больших разбавлениях и в области высоких температур, то подразделение на две низкочастотные компоненты представляется условным. Таким способом предпринимается попытка в интерпретацию спектроскопических результатов вложить модельные представления о двухструктурном состоянии воды. Подразделение спектра на четыре гауссовские компоненты, а не на три, отвечающие сортам молекул s_0 , s_1 , s_2 , приводит к заниженной оценке интенсивности высокочастотных компонент.

Теперь следует остановиться на некоторых других подходах к анализу спектроскопических данных. М.А. Стыриковичем и др. [167] были измерены полосы поглощения валентных колебаний молекул воды в интервале 25–500°C и 0,1–40,4 МПа с шагом в 25°C и 2,0 МПа. Произведено разложение спектров на четыре структурные компоненты. Первая компонента представляет спектр с уширенной вращательной структурой, наблюдающийся в чистом виде при плотности пара около 0,01 $г/см^3$. Вторая компонента (выделена из спектра паров

небольших плотностей $0,03-0,1 \text{ г/см}^3$) представляет спектр легких ассоциатов, появляющихся в первую очередь за мономерами. Третья компонента характеризует структуру воды в переходной области при плотности $0,5-0,6 \text{ г/см}^3$. Положение этой переходной области определено по наличию перегиба на кривой зависимости интегральной суммарной полосы поглощения от плотности. Четвертая компонента представляет жидкое состояние воды. Разложение экспериментально полученных контуров на компоненты производилось путем решения системы линейных уравнений на ЭВМ. Обнаружена сильная зависимость структуры паров от давления и температуры. С ростом давления и плотности паров количество и разнообразие ассоциатов увеличивается, повышение температуры смещает равновесие в сторону легких ассоциатов. Показано, что структура 2 объединяет несколько ассоциатов и их спектр в основном обусловлен молекулами с одной невозмущенной ОН связью, что согласуется со структурой как открытого димера, так и циклических ассоциатов. Компонента 3, вероятно, характеризует либо сильно разрыхленную структуру льда, либо крупные ассоциаты из нескольких колец, в которых преобладают молекулы воды с тремя связями. Компонента 4, по-видимому, характеризует фрагменты жидкой воды с преобладанием молекул, образующих четыре связи. Из полученной зависимости весовых концентраций отдельных структур от температуры следует, что при давлении $30,3-40,4 \text{ МПа}$ и при 400°C присутствуют все четыре компонента, компонента 2 является доминирующей, а концентрация мономеров составляет не более 5%. При 500°C момеры составляют примерно 50%, остальная часть приходится на структуру 2 и небольшая часть относится к структуре 3. Авторы полагают, что концентрация мономеров найдена с точностью до $\sim 10\%$, концентрация структур 2, 3 и 4 следует рассматривать как оценочные, так как между ними нет четких границ.

Как следует из приведенных результатов, М.А. Стырикович и др. [167] применили оригинальный способ интерпретации спектров, не встречающийся в других исследованиях. Предпринята попытка анализа спектров на структурной основе, где четыре компонента выделены на основе дифференциации по плотности. Однако при существующем уровне знаний весьма сложно сделать верное заключение о преимуществах и физической обоснованности данного подхода, поэтому нами использованы спектральные данные для качественного анализа соотношения различных сортов молекул воды в рамках подхода, обсуждавшегося ранее. При температуре 400°C и при $40,4 \text{ МПа}$ спектры характеризуются максимумом при частоте около 3600 см^{-1} и имеют плечо при 3700 см^{-1} , максимумы соответствуют сортам молекул s_1 и s_0 соответственно. При 500°C и при $40,4 \text{ МПа}$ максимумы несколько смещаются в сторону высоких частот, а интенсивность поглощения падает.

В интервале частот от 14000 до 3750 см^{-1} В. Люкком и В. Диттером [260] были тщательно измерены спектры изотопных разностей воды при температурах от -10 до 400°C и критическом

объеме кюветы. Было обнаружено, что все полосы по мере повышения температуры испытывают плавное смещение в сторону высоких частот, а их интенсивности монотонно увеличиваются. В спектре первого обертона валентного колебания ОН молекулы НОД выделяется полоса при $\sim 1,4$ мк (7184 см^{-1}), в которую трансформируется спектр при высоких температурах. Ее ширина составляет 250 см^{-1} при 340°C и 320 см^{-1} при 400°C . Эта полоса приписывается мономерам. С использованием спектроскопических данных проведена оценка количества разрушенных связей в молекулах воды в зависимости от температуры, причем получена сходимость как по длине волны, так и по площади. На основании этих данных сделано заключение о среднем размере структурной группировки при каждой из температур и показано, что в критической точке вода должна полностью состоять из мономеров. Однако такой вывод плохо согласуется с полученными данными. Даже при 400°C вместе с полосой при $1,4$ мк (7184 см^{-1}) фиксируется максимум при $1,59$ мк (6287 см^{-1}), а интегральная интенсивность соответствующей полосы занимает значительную площадь. Разложение спектра на гауссовские составляющие, проведенное В. Люкком и В. Диттером, показало, что при 400°C примерно 20% молекул воды имеют водородные связи. Тем не менее в выполненном расчете авторы полагают, что 100%-ный разрыв связей достигается в критической точке воды, и этого представления В. Люкк придерживается и в дальнейшем [261].

Таким образом, при всем разнообразии подходов и способов анализа спектроскопических результатов достоверным представляется тот факт, что спектроскопические данные позволяют выделить различные сорта молекул воды, имеющие различное состояние водородной связи: s_0, s_1, s_2, s_m ; s_0, s_1 и s_2 представляют только отдельные элементы структуры воды, но не характеризуют структуру воды в целом. Используя зависимости "мольной доли" сортов молекул воды, можно количественно оценить процент разрушенных связей в системе, а по этой величине вычислить размерность структурных группировок на основе различных допущений. Одновременно в расчете необходимо учитывать структурное состояние воды по рентгенографическим данным. Однако комбинация спектроскопических и рентгенографических данных еще не приводит к однозначной трактовке структурного состояния воды и изменения этого состояния с повышением температуры, поэтому и существуют различные модели. В настоящее время важен поиск новых критериев, позволяющих ограничить вероятность произвольной трактовки. Существенную помощь при создании модели оказывают различные аномалии в свойствах воды, которые должны быть объяснены со структурной позиции. Такие попытки предпринимались различными исследователями, однако в последнее время было показано, что количество аномалий в свойствах воды значительно больше, чем предполагалось при построениях, следовательно, необходимо дальнейшее совершенствование моделей структуры воды.

Одновременное существование различных моделей структуры воды свидетельствует, что имеющиеся рентгенографические и спектроскопические данные являются необходимыми, но недостаточными для создания единой достоверной модели. Количественное описание свойств воды, возможное на основе различных моделей, также не гарантирует достоверности представлений. В то же время многие экспериментальные данные не принимаются во внимание потому, что они не соответствуют современным представлениям, хотя эти данные являются надежными и проверенными многократно.

Рентгенографические исследования однозначно свидетельствуют, что в воде существует тетраэдрическая координация молекул, подобная координации молекул в структуре льда I. Однако в жидкости существует только ближний порядок. Спектроскопические данные позволяют судить о различных сортах молекул, являющихся фрагментами структуры воды, но не дают информации о структурном состоянии воды. Комбинация результатов, полученных этими методами, оказывается недостаточной для однозначного заключения о достоверности модели, поэтому необходим поиск новых критериев, которые позволили бы уменьшить вероятность произвольной трактовки.

Глава 8

ГРАНИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0-500°C

Впервые предположение о полиморфизме жидкостей было высказано Н.А. Пушиным и И.В. Гребенщиковым в 1923 г. на основании определения температурного эффекта адиабатического расширения воды и фенола [162].

В жидкости при полиморфных переходах трудно ждать резкого изменения свойств, так как структуры обеих модификаций едва ли существенно отличаются. Обычно наблюдается некоторое незакономерное изменение в ее свойствах при различных температурах. В.Т. Славянским [162] была обнаружена точка перелома в функциональной зависимости вязкости от температуры при 53°C, которая подтверждает изменение в структуре воды выше и ниже перелома. Переломы на кривых вязкости были также обнаружены для жидкостей: сала, расплава азотнокислого кальция, хлористого бария и свинца. Обнаруженные переломы на графиках вязкости с функциональной шкалой служат еще одним подтверждением явления полиморфных превращений в жидком состоянии [162].

Начиная с 1939 г. в литературе появились сообщения, что на кривых растворимости и плавкости бинарных систем отмечаются скачки производной растворимости по температуре, хотя физические и химические свойства твердой фазы при этом остаются неизменными [197].

Было обнаружено, что кривая растворимости хлористого калия в воде испытывает излом (по данным одних авторов, при 22°C,

по данным других — при 27°C). Такого же характера перелом наблюдается и на кривой растворимости у КВг при 22°C и у КI при $11,6^{\circ}\text{C}$. Поскольку преобразований в структуре твердых веществ не наблюдалось, было выдвинуто предположение о связи преобразований с квазикристаллическим строением раствора. М.И. Шапаронов произвел [197] теоретическую оценку этих явлений и пришел к выводу, что эти явления связаны с фазовыми переходами второго рода в растворах электролитов. М.И. Шапаронов полагал также, что "фазовые переходы второго рода, связанные с перестройкой квазикристаллической решетки, могут иметь место не только в растворах, но и в чистых жидкостях. Мы надеемся, что в дальнейшем экспериментальные исследования подтвердят это предположение" (с. 116).

В литературе выдвигались различные предположения, что в свойствах воды и растворов электролитов внезапно происходят переходы при нескольких температурах, однако длительное время этим явлениям уделялось мало внимания. Только В. Дрост-Хансен [226] систематизировал различные аномалии в воде и водных растворах электролитов до 60°C ; он называл их "тепловыми аномалиями", или "скачками". Было показано, что аномалии проявляются в различных структурно чувствительных свойствах, таких, как плотность, удельная теплоемкость, вязкость, диэлектрическая постоянная, время поперечной релаксации протонного спина, показатель преломления, поглощение ИК-лучей и многие другие явления. Данные свидетельствуют о существовании аномалий в свойствах водных растворов электролитов и неэлектролитов. Аномалии проявляются также в поверхностных и межфазовых свойствах водных систем, в таких свойствах поверхности раздела между твердым веществом и водой, как дзета-потенциал и другие межфазные параметры [227]. В. Дрост-Хансен отмечал, что для выявления аномалий необходимы воспроизводимые и точные данные о свойствах воды и водных растворов, полученные через короткие температурные интервалы, чтобы была возможность точно оценить температуру проявления этих аномалий. Определение положения аномалий проводилось с использованием графического дифференцирования экспериментальных данных, при котором в точке скачка появляется явный разрыв производных второго или третьего порядка. Иной подход заключался в статистическом анализе имеющихся данных, в который включались самые различные проявления аномалий в свойствах воды и водных растворов электролитов. В результате установлено, что аномалии чаще всего наблюдаются при температурах 15, 30, 45 и 60°C в пределах точности $\pm 1-2^{\circ}\text{C}$.

В. Дрост-Хансен полагает, что температуры, при которых возникают аномалии, довольно слабо чувствительны к природе и концентрации растворенного вещества. Отклонения обычно не превышают одного или нескольких градусов при концентрациях не выше 2-5 M. Только сильные кислоты в концентрациях от умеренных до высоких могут значительно менять температуру проявления аномалий.

Таблица 12

Пределные температуры ионов [71, 75]

Ионы	r_i , нм	$T_{\text{пред.}}, ^\circ\text{C}$		Ионы	r_i , нм	$T_{\text{пред.}}, ^\circ\text{C}$	
		H_2O	D_2O			H_2O	D_2O
Na^+	0,099	12±2	9±2	Cl^-	0,181	38±2	32±2
K^+	0,133	60±2	78±2	Br^-	0,196	58±2	59±2
Rb^+	0,149	78±2	109	I^-	0,220	85±2	104
Cs^+	0,165	83±2	119				

Для количественной оценки структурных изменений растворителя в ионных процессах — гидратации, растворения и других — были разработаны новые методы исследования [71, 73]. Для этой цели использованы энтропийные характеристики как наиболее чувствительные к изменениям структуры растворителя. Было показано, что наиболее важное значение имеют структурные изменения растворителя в области ближней гидратации. Энтропийные характеристики рассчитаны для многих ионов, при этом предполагалось, что ΔS_{II} связано с двумя типами изменения структуры: с разрушением характерной для воды взаимной упорядоченности молекул (положительный вклад в энтропию) и ориентацией молекул воды вокруг иона (отрицательный вклад в энтропию). Суммарное значение ΔS_{II} зависит от преобладающего влияния одного из вкладов. В результате анализа установлено, что с повышением температуры ΔS_{II} ионов получает все большие по величине отрицательные значения, особое значение при этом придается предельным или критическим параметрам, отвечающим условиям перехода ионов из области положительной гидратации в область отрицательной. Температуры, соответствующие такому переходу, названы предельными: для некоторых ионов они представлены в табл. 12. Некоторые из предельных температур достаточно хорошо совпадают с температурами, выделенными В. Дрост-Хансенем.

Оригинальную модель структуры воды предложил С. Эрландер [232], использовавший в своих представлениях некоторые аномалии в свойствах воды и водных растворов неэлектролитов. В зависимости диэлектрической проницаемости, плотности воды, растворимости бензина в воде от температуры были выделены три температуры: 18, 43 и 60°C, при которых наблюдались аномалии. В растворимости бензина обнаруживается минимум при 18°C, в свойствах воды в обычной и дифференциальной форме представления результатов обнаружены отклонения от линейной зависимости при этих температурах. Одновременно систематизированы примеры других ано-

малый в свойствах воды и растворов электролитов. Эти температурные точки С. Эрландером выделены независимо, по крайней мере представленные результаты не повторяют данные В. Дрост-Хансена и отсутствует ссылка на соответствующие работы. В то же время применяемые подходы одинаковы — это дифференцирование данных по температуре и набор статистики аномальных явлений.

Мы обращали внимание, начиная с 1970 г. на ряд аномальных явлений в свойствах воды и водных растворов электролитов при повышенных температурах. Уверенно выделялись аномалии при 165, 250 и 350°C [113, 93], затем их количество существенно увеличилось [123]. Точки, в которых наблюдались различные аномалии, были названы особыми температурными точками воды. Мы проводили работы в области повышенных температур и давлений и не были знакомы с предшествующими исследованиями в данном направлении до 100°C. Аномалии, проявляющиеся в особых температурных точках, получили название граничных эффектов. Под граничными эффектами мы понимаем любые аномалии в свойствах воды и разбавленных растворов электролитов, такие, как минимумы или максимумы, изменения в наклоне кривых, резкие скачки и разрывы на производных, дисперсию, наблюдающуюся при температурах особых точек воды. Предполагалось, что граничные эффекты связаны со структурными превращениями в воде и разграничивают различные интервалы существования отдельных структурных разностей. Нами выделено восемь таких температурных точек; они отвечают температурам 4, 40, 100, 165, 225, 270, 340 и 410°C по линии насыщения с ее продолжением в высокотемпературную область. Учитывая данные В. Дрост-Хансена и С. Эрландера, к этому классу аномалий следует еще отнести аномалии при температурах 18 и 60°C, тем более что в дальнейшем появился ряд данных, на основании которых положение аномалий достаточно хорошо подтверждается (рис. 32).

При давлении насыщенного пара в этих точках на температурных кривых изменения констант диссоциации различных электролитов, степени гидролиза различных солей, состава комплексных соединений, растворимости минералов, электропроводности и некоторых термодинамических характеристик воды и растворов электролитов закономерно фиксируются экстремумы и перегибы (изменения угла наклона кривых). Менее отчетливо эти экстремумы и перегибы в особых точках проявляются на диаграммах растворимости минералов в воде и водных растворах. Из-за недостаточной точности измерения концентрации растворенного вещества в растворе, из-за погрешностей при оценке температуры, а также в силу сложности изучаемых систем в отдельных случаях перегибы или экстремумы могут отвечать не обязательно какой-либо из указанных температур, а наблюдаются в некоторой температурной области, лежащей вблизи них. В интервале температур, ограниченном двумя соседними особыми точками, часто обнаруживается слабая зависимость растворимости вещества от концентрации электролита или давления [93]. Особые темпера-

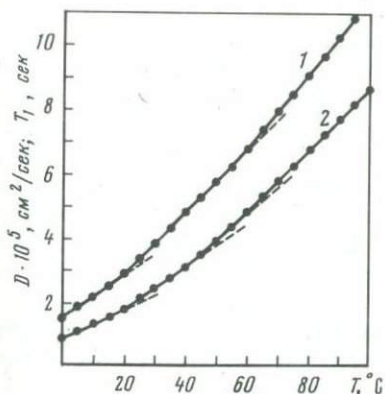


Рис. 32. Коэффициент диффузии и времени спин-решеточной релаксации в зависимости от изменения температуры [281]

1 - $D \cdot 10^5$ см²/сек; 2 - T_1 с

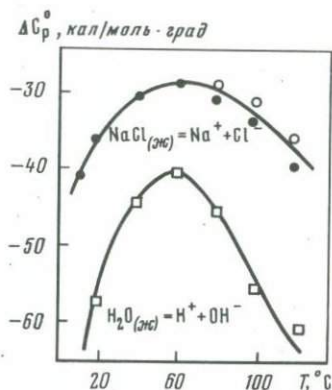


Рис. 33. Зависимость величины ΔC_p^0 некоторых реакций от температуры [190]

турные точки фиксируются как по первичным эффектам, связанным с изменениями различных характеристик воды на макро- и микроуровне, так и по вторичным эффектам, связанным с поведением растворенных веществ, однако первичные граничные эффекты в выявлении положения особых температурных точек играют главенствующую роль. По вторичным эффектам о положении особых температурных точек мы можем судить только в области больших разбавлений, поскольку с увеличением концентрации электролита быстро растет число молекул воды, связанных с ионами в гидратной оболочке, т.е. появляется структурный элемент, не свойственный чистой воде. Эта новая структурная группа может приводить к трансформации температуры проявления вторичных граничных эффектов, их смещению по температурной оси.

В различных структурных теориях вслед за Дж. Берналом и Р. Фаулером предпринималась попытка обоснования максимальной плотности воды при 4°C, одной из важнейших физических характеристик воды, определенной достаточно точно. Структурный смысл этой аномалии в свойствах воды не подвергается сомнению. В то же время в вязкости воды при этой температуре не обнаружено каких-либо аномалий. Вязкость воды была исследована [253] с точностью до 0,014% в интервале температур 0–10°C с шагом 0,5°C. Результаты измерений показали, что вязкость монотно уменьшается от 1,7907 при 0°C до 1,3060 при 10°C. В то же время для переохлажденной и свежеперегретой воды обнаружено аномальное изменение вязкости в области 4,0°C и 36,3–37,0°C [192]. Измерения вязкости проводили через 0,1°C с помощью вибрационного вискозиметра при политермическом нагревании воды

со скоростью 0,1 град/мин при температурах от $-2,0$ до 38°C . Высказано предположение, что указанные аномалии обусловлены структурными превращениями в жидком состоянии.

Вторая аномалия, обнаруженная при измерении вязкости при $36,3-37^{\circ}\text{C}$, близка к температуре минимума теплоемкости воды, которая по уточненным данным приходится на 38°C [261]. Минимум теплоемкости воды также учитывается во многих структурных теориях; со структурных позиций предпринимались попытки объяснения этой аномалии. Дж. Симсон и Н. Карр [281] методом ядерной спин-решеточной релаксации обнаружили, что около 40°C существует разброс в измеряемой величине. Обнаруженный эффект носит точечный характер. Они обратили внимание на близость температуры проявления данной аномалии к минимуму теплоемкости воды и точке отклонения результатов в магнитной восприимчивости воды. Аномальную температурную зависимость теплопроводности воды в интервале $35-45^{\circ}\text{C}$ наблюдал В.П. Фронтасев [181] и полагал, что она связана с фундаментальными изменениями в структуре воды.

Все приведенные результаты относятся к свойствам чистой воды, и если наблюдаемые явления связаны со структурными превращениями, то они должны проявляться и в растворах электролитов. Действительно, по данным экспериментальных исследований при 4 и 40°C обнаруживаются экстремумы растворимости, диссоциации электролитов и некоторые явления, систематизированные в табл. 13.

Экспериментальное изучение температурной зависимости пьезооптического коэффициента воды при температурах $5-90^{\circ}\text{C}$ на четырех спектральных линиях показало, что в отличие от других жидкостей пьезооптический коэффициент воды имеет минимум при температуре $40-60^{\circ}\text{C}$ [280]. Среди других известных явлений следует указать на флуктуацию в электронной поляризуемости воды при $55-57^{\circ}\text{C}$ [182]. При 60°C наблюдаются максимумы теплоемкости реакций (рис. 33) ионизации воды и NaCl [190]. Обнаружены также минимум электрострикции в области $60-70^{\circ}\text{C}$ [78], наличие которого объясняется протеканием двух конкурирующих процессов: разупорядочиванием ажурной структуры воды в растворах K_2SO_4 и ростом внутреннего объема ионов с температурой. Вблизи этой температуры наблюдается максимум электропроводности для ряда соединений трехвалентных металлов [100].

Значительное число аномалий относится к температуре 100°C . Поскольку исследования в этой области температур проводятся в закрытом объеме, различные обнаруживаемые явления не связаны с процессом кипения, а имеют связь со структурными превращениями в воде. Интересное явление обнаружено при исследовании ИК-спектров H_2O в D_2O . Параметры контура полосы — коэффициент экстинкции в максимуме полосы ($K_{\text{макс}}$), интегральная интенсивность полосы (B) от температуры при давлении $10,1$ и $25,3$ МПа ведут себя аномально. Для этих изобар интегральная интенсивность при 100°C выше, чем при 20°C , а для изобары $50,5$ МПа этот

Таблица 13

Граничные эффекты при температурах от 0 до 500°C

Т, °С	Процессы, явления (наблюдаемый эффект)	Источник
4	Максимальная плотность воды Аномалия вязкости воды при политермическом нагревании Максимум энергии активации электропроводности морской воды, раствора 0,1 М КСl, 1,0; 0,33; 0,1 М НСl. Перегибы на кривой для растворов 0,01 и 0,02 М НСl.	[16] [192] [251]
18	Перелом в температурной зависимости коэффициента диффузии и времени спин-решеточной релаксации для воды Минимум растворимости бензина в воде Предельная температура для диоксана при 15-20°C Минимум вязкости раствора NaCl при 20-30°C	[281] [232] [153] [131]
40	Минимум теплоемкости воды при 38°C Аномалия вязкости воды при 36,3-37,0°C Аномалия в теплопроводности при 35-45°C Флуктуация времени спин-решеточной релаксации в воде около 40°C Максимум изотермической сжимаемости для всех растворов электролитов между 40 и 50°C Максимум парциальной молярной теплоемкости растворов NaOH и NaCl Максимум растворимости гипса Максимум растворимости гелия Минимум пьезооптического коэффициента воды при 40-60°C	[260] [192] [181] [281] [264] [294] [191] [248] [280]
60	Аномалия в электронной поляризуемости воды при 55-57°C Максимум теплоемкости реакции ионизации H ₂ O и NaCl при 60°C Предельная температура для Вг ⁻ при 59 ± 2°, К ⁺ при 60 ± 2°C Минимум объема электрострикции водных растворов K ₂ SO ₄ между 60-70°C Предельный парциальный молярный объем КВг и NaCl имеет максимум при 60°C Максимум электропроводности трехвалентных солей около 60°C Гипс-ангидритовое превращение при 57°C	[182] [190] [75] [78] [222] [100] [191]

Таблица 13(продолжение)

T, °C	Процессы, явления (наблюдаемый эффект)	Источник
100	Аномалия в поведении параметров контуров полосы поглощения ИК-спектров	[12]
	Максимум электропроводности шавелевой, фосфорной и серной кислот при 90–100°C	[84]
	Максимум электропроводности растворов сульфата цинка и кадмия	[100]
	Максимум электропроводности сульфатов никеля и кобальта. Скачок в ΔH° и ΔG° при 100–120°C	[85]
	Максимум растворимости барита в воде при 100°C	[216]
	Минимум растворимости ксенона, метана, кислорода, азота в воде при $100 \pm 10^\circ\text{C}$	[248]
	Превращение гипса в бассанит при 97°C	[191]
165	Перелом в зависимости $\frac{\partial V^\circ}{\partial T}$ и $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ от температуры	[123]
	Второй максимум электропроводности разбавленных растворов серной кислоты при 170°C	[84]
	Минимум растворимости CO ₂ в воде и растворах хлорита натрия при 160–180°C	[191]
	Максимум электропроводности растворов хлорида никеля и кобальта при 160–180°C	[85]
	Перегиб на кривых гидролиза хлорида никеля и цинка при 165°C	[114]
	Перелом в зависимости \bar{n} от температуры для соединений PbCl _n около 165°	[123]
	Превращение гетита в гематит при 165–170°C	[279]
225	Перелом в зависимости $\frac{\partial V^\circ}{\partial T}$ и $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ от температуры	[123]
	Максимум электропроводности растворов хлоридов кальция и магния	[62]
	Начало реакций ионного обмена при 225°C	[114]
	Перелом в зависимости \bar{n} от температуры для соединения PbCl _n при 225°C	[123]
225–270	Эффект слабой зависимости растворимости пирита от концентрации HCl кварца и ангидрита от давления	[93]
270	Перелом в зависимости $\frac{\partial V^\circ}{\partial T}$ и $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ от температуры	[123]

Таблица 13 (окончание)

Т, °С	Процессы, явления (наблюдаемый эффект)	Источник
	Максимум времени спин-решеточной релаксации воды и смеси обычной и тяжелой воды около 280°C	[283]
	Максимум электропроводности растворов KCl и NaCl при 270°C	[62, 209]
	Минимум в зависимости \bar{n} от температуры для соединений $FeCl_n$	[94]
	$V_{P,T}^0 = f(t)$ для SiO_2 (акв) меняет знак при 265°C, $S_{P,T}^0 = f(t)$ имеет минимум при 275°C, а $H_{P,T}^0 = f(t)$ - максимум	[293]
	Переход вайраakit-ломонит вблизи 270°C	[77]
340	Максимумы в зависимости $\frac{\partial V^0}{\partial T}$ и $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ от температуры при 340°C	[123]
	Перелом в термодинамических функциях активации вязкого течения воды и водных растворов электролитов около 350°C	[136,137]
	Полное разрушение льдоподобного каркаса при 343°C. Расчет по уравнению Крестова	[72]
	Максимум растворимости кварца в воде около 330°C	[256]
	Максимум растворимости аморфного кремнезема при 340°C	[236]
	Аномалия в растворимости галенита в разбавленных растворах HCl при 341-342°C	[123]
	Максимум в зависимости \bar{n} от температуры для $FeCl_n$ при 341°C	[94]
	Переход вайраakit-анортит вблизи 340°C	[77]
	Переход каолинит-пиррофилит при 340°C	[34]
410	Флуктуация в растворимости пирита при 416°C	[94]
	Минимум растворимости ангидрита в присутствии 2,08 M NaCl при 395°C	рис. 22
	Изохронная кинетическая кривая реакции гидратации оливина имеет максимум вблизи 400°C	[47]
480	Флуктуация в растворимости пирита в 2,08 M NaCl при 466-470°C	[124]
	Аномалия в растворимости сфалерита при 470°C	рис. 15
480	Изохронная кинетическая кривая синтеза пиррофилита имеет максимум при 480°C	[47]

участок отличается меньшими значениями, чем при высоких температурах. Такой характер поведения интегральной интенсивности полосы кажется правдоподобным, если обратиться к зависимости полуширины от температуры: для всех трех изобар кривые проходят через максимум при температурах $100-125^{\circ}\text{C}$ [12]. Аномальные явления также характерны для различных свойств растворов электролитов. Так, в электропроводности сульфатов никеля и кобальта обнаружен максимум (рис. 34), в величинах свободной энергии, энтропии и энтальпии диссоциации этих электролитов наблюдается скачкообразное изменение в области температур максимальной электропроводности $100-120^{\circ}\text{C}$, что свидетельствует о коренной перестройке форм ионных образований [85]. При этих же температурах наблюдается максимум электропроводности сульфатов цинка и кадмия (рис. 35). По мере повышения их концентрации в растворе максимум смещается от 100°C в сторону высоких температур (рис. 36). Изобарная растворимость барита имеет максимум около 100°C в воде. Максимум смещается к высоким температурам в растворе NaCl по мере увеличения концентрации и в 4 M NaCl исчезает [217]. На температуру $100 \pm 10^{\circ}\text{C}$ приходится минимум растворимости некоторых газов в воде, и парциальная моляльная энтальпия растворения проходит в этой температурной области через нуль [248].

Интересно, что парциальная моляльная энтропия растворения этих же газов проходит через нуль уже в следующей особой температурной точке — при 165°C .

Заканчивая описание граничных эффектов в области до 100°C , необходимо отметить еще одно обстоятельство. При бесконечном разведении, где отсутствуют ион-ионные взаимодействия, предельный парциальный моляльный объем электрострикции представляет значительный интерес. Л. Данн [222] отмечает, что наблюдаемые максимумы на кривых $\bar{V}-T$ могут быть объяснены только взаимодействием ион-растворитель. Они, вероятно, связаны со структурными изменениями в растворителе в интервале температур $0-100^{\circ}\text{C}$. Такие структурные изменения, по всей видимости, влияют на степень гидратации различных ионов в растворе. Аналогичная проблема существует при интерпретации осмотических коэффициентов в интервале $0-100^{\circ}\text{C}$ [222]. При описании различных явлений подчеркивалась интерпретация со структурных позиций, которую предлагают исследователи при изучении аномальных явлений в свойствах воды и разбавленных растворов электролитов.

Существуют представления, что нельзя рассматривать с единой позиции различающиеся свойства, так как аномальный результат может быть объяснен и с других позиций. Это в определенной степени можно признать справедливым, однако главной первопричиной появления аномальных результатов представляются структурные преобразования в воде по мере повышения температуры, и в этом заключается наиболее общий подход, выделяемый различными исследователями.

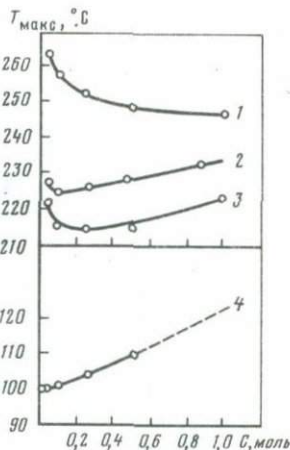
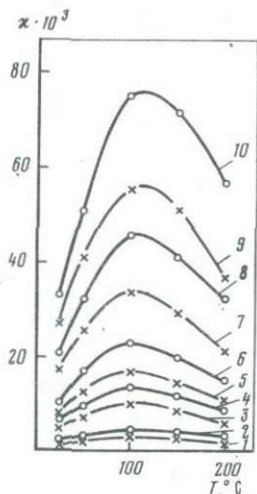
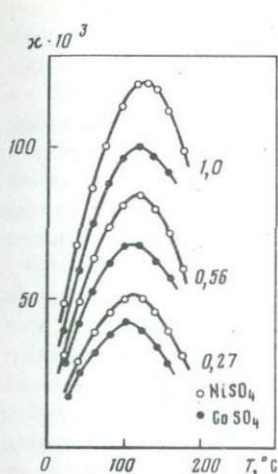


Рис. 34. Удельная электропроводность растворов сульфата кобальта и никеля в зависимости от изменения температуры [85]

Цифры на кривых – концентрации (моль/л)

Рис. 35. Изменение удельной электропроводности в зависимости от температуры [100]

Растворы CdSO_4 : 1 – 0,01 M; 3 – 0,05 M; 5 – 0,1 M; 7 – 0,25 M; 9 – 0,5 M; растворы ZnSO_4 : 2 – 0,01 M; 4 – 0,05 M; 6 – 0,1 M; 8 – 0,25 M; 10 – 0,5 M

Рис. 36. Зависимость температуры максимума удельной электропроводности от концентрации для водных растворов [100]

1 – KCl; 2 – MgCl_2 ; 3 – CaCl_2 ; 4 – CdSO_4 ; ZnSO_4

Свойства воды при температурах выше 100°C исследованы менее подробно, следовательно, известно меньше граничных эффектов, проявляющихся в интересующей нас области. Их наличие можно установить, используя, в частности, первые и вторые производные различных свойств воды от температуры. С этой целью нами проведено численное дифференцирование зависимости удельного объема и диэлектрической проницаемости от температуры методом конечных разностей при равноотстоящих значениях аргумента, результаты представлены на рис. 37. Оказалось, что зависимость производной диэлектрической постоянной по температуре можно представить линейными участками с различными углами наклона. Смена наклона происходит при $165, 225, 270^\circ\text{C}$; при 340°C фиксируется выпадающая точка (рис. 37, а). Аналогичный подход был применен при установлении зависимости производной удельного объема по температуре от изменения температуры (рис. 37, б). Зависимость также разбивается на ряд линейных участков с различными углами наклона; угол наклона прямых меняется при $40, 165, 225, 270^\circ\text{C}$, а при 340°C фиксируется

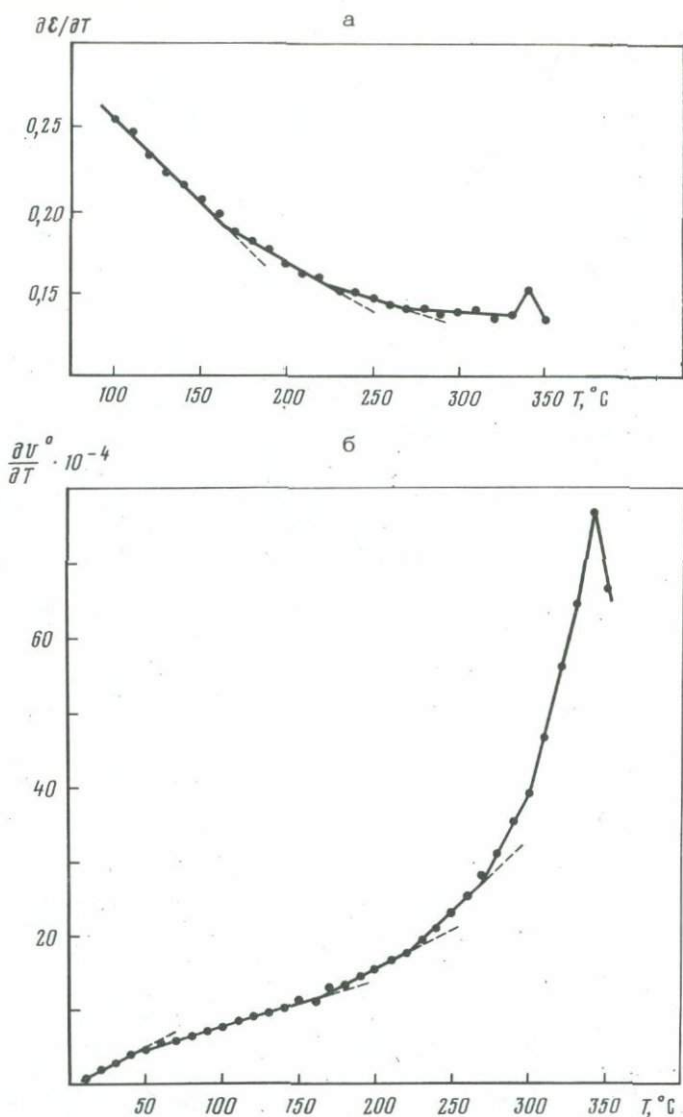


Рис. 37. Скорость изменения диэлектрической постоянной (а) и удельного объема (б) воды в зависимости от изменения температуры

максимум. Значения температур, для которых отмечаются экстремум и перегибы на кривых при численном дифференцировании данных, полученных Г. Акрлофом и Х. Ошри [208] и М.В. Вукаловичем [16], практически совпадают. Это свидетельствует, что ошибки, вызванные погрешностями в исходных данных, отбрасыванием членов

ряда и др., не оказывают значимого влияния на разности интерполяционной формулы и конечные результаты расчета. Строгое решение задачи по оценке этого влияния достаточно сложно и составляет предмет специальных исследований [68]. Каких-либо других эффектов, происходящих в воде при температурах 165 и 225°C, в литературе обнаружить не удалось, но для них известен ряд явлений в свойствах разбавленных растворов электролитов. В зависимости удельной электропроводности от температуры растворов хлоридов кобальта и никеля обнаружен максимум, приходящийся на 160–180°C. Его положение определено приблизительно, так как исследование выполнялось с шагом в 20–40°C [85]. Вблизи указанной температуры находится минимум растворимости CO₂ в воде и водных растворов электролитов [86, 191]. Более определенные сведения о температуре проявления этой особой точки воды были получены на основании данных по фильтрации хлоридов никеля и цинка через фильтры различного состава [114]. При всей сложности исследуемого процесса однозначно выявлялась температура 165°C – по изменению угла наклона кривых независимо от состава фильтра. Аналогично менялась зависимость не только pH исследуемого раствора, но и pH раствора при течении в свободном пространстве, т.е. без фильтров (рис. 38). Эти данные в сочетании с некоторыми другими и явились основанием для анализа свойств растворителя при определенных температурах. В некоторой мере представленные на рис. 38 результаты подтверждают представление В. Дрост-Хансена, что аномалии имеют место при исследовании как объемных, так и поверхностных свойств, но в последнем случае они могут быть смещены по температуре.

Следующий перелом на кривых (см. рис. 38) относится к температуре несколько выше 250°C, но он в значительной степени (для кривой 2) может быть связан с реакциями обмена K⁺, Na⁺ и Ca²⁺, присутствующих в виде примесей в фильтре, на никель из раствора. Начало этих реакций приходится на 225°C – следующую особую температурную точку (рис. 39). Эти данные могут свидетельствовать, что изменения в структуре воды определяют направление реакций между раствором и твердой фазой. Более существенно роль структурных изменений должна проявляться в реакциях, протекающих с поглощением воды, реакциях гидратации минералов (см. табл. 13). Среди других граничных эффектов при 225°C следует отметить максимум электропроводности хлоридов магния и кальция; соответствие становится более полным при понижении концентрации электролитов [62]. На рис. 36 представлена зависимость положения максимума электропроводности для некоторых солей от концентрации раствора [63]. Граничный эффект при этой температуре проявляется на кривой зависимости среднего числа ионов хлора, приходящихся на ион свинца, установленный при изучении растворимости галенита (см. рис. 10).

Положение следующей особой температурной точки подтверждается наличием еще одной аномалии в свойствах воды. Время спин-

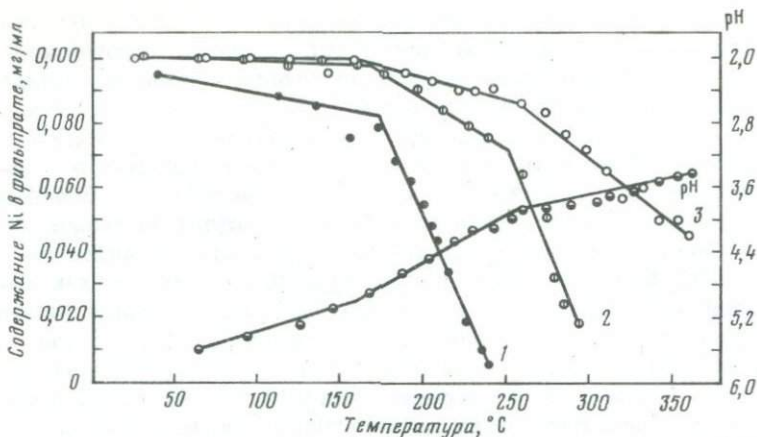


Рис. 38. Содержание никеля в фильтре при фильтрации 0,100 мг/мл раствора NiCl_2 через кварцевый (3), цирконовый (2) и рутиловый (1) фильтры; pH исходного раствора (без фильтра); давление 27,4 МПа

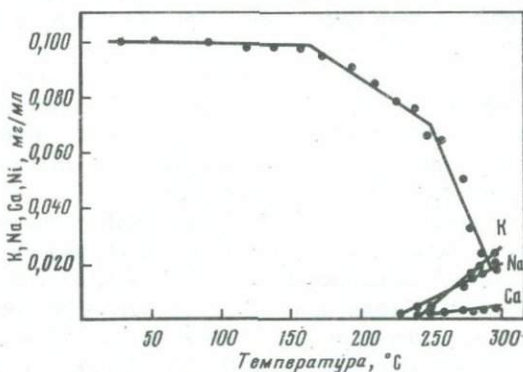


Рис. 39. Вытеснение никеля калием, натрием и кальцием при фильтрации раствора NiCl_2 через рутиловый фильтр; давление 27,4 МПа

решеточной релаксации воды и смеси тяжелой и обычной воды проходит через максимум ниже 280°C . Д. Смит и Дж. Паулюс [283] произвели разложение T_1 на вклад за счет спин-дипольной и спин-вращательной релаксации. Оценка спин-вращательной релаксации в температуре максимума приводит к очень низкому значению:

$r_{\text{вр}} = 2,87 \cdot 10^{-15}$ с и спин-дипольному: $r_{\text{д}} = 1,56 \cdot 10^{-13}$, при критической температуре эти величины соответственно составляют $r_{\text{вр}} = 5,06 \cdot 10^{-15}$ с и $r_{\text{д}} = 7,56 \cdot 10^{-14}$ с. То есть время спин-дипольной релаксации на порядок – два больше времени спин-вращательной, в то время как в критической точке обычных жидкостей эти величины примерно равны (время релаксации диэлектрической постоянной определяется временем вращения молекулы), и в этом

отношении вода представляется необычной жидкостью. Даже в интервале 400–600°C различие между временем спин-вращательной и спин-дипольной релаксаций составляет примерно полпорядка [254]. Как следует из рис. 36, удельная электропроводность хлорида калия в области низких разбавлений обнаруживает максимум при 270°C. По мере повышения концентрации максимум электропроводности смещается в сторону низких температур. Аналогичная зависимость характерна и для растворов хлорида натрия; электропроводность была исследована в интервале температур до 300°C и давлений от 25,3 до 505 МПа [209]. Положение максимума меняется не только с концентрацией хлорида натрия, но и зависит от давления. При постоянной концентрации раствора температура максимальной электропроводности увеличивается с ростом давления; при постоянном давлении максимум электропроводности смещается в сторону низких температур по мере увеличения концентрации.

Наиболее отчетливые граничные эффекты установлены при 340°C. Для этой температуры характерны экстремумы в зависимости $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ и $\frac{\partial V}{\partial T}$ от температуры, наблюдается аномальное изменение растворимости галенита (см. рис. 9). Вблизи этой температуры фиксируются экстремумы в некоторых термодинамических характеристиках вязкого течения воды и водных растворов электролитов [136, 137], а именно: энтропия активации, вязкого течения проходит через максимум при 350°C. Растворимость кварца в воде проходит через максимум выше 330°C [256]; максимум растворимости аморфного кремнезема при давлении насыщенного пара приходится на 340°C [236]. Более полный перечень граничных эффектов при 340°C и других температурах выше 100°C представлен в табл. 13.

Исследования свойств воды и водных растворов электролитов в высокотемпературной области (выше 400°C) обычно проводятся с шагом в 50°C и более, поэтому возможные аномалии практически не охарактеризованы. Исключение составляют исследования по гидратации минералов, где температура перехода определяется достаточно надежно. Выполненные экспериментальные исследования свидетельствуют о наличии аномалий. В первую очередь следует обратить внимание на аномалию, обнаруженную при изучении растворимости пирита при 413–416°C (см. рис. 3). Если в интервале 350–450°C растворимость пирита при различных исходных концентрациях HCl в пределах ошибки измерений описывается линейной зависимостью, то результаты при 416°C выпадают. Такой слабый граничный эффект, полученный методом растворимости, можно было бы считать случайным, если бы он не повторялся при изучении растворимости других минералов. Минимум растворимости обнаружен нами при изучении равновесий в системе CaSO₄–HCl–NaCl–H₂O (см. рис. 22). Он приходится на температуру около 398°C, т.е. смещен относительно проявления первого эффекта в разбавленных растворах на 18°C. Смещение проявления граничного эффекта мо-

жет произойти из-за присутствия в растворе 2,08 M NaCl. Такое предположение имеет определенное основание, если обратить внимание на характер зависимости максимума электропроводности от концентрации KCl (см. рис. 36) и аналогичной зависимости для NaCl. Если предположить, что при повышении концентрации происходит смещение особой точки, тогда аномалия в растворимости пирита и минимум в растворимости ангидрита — явления одного порядка, но температура в последнем случае смещена на 18°C из-за присутствия в растворе 2,08 M NaCl.

Наиболее высокотемпературный граничный эффект зафиксирован нами при 467–470°C при изучении растворимости различных минералов в присутствии 2,08 M NaCl. При этих температурах обнаружен аномальный рост растворимости пирита (см. рис. 7).

Такой же аномальный результат получен при изучении совместной растворимости пирита и сфалерита (см. рис. 15) и в некоторых других, в которых положение аномалий еще уточняется. Если учесть, что 2,08 M NaCl смещает положение граничного эффекта на 15–20°C по сравнению с температурой его проявления в чистой воде, то можно полагать, что эта аномалия имеет место при 485–490°C. Действительно, в этой температурной области была обнаружена резкая невоспроизводимость результатов в растворимости антимонита, хотя при более низких и при более высоких температурах она не превышает 1–3%. Положение этих двух особых точек характеризуют также кинетические данные, полученные при изучении реакций гидратации некоторых минералов в воде. Оказывается, что изохронные кинетические кривые реакций гидратации проходят через максимум около 400 и 480°C [47]. Данные получены при давлении 101–151 МПа, следовательно, возможно некоторое смещение максимумов по сравнению с положением особых точек на продолжении линии насыщения.

Область температур выше критической представляется довольно монотонной, этому представлению способствуют данные по электропроводности растворов электролитов. Установлено, что выше 400°C вплоть до 800°C константы диссоциации электролитов практически не меняются [150]. Поскольку электропроводность весьма чувствительна к изменениям, происходящим в воде, можно полагать, что выше 400°C в структуре воды каких-либо существенных изменений не происходит.

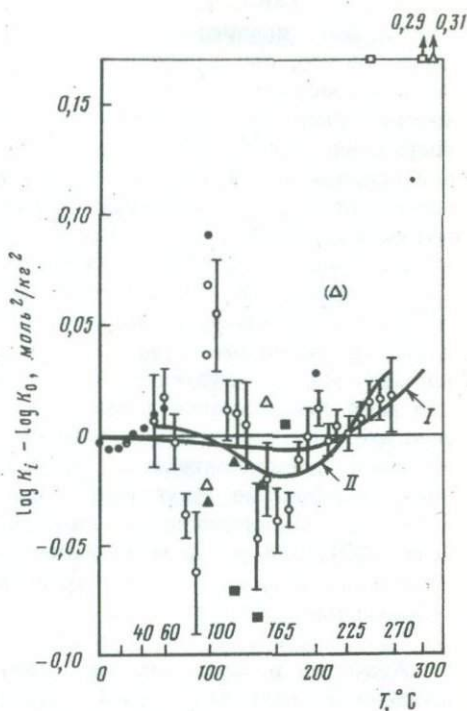
В описание особых температурных точек мы в соответствии с [123] не включили критическую точку воды (374°C), поскольку полагали, что она не имеет структурного смысла, а представляет собой только границу фазового перехода. Существует ряд температур, для которых известны разнообразные эффекты в свойствах воды и растворов электролитов, но, на наш взгляд, они не входят в систему граничных эффектов, проявляющихся в особых температурных точках, которым мы придаем определенный физический смысл.

Рис. 40. Разброс экспериментальных значений констант ионизации воды [286]

$\log K_0$ - результаты авторов, $\log K_1$ - предшествующие данные. Сглаженные кривые I и II получены с помощью различных поправочных коэффициентов

Важнейшая роль в интерпретации физического смысла явлений принадлежит флуктуациям измеряемых величин в особых температурных точках. Направленные исследования таких явлений исключительно редки, практически из приведенных данных невозможно установить, имеют ли место флуктуации при проявлении экстремумов, перегибов, поскольку аномальные результаты обычно исключаются. В этом плане весьма инте-

ресны предсказания, сделанные М.А. Шахпароновым [197]. Если в жидких системах фазовые переходы второго рода широко распространены, то наряду с наличием термодинамического равновесия в растворах большую роль играет флуктуационное равновесие. Поскольку флуктуации характеризуют отклонения от второго закона термодинамики, значительное развитие флуктуаций может вызывать заметный разброс точек при исследовании равновесных свойств, причем разброс точек может превышать точность измерений. Растворимость, упругость пара, поверхностное натяжение и другие свойства раствора оказываются в этом случае зависимыми не только от самих условий термодинамического равновесия, но и от истории возникновения этих равновесий. Быть может, этим отчасти и объясняется нередко наблюдаемая разница в измерениях термодинамических свойств, выполненных разными авторами. Она оказывается довольно часто неожиданно большой, несмотря на значительную точность и тщательность измерений. Кроме того, часто в процессе исследования точки, слишком сильно отклоняющиеся от среднего результата, отбрасываются. Возникает вопрос, не являются ли эти часто встречающиеся заметные отклонения от среднего значения при измерении свойств растворов одним из проявлений, разыгрывающихся в растворах флуктуационного равновесия [197]. Представления о фазовых превращениях второго рода, развитые М.А. Шахпароновым на примере



скачков на кривых растворимости солей в области насыщения, к структурным превращениям в воде могут не иметь отношения: скорее всего, они характеризуют изменения в гидратной структуре ионов по мере повышения температуры. Тем не менее следствия, которые были распространены на чистую жидкость, находят подтверждение при исследовании самых разнообразных свойств. Так, при приближении к особой температурной точке воды и в самой особой точке часто фиксируются результаты, несомнимые с общим характером кривой [123]. При широко распространенном использовании статистических методов обработки такие аномальные данные обычно не учитываются. Но такие отклонения и неудовлетворительная воспроизводимость результатов, имеющая точечный характер, в данном случае закономерны и связаны с нестационарностью процесса структурного превращения воды. Так, например, при всей тщательности и высокой точности измерений электропроводности чистой воды константы ионизации, полученные различными исследователями, различаются весьма заметно. При этом наибольшие флуктуации значений приходятся на особые точки и прилегающие к ним узкие температурные области (рис. 40). Все это весьма наглядно подтверждает предположение М.А. Шапаронова о флуктуационном равновесии при фазовых переходах второго рода.

Аномалии в свойствах воды связывались с полиморфными превращениями, начиная с 1923 г. В. Дрост-Хансен систематизировал все экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии аномалий при температурах до 60°C .

На основе анализа статистики проявления различных аномалий в свойствах воды нами было показано, что аномалии встречаются при температурах до 500°C . Различные проявления аномальных свойств в воде и разбавленных водных растворах электролитов были названы граничными эффектами, а температуры, в которых они проявляются, — особыми температурными точками.

Таких температурных точек с учетом предшествующих данных выделяется одиннадцать: при 4, 18, 40, 60, 100, 165, 225, 270, 340, 410–416 и $480\text{--}490^{\circ}\text{C}$. Каждая из особых точек характеризуется значительным числом граничных эффектов.

Важным классом граничных эффектов, проявляющихся в особых температурных точках воды, являются резкие флуктуации в измеряемых величинах, наблюдаемые в пределах одного–двух градусов от особой точки. Такие результаты с использованием статистических методов обычно отбрасываются как случайные, однако их проявление закономерно и теоретически обосновано М.И. Шапароновым.

Связь особых температурных точек с полиморфными превращениями в воде

При обсуждении аномалий свойств воды и водных растворов электролитов многие исследователи отмечают, что появление этих аномалий связано со структурными изменениями, однако конкретный характер такой зависимости обычно не обсуждается. Тем не менее существование такого класса явлений предсказывалось М.А. Шаптаровым в 1953 г. [197]. Он полагал, что в чистой воде возможны фазовые превращения второго порядка, которые приводят к проявлениям флуктуации в измеряемых величинах.

В. Дрост-Хансен [226] также связывал выделенные им тепловые аномалии с фазовыми переходами высшего порядка и полагал, что теория структуры воды должна учитывать возможность существования аномалий и предсказывать их появление. И если аномалии представляют собой проявления фазовых переходов высшего порядка, то в воде должны присутствовать структурные элементы определенного размера. Тогда необходимо исключить из рассмотрения осредненные структурные модели [226]. Ф. Смит отмечал, что в сиботаксических группах жидкости возможны полиморфные превращения, которые должны вызывать скачки второго порядка на кривых зависимости объема, энтропии и других характеристик воды от давления и температуры [164]. Нами показано [123], что производные $\frac{\partial V^0}{\partial T}$ и $\frac{\partial \epsilon}{\partial T}$ от T не дают разрывов, но зависимость разбивается на ряд линейных участков, следовательно, вторые производные прерывисты. Наличие разрывов подтверждает представления о существовании фазовых превращений высших порядков в воде по мере повышения температуры.

О фазовых превращениях первого рода мы говорим, когда наблюдается переход кристалл-жидкость или кристалл-кристалл, при первом переходе меняется агрегатное состояние вещества, при втором происходит полиморфное превращение, т.е. меняется структура вещества при постоянном химическом составе. При фазовых переходах первого рода структура вещества при определенной температуре меняется скачком, соответственно скачки фиксируются на многих измеряемых величинах, характеризующих различные физические свойства. В условиях фазовых переходов высших порядков измеряемые величины макросвойств не дают скачков, но они обнаруживаются на производных первого, второго и более высоких порядков. Как следует из представленных данных (см. рис. 37), такие переходы в воде существуют при различных температурах, поэтому важно правильно описать физический смысл наблюдаемых явлений. Ясно одно, что они должны каким-то образом быть связа-

ны со структурными превращениями в воде, возникающими при последовательном увеличении температуры. Если фазовое превращение первого рода представляет скачкообразный переход от одной структуры к другой, то фазовые переходы высших порядков можно представить как полупревращение. То есть ниже особой точки должны существовать две структуры, различающиеся характеристиками, в том числе и энергетическими, но одна из них должна доминировать — выше особой точки и соответствующего скачка на производных должна доминировать другая структурная группировка, а в точке скачка концентрация этих двух структурных группировок должна быть тождественна. Именно при таком варианте преобразований первые производные по температуре будут обнаруживать перелом, а вторые — разрыв. Фазовый переход более высокого порядка мы должны получить при наличии трех структурных типов, когда одна структура будет резко доминирующей, а для двух других в точке скачка производных будет фиксироваться равенство концентраций этих структурных групп.

К заключению о равенстве воздействия (или концентрации) двух структурных групп воды в особых точках можно подойти не только с позиции фазовых переходов высших порядков, но используя другую аргументацию. Достаточно хорошо известно, что различные флуктуации в измеряемых величинах могут возникать тогда, когда действие равно противодействию: например, кипение воды, дробление, поглощение и т.д. Флуктуации в воде будут проявляться, когда будет достигнуто равенство воздействия двух структурных группировок или равенство их мольной доли. Поскольку особых температурных точек выделено много, необходима последовательная смена структурных группировок, чтобы в каждой из особых точек фиксировалось равенство мольной доли; следовательно, необходимо определить и температуры, при которых эти структурные группы будут появляться и исчезать. Кроме особых температурных точек, других аномалий мы пока не знаем. Значит, необходимо предположить, что в особых точках также происходит исчезновение одной структурной группировки и появление другой, т.е. в особых точках происходит также фазовый переход первого рода, но он не может быть зафиксирован, поскольку исчезающая структурная группировка имеет бесконечно малую концентрацию в особой точке и тоже относится к появляющейся структурной группировке.

Особые точки воды как проявления фазовых переходов, вероятно, могут быть обоснованы с позиции различных моделей, в которых определено состояние водородных связей в широком интервале температур. В качестве примера можно привести модель В.Люкка [261], близкую к континуальной. Он полагает, что неполярные и слабополярные жидкости можно охарактеризовать с помощью простой дырчатой модели, в то время как для жидкостей, имеющих высокую пропорцию водородных связей, необходимо учитывать дополнительно дефекты ориентирования этих связей. Дефектные ячейки ориентирования разделяются не по статистическому принципу, а объединяют —

ся по зонам, скапливаются в плоскостях разрывов. Предполагается, что открытые водородные связи располагаются на поверхности упорядоченных участков. Протяженность упорядоченного участка молекул воды при 0°C составляет 400 молекул, при 100°C имеется еще участок в 40 молекул, связанных водородными связями, причем эта доля по мере изменения температуры медленно уменьшается вплоть до критической точки.

Энергия образования одной дырчатой ячейки, по данным В. Люкка, зависит от степени порядка и угла ориентирования. Если удалить в решетке льда одну молекулу из кольца, состоящего из шести молекул, то оставшиеся молекулы будут образовывать кольцо из пяти молекул. В таком кольце угол ориентирования водородной связи становится менее благоприятным, и если к нарушенной ячейке привнести дополнительную энергию, то вероятность образования дополнительных дефектов ориентирования в ней будет выше, чем в ненарушенном кольце из шести молекул. Статистическая термодинамика с помощью такого простого обстоятельства, как зависимость энергии нарушения ячейки от степени упорядочения, может показать, что таким путем должна происходить некоторая разновидность фазового перехода, при которой степень упорядочения скачкообразно изменяется [261]. Зависимость дефектных ячеек ориентирования (или свободных водородных связей) от температуры довольно монотонна, но, как следует из предыдущего, при определенном накоплении дефектных ячеек должно происходить дискретное преобразование структуры. Структура воды меняется не по всему объему, а в некоторой его части, затрагивая наиболее дефектные участки ориентирования, но оставляя без изменений ненарушенные участки. К сожалению, эти представления в модели В. Люкка не развиваются. Модель основана на усредненных структурных группировках при каждой температуре, следовательно, в ней не могут быть описаны различные аномалии в свойствах воды.

В модели М.А. Стыриковича и др. [167], созданной на основе спектроскопических данных, выделяются четыре структурные группы с различной координацией молекулы. Нарушения равновесия между ними, появление или исчезновение одной из группировок должны приводить к определенным эффектам, связанным с полиморфизмом. Однако такой анализ в рамках континуальных моделей не предпринимается.

В теории Дж. Бернала, Р. Фаулера [9] и С.Эрландера [232] предложены конкретные структурные группировки, устойчивые в строго определенных температурных интервалах. Значительно большее количество дискретных температур, обнаруженное в свойствах воды [123], приводит к необходимости дальнейшего развития представлений о дискретном существовании определенных структурных группировок в воде в широком интервале температур.

Современные рентгенографические и спектроскопические исследования существенно ограничивают возможность произвольного ре-

шения данного вопроса и позволяют подойти к выбору структурных группировок с большим основанием, чем это было возможно раньше.

Может быть усовершенствована модель структурных преобразований в воде с учетом образования группировок определенной размерности [123]. Показано, что изменения в концентрации структурных группировок объясняют многообразие эффектов, наблюдаемых в свойствах воды и в разбавленных водных растворах электролитов. В построении была использована предпосылка, что размерность группировки в определенном температурном интервале остается неизменной (меняется только ее концентрация), и даны некоторые заключения о характере изменения концентрации. Было выдвинуто предположение, что в особых температурных точках воды достигается равенство концентраций двух структурных группировок, дополнительно появляется и исчезает одна из структурных группировок. Из всех возможных способов обоснования особых точек на структурной основе нами выбрано предположение о равенстве концентраций двух структурных форм потому, что принцип соответственных состояний наиболее точно объясняет различного рода экстремумы, аномальное рассеяние результатов, имеет четкое экспериментальное обоснование и используется для объяснения различных классов явлений в физике и химии. Этот принцип, например, применялся Л. Полингом [130] для объяснения явлений при 4 и 40°C. Он полагал, что структура воды основана на плотнейшей упаковке и частично сходна со структурой льда. Максимум плотности при 4°C обусловлен равновесием между этими двумя структурными типами, а при 40°C на одну молекулу воды приходится около 50% максимального числа связей.

Построение модели на основе ряда предпосылок — вполне закономерное явление, однако в дальнейшем необходимо разработать систему доказательств, в которой эти предпосылки должны быть обоснованы. В настоящее время не существует других вариантов, кроме сопоставления выводов, полученных из анализа модели с различными экспериментальными данными. Необходимо выделить два момента: показать, что особые температурные точки имеют именно тот смысл, который им приписывается, а также определить размерность структурных группировок. Наиболее сложным и неоднозначным может оказаться определение размерности, поскольку по данным о разрушенных водородных связях при различных температурах можно определить только усредненную структурную группировку. Но прежде чем обратиться к анализу достоверности структурной модели, необходимо рассмотреть ее усовершенствованный вариант, учитывающий рентгенографические и спектроскопические результаты.

Предположим, что нам ничего не известно о размерности структурных группировок, а дано лишь, что в особых температурных точках молярные доли двух структурных групп равны, появляются и исчезают две другие структурные группы. Нам известно положение особых температурных точек при 4; 18, 40, 60, 100, 165,

225, 270, 340, 410°C, достаточно полно аргументированных различными экспериментальными данными, а также предполагается существование особой точки при 480°C. В приведенном определении содержится ряд ограничений относительно температурного интервала устойчивости структурных группировок, при этом состав группировки не меняется, меняется ее мольная доля по мере увеличения температуры. Предполагается, что вода состоит из набора структурных группировок различной размерности k_1, k_2, \dots, k_n , которые параллельно и последовательно меняются с повышением температуры от точки плавления T_0 до температуры 100%-ного образования мономеров T_M . Мольная доля структурных группировок обозначается C_1, C_2, \dots, C_n , а их сумма при каждой данной температуре принимается равной единице:

$$\sum_{i=1}^n C_i = 1. \quad (12)$$

Уравнение (12) выражает баланс масс для различных структурных группировок. Число молекул, связанное в каждой из группировок, можно определить как

$$N_i = C_i k_i. \quad (13)$$

Общее число молекул N во всех структурных группировках будет

$$N = \sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n C_i k_i. \quad (14)$$

Уравнение подобного типа можно также использовать для вычисления различных характеристик воды. Каждой структурной группировке можно придать определенный объем, дипольный момент, процент разрушенных водородных связей. Задаваясь определенными значениями этих величин и подставляя их в уравнение типа (14), можно получить общее значение для всего объема воды при любой температуре. Поскольку в данной главе мы ограничиваемся только оценкой разрушенных водородных связей, уравнение (14) запишем в форме

$$E = \sum_{i=1}^n C_i e_i, \quad (15)$$

где E — процент разрушенных связей в воде при конкретной температуре, e_i — процент разрушенных водородных связей в группировках k_1, k_2, \dots, k_n . Основываясь на введенных предпосылках и используя уравнение (12), проводим построение в графической форме, в общем совпадающее с вариантом, представленным в [123]. Поскольку вид зависимости изменения мольной доли каждой из группировок нам неизвестен, полагаем, что концентрация между двумя особыми точками линейно или уменьшается, или увеличивается

ся, т.е. каждая из структурных группировок появляется в особой точке, достигает равенства мольной доли с предшествующей структурной группировкой в следующей особой точке, в третьей особой точке достигается равенство ее мольной доли со следующей группировкой, а затем между третьей и четвертой особыми точками концентрация данной структурной группировки линейно убывает. Предел температурной устойчивости любых структурных группировок определяется интервалом в четыре особые точки, где ее концентрация растет, остается постоянной и затем убывает. Исключения составляют структурные группировки, образующиеся при плавлении льда и образовании мономеров, когда последние представляют единственную структурную группу.

Используя предпосылки и проводя построение, получаем соотношение структурных группировок, показанное на рис. 41. Тонкими линиями выделены структурные группировки, образующиеся из структуры типа 1; жирными линиями выделены структурные группировки, образующиеся из структуры типа 2. Условные обозначения на рис. 41 относятся к группировкам размерности k_1, k_2, \dots, k_n .

Оказывается, что систематизация граничных эффектов на структурной основе дает дополнительную информацию, которая априорно не включалась в систему представлений. Так, на фоне доминирования мольной доли одной из структурных группировок при определенных температурах обнаруживается равенство концентраций двух подчиненных группировок. Из принципа соответственных состояний следует, что при этих температурах должны наблюдаться определенные граничные эффекты, связанные с фазовыми переходами третьего порядка, но их интенсивность проявления в силу количественных характеристик этих двух структурных группировок должна быть меньшей. В таком варианте эти температурные точки принципиально отличаются от особых. Если в особых точках наблюдается равенство мольной доли двух доминирующих структурных типов — группировок; производных от структуры типа 1 и 2, то в выявленных температурных точках наблюдается равенство мольной доли двух подчиненных структурных группировок различной размерности, принадлежащих производным структуры типа 1 или типа 2 (см. рис. 41). Очевидно, необходимо определить, насколько выявленные новые точки обоснованы с помощью различных аномалий в свойствах воды и водных растворов электролитов. Если рассмотренные ранее граничные эффекты отнести к фазовым преобразованиям второго порядка, то в последнем случае мы имеем дело с граничными эффектами, проявляющимися в результате фазовых переходов третьего порядка.

На рис. 42 представлена зависимость ΔC_p растворения бензола в воде от температуры [79]. Эта величина меняет знак около 12°C , вблизи 30°C проходит через максимум и при 50°C — через минимум. Предполагается, что подобный характер зависимости ΔC_p от температуры связан с нарушением коллективной структуры при растворении в воде неполярных веществ типа бензола.

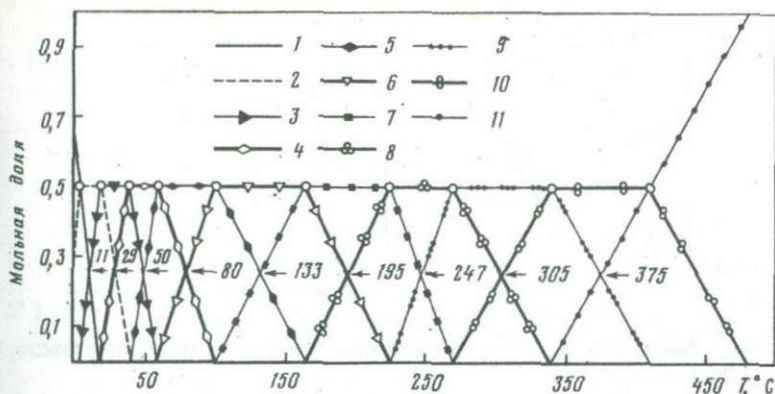


Рис. 41. Соотношение мольной доли структурных группировок в воде при различных температурах

1. — 11 — структурные группировки различной размерности

Вблизи 11°C наблюдается переход из области положительной гидратации для иона натрия в область отрицательной гидратации [71].

Температура 30°C характеризуется значительным числом различных флуктуаций и раньше выделялась В. Дрост-Хансеном [226]. Вблизи 30°C проходит через максимум комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ^* чистой воды на частоте $7,2$ ГГц [101]; аномалия установлена на основании измерений показателя преломления воды вблизи 30°C [182]. В температурной зависимости растворимости неона в воде отмечена область неустойчивости (от 26 до 33°C), внутри которой ошибка в определении растворимости неона в пять раз выше, чем за пределами этой области. Экспериментальные отклонения уменьшаются, если воду перед растворением газа выдерживать в течение суток в термостате. А.Ф. Борина [13] полагает, что причиной наблюдаемого явления может быть некоторое отличие в структурных свойствах самой воды выше и ниже этой температурной области. Переход воды из одного состояния в другое происходит за 15 ч.

Близкое расположение на температурной шкале граничных эффектов, вызванных фазовыми превращениями второго и третьего порядка, часто приводит к появлению аномалий в какой-либо температурной области; например, значительное число эффектов, систематизированных В. Дрост-Хансеном [226], относится к температурной области 40 – 50 и 50 – 60°C . Наиболее отчетливо граничные эффекты проявляются при 80°C , и вблизи этой температуры мы выделяли даже особую точку. По мнению Г.А. Крестова, при 80°C происходит 100% -ное заполнение пустот льдоподобного каркаса [70, 72]. При этой температуре энтропия воды в активизированном состоянии имеет минимум [137], наблюдаются минимумы термодинамических параметров активации вязкого течения растворов электролитов [136].

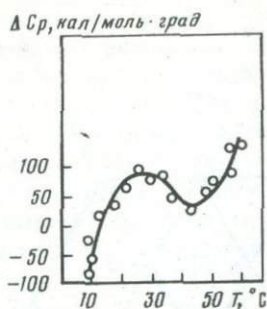


Рис. 42. Зависимость ΔC_p растворения бензола в воде от температуры [79]

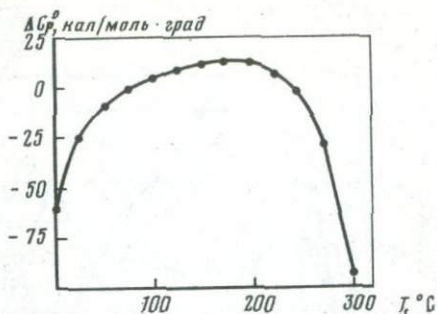


Рис. 43. Зависимость ΔC_p^0 растворения кварца в воде от температуры [293]

Температурные точки выше 100°C , выявившиеся в процессе анализа, сложно обосновать с привлечением большого числа данных, но известные аномалии выявлены при фундаментальных исследованиях состояния воды. Одна из важных характеристик воды — теплопроводность проходит через максимум при температуре 135°C и при давлении насыщенного пара. Положение максимума надежно установлено различными исследователями [270]. Температура, соответствующая фазовому переходу третьего рода, определена при 133°C , т.е. отмечается хорошее соответствие с температурой максимума теплопроводности. С ростом давления этот максимум смещается в сторону высоких температур [270]; такое же влияние давление оказывает и на положение особых температурных точек.

Следующая температурная точка приходится на 195°C . Вблизи этой температуры известно несколько явлений, главным из которых представляется характер зависимости внутреннего давления воды с температурой. Эта термодинамическая величина является составляющей полного давления в системе и обусловлена совокупностью сил межмолекулярного взаимодействия. Для воды внутреннее давление проходит через максимум около 200°C при давлении насыщенного пара [19]. Максимум наблюдается и на других изобарах, причем соответствующие изобары отличаются смещением максимума в сторону высоких температур. Свободная энергия Гиббса активации вязкого течения проходит через минимум при 191°C [137], минимум растворимости сероводорода в воде (максимум константы Генри) приходится на температуру около 200°C [55], коэффициенты Сеченова, рассчитанные из данных растворимости метана в воде и 1 M NaCl , проходят через резкий минимум при 200°C [105]. Другие известные данные, относящиеся к данной температуре, систематизированы в табл. 14.

Таблица 14

Граничные эффекты как результат проявления фазовых превращений третьего порядка в воде

Т°,С	Наблюдаемый эффект	Источник
11	Предельная температура для Na^+ ΔC_p растворения бензола меняет знак при 12°C	[71] [79]
29	Максимум комплексной диэлектри- ческой проницаемости ϵ^* чистой воды на частоте 7,2 ГГц при 30°C Аномалия в электронной поляризуе- мости воды вблизи 30°C Флуктуация растворимости неона в воде при 26-33°C	[101] [182] [13]
80	Энтропия активированного комплекса воды проходит через минимум при 80°C 100%-ное заполнение пустот льдо- подобного каркаса (расчет) Максимум парциальной молярной теплоемкости растворов некоторых солей Максимум растворимости флюорита при 80°C	[136, 137] [72] [294] [191]
135	Теплопроводность воды проходит через максимум при 135°C	[270]
195	Максимум внутреннего давления во- ды около 200°C ΔG^* активации вязкого течения во- ды имеет минимум при 191°C Минимум растворимости сероводоро- да, максимум константы Генри около 200°C Коэффициенты Сеченова проходят через резкий минимум при 200°C (по данным растворимости метана) Максимум электропроводности вод- ного раствора муравьиной и уксу- сной кислот при 200-206°C Минимум \bar{V} для LiOH и Li_2SO_4 около 200°C	[19] [137] [55] [105] [84] [135]
195	Максимум $C_p^0 = f(t)$ для $\text{SiO}_2(\text{акв})$ около 200°C	[293]

Таблица 14 (окончание)

Т°,С	Наблюдаемый эффект	Источник
247	Максимум электропроводности чистой воды	[218]
	Константа ионизации воды проходит через максимум ниже 250°C, энтальпия реакции ионизации меняет знак при этой температуре	[286]
	$C_p^0 = f(t)$ для SiO ₂ (акв) меняет знак около 250°C	[293]
374	Флуктуация в кинематической и динамической вязкости воды составляет 12% при 374,2°C	[143]
	В критической точке воды обнаружена флуктуация скорости ультразвука в 9,7% при частоте $9 \cdot 10^6$ Гц	[31]
	Скачок теплоемкости воды вблизи критической точки	[50]

На температуру около 250°C приходится максимум электропроводности чистой воды [218]. Константа ионизации чистой воды проходит через максимум ниже 250°C, а энтальпия реакции ионизации меняет свой знак при этой температуре [286]. В ранней работе при 250°C предполагалось существование особой точки [93], поэтому она была достаточно полно аргументирована различными данными. Среди вновь обнаруженных явлений следует отметить характер температурной зависимости парциальной молярной теплоемкости растворенного кремнезема (рис. 43). Теплоемкость меняет знак при 245 и 80°C, а также имеет максимум около 200°C [293], т.е. сразу характеризует положение трех температур, каждая из которых относится к фазовым превращениям третьего порядка.

Зависимость $\frac{\partial V^0}{\partial T}$ от Т в интервале температур 270–340°C немонотонна, она разбивается на два линейных участка с центром при 305°C. Это пока единственный результат, характеризующий положение соответствующей температурной точки.

Аномалии, наблюдаемые в критической точке воды, были исследованы более детально, чем при других любых температурах. В результате экспериментальных исследований установлено, что в узкой области давлений и температур, близких к критическим, наблюдается аномальное поведение изобар и изотерм кинематической и динамической вязкости воды [143]. Максимальное значение анома-

лии на близкой к критической изотерме $374,2^{\circ}\text{C}$ составляет около 12%, с ростом температуры значение отклонения быстро убывает и составляет 3–4% при 376°C , а при 380°C отклонением можно пренебречь. По проведенным оценкам относительная погрешность измерений не превышает 1% [143]. При измерении скорости ультразвука вблизи критической точки была обнаружена дисперсия, которая при критическом давлении составляет 9,7% [31]. Установлено также наличие скачков в теплоемкости (C_p) вблизи критической точки [50].

Таким образом, три из выделенных температурных точек в пределах одного—двух градусов совпадают с фундаментально исследованными характеристиками воды, полученными с высокой точностью и многократно проверенными, такими, как максимум теплопроводности, максимум электропроводности и критическая точка воды. Такое соответствие является впечатляющим, поскольку эти температуры априорно в модель не включались и получены из данных по систематизации граничных эффектов на структурной основе. Все это свидетельствует о хорошей точности предшествующего определения температур проявления особых точек воды. Усиливается также значимость предположения о равенстве мольной доли двух структурных группировок в особой температурной точке, появлении одной и исчезновении другой структурной группировки, следовательно, и о полиморфных превращениях в воде по мере повышения температуры. Находит определенное подтверждение и предположение о характере изменения концентрации структурных группировок между особыми точками. Если бы оказалось, что увеличение или убывание концентрации различных структурных группировок происходит нелинейно, то выявление температур фазовых превращений третьего порядка оказалось бы невозможным.

Размерность структурных группировок воды при различных температурах

Прямых экспериментальных методов, позволяющих достаточно строго определить размерность структурных группировок при различных температурах, не существует. В настоящее время обычно используется способ оценки усредненного размера группировки по количеству разрушенных водородных связей, о которых можно получить сведения из данных спектроскопических исследований. Минимальное число предпосылок используется при оценке разрушенных водородных связей путем разложения спектров на гауссовские составляющие. В. Люкк и В. Диттер [260] применили другой прием—провели оценку числа разрушенных водородных связей по максимумам полос поглощения на определенных частотах. При этом необходима предварительная оценка начального и конечного состояний, т.е. необходимы определенные предположения о количестве разрушенных связей в точке плавления льда и при температуре полного разрыва водородных связей в воде. Они полагают, что при плавлении

нии льда водородные связи разрушаются на 10–20% и все связи разрушены при критической температуре. С использованием этих данных проведена интерпретация спектров при нескольких частотах и установлена зависимость количества разрушенных водородных связей от температуры. Оказалось, что ход температурной зависимости величины идентичен, но абсолютные значения зависят от частоты, при которой проводилась оценка. В дальнейшем В. Люкк принимал [261], что при плавлении льда разрушается около 10% всех водородных связей. Этот результат находится в соответствии с величиной теплоты плавления, равной 1,4 ккал, которая наряду с величиной сублимации льда, равной 11,6 ккал, относится к одному порядку величин. Выполненная оценка противоречит многим теориям, но согласуется с энергетическими характеристиками [261].

Используя полученные зависимости, можно при каждой температуре рассчитать средний размер структурной группировки, если предположить, что в воде не присутствуют свободные от водородных связей молекулы воды – мономеры. По этим данным можно в первом приближении получить сведения о размерности нескольких группировок для обсуждавшейся выше модели. Такой расчет был бы целесообразным, если бы была полная уверенность, что выполненная оценка однозначна и предпосылки верны. Однако существующие данные свидетельствуют, что оценки разрушенных водородных связей, проводимые по спектроскопическим данным, весьма различаются: даже в стандартных условиях наблюдается различие на порядок [252]. Поэтому необходим поиск независимых оценок, основанный на определении размерности структурных группировок воды в широкой области температур.

Мы обращали внимание, что в особых температурных точках воды наблюдаются самые разнообразные граничные эффекты, одним из которых являются максимумы зависимости электропроводности растворов различных электролитов от температуры. Соответствие этих максимумов температурам особых точек воды, в которых предполагается равенство мольной доли двух структурных группировок, свидетельствует о каких-то закономерностях в поведении веществ, связанных со структурными превращениями в воде. По мере изменения структуры воды при повышении температуры происходит изменение различных ее характеристик: вязкости, плотности и диэлектрической проницаемости. Электропроводность является сложной функцией этих величин, в результате совокупного действия которых в температурной зависимости удельной электропроводности растворов электролитов проявляются максимумы. Температура их проявления связана с валентностью и размером ионов. Максимум для 1–1 валентных электролитов (галогенидов натрия и калия) приходится на 270°C, 2–2 валентных электролитов (сульфатов кадмия и цинка, кобальта и никеля) – на 100°C, для 2–1 валентных электролитов (хлоридов кобальта и никеля) – на 165°C, максимум для хлоридов кальция и магния – на 225°C, т.е. мак-

симумы электропроводности известны для всех без исключения особых температурных точек от 60 до 270°C.

Из рис. 41 следует, что по мере повышения температуры меняются структурные группировки и происходит последовательное уменьшение размеров этих группировок. Можно предположить, что изменение размерности группировок определяет последовательное появление максимумов электропроводности в растворах различных электролитов. Структурная группа, доминирующая после особой температурной точки, препятствует дальнейшему повышению электропроводности. Скорее всего возникает тормозящий эффект. Появление максимумов на кривой электропроводности И.М. Роднянский и И.С. Галингер [145] связывают именно с увеличением тормозящих эффектов, В.П. Кондратьев и С.В. Горбачев [63] связывают образование максимумов на кривой электропроводности со снижением подвижности ионов, вызванной возрастанием эффективных радиусов ионов, и уменьшением диссоциации электролитов. Очевидно, можно связывать образование максимумов не с возрастанием эффективных радиусов ионов, а с уменьшением структурных группировок в проводящей среде, в то время как радиусы гидратированных ионов остаются без изменения. По другим представлениям [209], электропроводность при повышении температуры растет вследствие теплового движения и разрушения структуры воды и уменьшается в результате уменьшения плотности проводящих частиц, причем эти вклады компенсируются при температуре, соответствующей максимуму.

Закономерное смещение максимумов электропроводности в сторону низких температур по мере увеличения заряда и уменьшения радиуса ионов (следовательно, энергетических характеристик ионов и способности координировать вследствие этого различное количество молекул воды) позволяет предположить ведущую роль тормозящих эффектов. Максимум электропроводности будет наблюдаться, когда гидратная оболочка иона по своему размеру будет превышать размер доминирующей структурной группировки в растворителе. Если это предположение имеет реальный смысл, то по совокупности данных о максимумах электропроводности и размерах гидратированных ионов можно определить размерность доминирующих структурных группировок при температуре, ниже каждой из особых точек воды.

В водных растворах электролитов, так же как и в воде, экспериментально устанавливается существование ближнего порядка, т.е. определено взаимное расположение частиц растворителя вокруг растворенного вещества. Число частиц в первой гидратной оболочке обычно называется координационным числом, а общее число молекул растворителя вокруг иона или молекулы растворенного вещества называются гидратным числом. Механизм гидратации до настоящего времени остается неопределенным. Спектральные исследования (ЭПР, ЯМР, УФС) растворов тяжелых ионов свидетельствуют о переносе заряда с иона на ближайшие молекулы воды. Цент-

Таблица 15

Числа гидратации некоторых ионов

Ион	Метод определения				
	рентгенов- ский [103]	электропровод- ности [25, 205]		сжимаемос- ти [205]	диффузии через мем- брану [42]
Li ⁺	-	8	7	5-6	10
Na ⁺	4-6	6	5	6-7	5
K ⁺	-	5	-	6-7	4
Mg ²⁺	12-14	11	12	16	15
Ca ²⁺	12	10	10	-	16
Sr ²⁺	-	-	10	13	-
Ba ²⁺	-	-	9-10	16	14
Al ³⁺	-	15		31-32	39
Cl ⁻	4-6	4	-	0-1	-
OH ⁻	4-6	3	-	-	-

Гидратные числа: для Ni²⁺ - 14, для Co²⁺ - 15 и для Cu²⁺ - 16-18 [103].

ральная частица в той или иной степени нейтрализуется, понятие "ион" теряет привычный смысл [103].

Большие усилия были затрачены на определение чисел молекул воды, связанных с ионами, - чисел гидратации. Однако различные методы дают различающиеся результаты, поэтому, несмотря на то что эта величина должна нести много полезной информации, интерпретация полученных значений весьма непростая. Явления переноса в жидкости определяются количеством молекул в пределах некоторого гидродинамического радиуса, связь которого с первичной гидратной оболочкой неизвестна [25]. Для целей определения размерности структурных группировок воды как раз эта величина имеет особое значение, поскольку определяет объем и количество молекул растворителя, координирующихся вокруг центрального иона.

Эквивалентные электропроводности для растворов могут дать весьма ценные сведения о размерах гидратированных ионов, следовательно, о числах гидратации. Стоксовские значения после введения поправок оказываются примерно одинаковыми для катионов и

анионов с равными радиусами и зарядами, а сам метод является единственным и позволяет сопоставлять радиусы катионов и анионов [25]. Гидратные числа первоначально были получены рентгеноструктурным и термохимическим методами, но в дальнейшем проверялись многими другими методами. Для многозарядных ионов гидратные числа, найденные К.П. Мищенко, в настоящее время считаются общепризнанными [42, 160]. Много достигнута в определении координационных чисел различных ионов, т.е. молекул воды, находящихся в первой гидратной оболочке, но полученные значения не дают нужной информации. Поскольку данные по гидратным числам ионов, полученные К.П. Мищенко, считаются наиболее достоверными, другие результаты, сведенные в табл. 15, подбирались, если они согласовывались с наиболее достоверными и между собой. Такой подбор согласующихся результатов позволяет пользоваться оценками гидратных чисел ионов, которые не охарактеризованы К.П. Мищенко. В табл. 15 сведены результаты, полученные для гидратных чисел ионов щелочноземельных, щелочных металлов и одновалентных анионов. Если для однозарядных и двухзарядных ионов оценки гидратных чисел, полученные различными методами, не столь значительно расходятся, то для других ионов различие бывает большим. Поэтому за основу приняты данные К.П. Мищенко: гидратные числа для каждого из ионов составляют: Ni^{2+} - 14, Co^{2+} - 15 и Cu^{2+} - 16-18 молекул воды. Для иона Al^{3+} сопоставимые гидратные числа получены по данным сжимаемости: 32 молекулы воды и диффузии через мембрану - 39 молекул воды [42, 160, 205].

Поскольку гидратные числа зависят от заряда и размера иона, можно предположить, что при повышении температуры энергетические характеристики ионов не подвергаются изменению, а следовательно, не нарушается число молекул в гидратной оболочке. Измерения методом ЯМР показали, что координационное число для двухвалентного кобальта остается постоянным в интервале температур от -10 до 183°C . Данные указывают также на постоянство координационных чисел при варьировании в широких пределах соотношения концентрации соли и воды [25]. Дж. Гордон полагает, что по крайней мере в первой, прочно удерживаемой гидратной оболочке количество воды не зависит от температуры и концентрации. Вопрос о температурной зависимости координационных чисел ионов в водных растворах был теоретически рассмотрен О.Я. Самойловым [157]. Молекулы воды в водных растворах электролитов постоянно находятся в трансляционном движении - совершают активированные скачки и обменивают ближайших соседей. Координационное число выбранной частицы определяется равновесием обмена частиц, составляющих ближайшее окружение частицы. Из теоретического анализа следует, что координационные числа ионов изменяются незначительно с температурой. Изменения могут быть только при высоких значениях ΔE , однако выведенные уравнения не учитывали изменения самой величины ΔE в зависимости от изменения темпе-

ратуры [158], поэтому вопрос требовал экспериментальной проверки. В дальнейшем были предприняты экспериментальные исследования и на основании данных по магнитной восприимчивости определено влияние температуры на ближнюю гидратацию ионов щелочных металлов в разбавленных водных растворах. Установлено [159], что величина ΔE (энергия активации выхода молекулы воды из ближайшего окружения иона в растворе) для ряда ионов растет с повышением температуры и тем быстрее, чем больше кристаллографический радиус катиона. Из этого следует, что с повышением температуры ближняя гидратация для катионов Cs^+ , K^+ и Na^+ растет, а для Li^+ убывает.

Влияние вкладов дальней и ближней гидратации на значение термодинамических функций растворения электролитов в воде до 350°C рассматривалось Л.В. Пучковым и др. [138]. Показано, что вклад дальней гидратации увеличивается с повышением температуры и уменьшается с повышением давления и при разбавлении раствора. Вклады дальней и ближней гидратации становятся соизмеримыми только в разбавленных растворах при давлениях больше 150 МПа. Все приведенные данные являются достаточными для предположения, что гидратные оболочки ионов не меняются по мере повышения температуры.

О преобладающей роли тормозящих эффектов могут свидетельствовать данные зависимости смещения максимумов электропроводности с повышением концентрации электролита. При этом максимумы электропроводности смешаются по температурной шкале, кривые становятся все более пологими по мере увеличения концентрации электролита [209], в пределе максимумы должны исчезать совсем. Это связано с тем, что структура воды по мере увеличения концентрации растворенной соли разрушается и основной группировкой становятся гидратированные ионы. Поскольку они имеют примерно равную размерность, исчезают тормозящие эффекты, сглаживаются кривые и исчезают максимумы электропроводности. Чтобы не возникли тормозящие эффекты, а электропроводность раствора увеличивалась с температурой, необходима соизмеримость размера гидратированных ионов с доминирующей структурной группой воды. Поскольку имеются данные для нескольких различных электролитов, имеющих максимумы электропроводности в различных особых точках, мы можем получить оценку размерности нескольких структурных группировок воды.

Ион натрия координирует 4–6 молекул воды, ион калия – пять молекул. Вероятно, структурной группировке, которая должна доминировать при температуре от 225 до 270°C , можно приписать размерность в шесть молекул. В то же время следующая структурная группировка, которая становится доминирующей при 270 – 340°C , должна состоять из меньшего (например, из четырех) числа молекул, чтобы создавать тормозящий эффект. Гидратные числа кальция и магния составляют 12–14 молекул воды. Соответственно структурной группировке, доминирующей при 165 – 225°C ,

приписываем размерность в 12 молекул воды. Гидратные числа ионов никеля и кобальта, по данным К.П. Мищенко, составляют 14–15 молекул воды; на этом основании размерность структурной группировки, доминирующей при 100–165°C, принимаем равной шестнадцати молекулам воды. Следует подчеркнуть, что размер гидратированного аниона Cl^- составляет 4–6 молекул воды и в большинстве случаев меньше размера гидратированных катионов, т.е. не может создаваться тормозящий эффект.

Вблизи 60°C обнаруживается максимум электропроводности растворов солей трехвалентных металлов, для ионов которых нет совпадающих и надежных оценок, кроме оценок для иона алюминия. Как уже отмечалось, для Al^{3+} получены только две совпадающие оценки: 32 и 39 молекул воды. Принимая за основу среднее между этими двумя определениями, приписываем размерность структурной группировки, доминирующей между 40 и 60°C, в 36 молекул воды. Осталась не охарактеризованной только область между 60 и 100°, хотя максимумы электропроводности при 100°C известны для многих растворов электролитов. Очевидно, что в этом случае тормозящие эффекты связаны с особенностями гидратации сульфат-иона. Действительно, если максимум электропроводности хлоридов никеля и кобальта приходится на 165°C, то для сульфатов этих же металлов он приходится на 100°C; на 100°C приходится также максимум электропроводности разбавленных растворов серной кислоты. Однако данных по оценке гидратных чисел сульфат-иона, которые совпадали бы между собой, обнаружить не удалось. Можно предположить, что размерность группировки, доминирующей между 60 и 100°C, представляет собой среднее арифметическое между группировкой, доминирующей при более высоких и при более низких температурах, т.е. между структурной группой с 36 и 16 молекулами воды. Если принять средний вариант, то получаем, что доминирующая группировка при 60–100°C должна состоять из 26 молекул воды.

Следует подчеркнуть, что предположение о главенствующей роли тормозящих эффектов не противоречит другим объяснениям максимума электропроводности. Выше температуры любой из особых точек воды в условиях доминирования структурной группировки меньшей размерности, чем размер гидратированного иона, может происходить преобразование частиц, связанное с процессом ассоциации. Противоречие между их размерностью разрешается вследствие ассоциации и образования молекул растворенного вещества, последние обычно содержат в гидратной оболочке молекул воды меньше, чем содержат их гидратированные ионы. Таким образом, через структурные факторы проявляется влияние других характеристик воды: плотности и диэлектрической проницаемости.

Осталось определить размерность структурных группировок воды, доминирующих ниже 340 и 410°C. Некоторая информация может быть получена из анализа спектроскопических данных. Спектры воды в докритической области и критической точке были получены

Е. Фишманом [234], который при температуре 300°C обнаружил максимум при частоте 3625 см^{-1} и отнес появление этого максимума к неохваченным водородной связью молекулами воды — мономерам. Второй максимум в спектре при 300°C соответствует частоте 3520 см^{-1} . При анализе спектроскопических данных раньше отмечалось, что сорту молекул s_0 соответствует максимум при 3619 см^{-1} , сорту s_1 — максимум при 3560 см^{-1} , т.е. обнаруживаемые максимумы при температуре 300°C весьма близки к сортам молекул s_0 и s_1 . Такие сорта молекул могут соответствовать различным структурным группировкам, но оба эти сорта молекул доминируют только в димерах, в то время как в тетрамерах определяющая роль должна принадлежать сорту s_1 . Все это достаточное основание, чтобы отнести начало появления димеров к температуре 270°C . Однако в соответствии с рис. 41 доминирующей структурной группой они должны стать после 340°C . В то же время обнаруженные максимумы могут характеризовать и наличие тетрамеров как доминирующей структурной группы до 340°C . По мере повышения температуры происходит смещение максимумов в сторону высоких частот, так в критической точке они обнаруживаются при 3650 и 3545 см^{-1} [234]. Максимум при 3650 см^{-1} соответствует какому-то промежуточному значению максимумов для сортов s_0 и s_m . Следует напомнить, что сорту s_m отвечает максимум при 3685 см^{-1} . Все это свидетельствует, что в критической точке часть молекул находится в виде мономеров, а начало их появления можно отнести к температуре 340°C . При плотности, близкой к критической, и температуре 400°C М.А. Стырикович и др. [167] обнаружили максимум полосы поглощения, отвечающий примерно 3560 см^{-1} , и плечо при 3700 см^{-1} . Это свидетельствует, что даже при температуре 400°C не все молекулы находятся в состоянии свободного вращения и значительная доля молекул принадлежит сорту s_1 . Более определенные данные получили Ю.Е. Горбатый и др. [23], показавшие, что при давлении $50,5\text{ МПа}$ вращательное движение появляется уже при 350°C , однако даже при температуре 450°C сохраняются низкочастотные максимумы, позволяющие предположить, что часть молекул сохраняется в ассоциированном состоянии. Учитывая, кроме спектральных данных, ряд экстремальных зависимостей в различных свойствах воды и водных растворов при температуре 340°C , можно предположить, что именно при этой температуре появляются мономеры в структуре воды, которые становятся доминирующей структурной группировкой выше 410°C .

Выполненная оценка размерности структурных группировок воды в области температур выше 40°C основывалась на наиболее достоверных экспериментальных данных. Хотя введенные предположения при оценке размерности кажутся вполне допустимыми, достоверность их все же необходимо проверить. Лучшим способом такой проверки могут стать расчеты количества разрушенных водородных связей и сопоставление полученных результатов с независимыми

Таблица 16

Соотношение структурных группировок и разрушенные водородные связи в воде при различных температурах

Температура, °С	Мольная доля и число молекул в группировке	Разрушенные водородные связи, %	Температура, °С	Мольная доля и число молекул в группировке	Разрушенные водородные связи, %
4	$C_{70} = C_{60} + C_{45}$	21	225	$C_{12} = C_6 + C_4$	43,5
18	$C_{60} = C_{45} + C_{36}$	24	270	$C_6 = C_4 + C_2$	55,5
40	$C_{45} = C_{36} + C_{26}$	27	340	$C_4 = C_2 + C_1$	68
60	$C_{36} = C_{26} + C_{16}$	30	410	$C_2 = C_1$	87,5
100	$C_{26} = C_{16} + C_{12}$	33,4	480	C_1	100
165	$C_{16} = C_{12} + C_6$	36			

оценками этой величины. Для расчета количества разрушенных водородных связей использовано уравнение (15). Расчет выполнен в особых и регулярных точках, результаты представлены в табл. 16 и на рис. 44, на который нанесены также данные, полученные В. Люкком и В. Диттером по двум частотам [260]. Расчетная кривая занимает некоторое среднее положение в интервале температур от 100 до 300°C, а при более высоких температурах данные различаются.

При обсуждении спектроскопических результатов отмечалось, что предположение о полном разрушении водородных связей, сделанное В. Люкком и В. Диттером, вынужденное, поскольку выше критической температуры не было известно других температурных областей с проявлением значимых эффектов. Это отчетливо понимали и сами исследователи, которые предприняли разложение спектра на гауссовские составляющие [260]. Оказалось, что даже при 400°C примерно 20% площади контура полосы спектра относится к низкочастотным колебаниям, характерным для связанных водородной связью молекул воды. Близкий результат получен нами при оценке сохранившихся водородных связей на основе априорной оценки размерности структурных группировок в воде (см. рис. 44).

Г.В. Юхневичем и А.А. Ветровым [207] проведены измерения спектров валентных колебаний паров воды при 350°C и давлении 0,30–15,9 МПа. В результате разложения спектра на составляющие

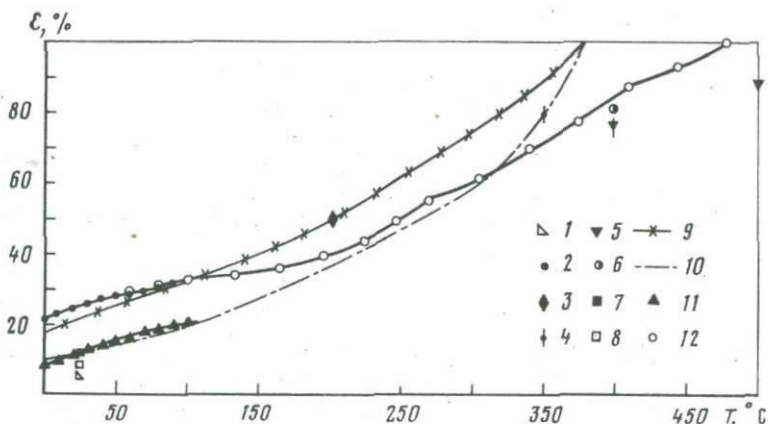


Рис. 44 Доля разорванных водородных связей в воде при различных температурах

1 - [285]; 2 - [252]; 3 - [19]; 4 - [207]; 5 - [168]; 6 - [260]; 7, 8 - [291]; 9, 10 - [260]; 11 - [153]; 12 - данные авторов

показано, что при 350°C и плотности $0,1 \text{ г/см}^3$ (давление $15,9 \text{ МПа}$) около $20 \pm 5\%$ молекул воды остаются мономерными. С использованием уравнения идеального газа и уравнения Ван-дер-Ваальса получены значения числа молекул в комплексе, которые оказались равными $2,3 \pm 0,2$ и $2,05 \pm 0,15$. На этом основании сделан вывод, что при температуре 350°C и давлении $15,9 \text{ МПа}$ $80 \pm 5\%$ молекул воды ассоциированы в димеры [207]. Этот результат подтвердился при дальнейшем исследовании молекулярного состава паров воды высокой плотности. Было показано [168], что при температуре 360°C и плотности $0,11 \text{ г/см}$ мономеры уже составляют около 30% , верхняя граница размера комплекса воды в паре высокой плотности составляет $2,14$, т.е. соответствует образованию димеров. Плотность воды при 350 и 360°C составляет $0,57$ и $0,528 \text{ г/см}^3$ соответственно, поэтому следует предположить, что соотношение ассоциатов в воде будет несколько иным, чем в паре высокой плотности. Из рис. 41 можно определить, что молярная доля димеров при $350\text{--}360^{\circ}\text{C}$ составляет 50% , мономеров - 8 и 14 , а тетрамеров - 42 и 36% соответственно. Расчет количества разрушенных водородных связей, проведенный по данным [168], дает результаты более высокие, чем результаты, характеризующие состояние водородных связей в жидкости.

Оценка разрушенных водородных связей при $0\text{--}100^{\circ}\text{C}$ варьирует весьма заметно, что иногда можно объяснить различиями в расчетах. Расхождения в оценке чаще всего обусловлены тем, что одни исследователи все четыре возможные для молекулы воды связи считают водородными, а другие принимают во внимание только две связи, которые непосредственно возникают с участием

двух атомов водорода каждой из молекул воды. Именно этим можно объяснить, что при использовании данных, представленных в табл. 11, полученный результат количества разрушенных водородных связей оказался завышенным в точке плавления льда [252]. При вычислениях предполагалось, что сорта молекул s_0 и s_1 имеют 100 и 50% разрушенных связей соответственно, хотя в этой же работе отмечается, что сорт молекул s_0 не отвечает мономерам. Из рис. 31, заимствованного из работы [252], следует, что даже в мелких ассоциатах молекул воды сорт s_0 имеет только две свободные связи, а сорт s_1 — только одну связь, т.е. 50% связей разрушено в первом случае и 25% — во втором. Принимая во внимание эти исправленные величины и "мольные" доли соответствующих сортов молекул воды, получаем значения общего числа разрушенных водородных связей, показанных на рис. 44. В таком варианте данные согласуются с верхней оценкой В. Люкка и В. Диттера и результатами А. Нартена и др. [267]; А. Нартен и др. показали, что при плавлении льда 20–25% молекул воды теряют водородную связь и заполняют пустоты льдоподобного каркаса, причем эта величина относительно мало меняется с температурой. В то же время оценка количества разрушенных водородных связей, полученная нами с использованием размеров структурных группировок воды, хорошо согласуется с этими данными при температурах 60–90°C. Следует отметить, что Г. Франк и А. Квист [240] определили, что доля свободных ОН групп при 0°C составляет 18%. Полное соответствие между расчетными и спектроскопическими данными позволяет определить размерность других структурных группировок при температурах ниже 40°C. При 40°C молярная доля структурной группировки в 36 молекул воды равна молярной доле другой структурной группировки, размерность которой необходимо определить. По спектроскопическим данным при 40°C разрушено около 25% связей. Учитывая эти величины, находим, что размер искомой структурной группы составляет 45 молекул воды. Аналогичным путем определяем размерность других структурных группировок, доминирующих ниже 18 и 4°C; соответствующие величины составляют 70 и 60 молекул воды (см. табл. 16).

Теоретическая оценка количества разрушенных водородных связей в воде при 0–100°C выполнена М.А. Рязановым [152, 153], полученные данные нанесены на рис. 44. Обращает внимание, что кривая, построенная по данным теоретической оценки, строго параллельна кривой, построенной по спектроскопическим данным, но смещена относительно последней на 18%. Различие между экспериментальными и расчетными данными связано с тем, что при выполнении расчетов М.А. Рязанов принимает объем воды при 0°C, равным удельному объему льда. Эта величина в дальнейшем входит в постоянную интегрирования и, следовательно, систематически может давать занижение результатов. Поэтому наблюдаемое согласие с нижней оценкой В. Люкка не усиливает достоверность полученных данных, тем более что величина разрушенных водородных

связей в 9–10% при 0°C, принятая В. Люкком, не имеет достаточных обоснований [24].

Другие данные для 25°C, представленные на рис. 44, возможно, нуждаются в уточнении. Так, при анализе спектроскопических результатов Дж. Е. Валрафен применил разложение на две или четыре гауссовские составляющие, в то время как исследование воды в органических растворителях показало, что существует только три максимума, исключая мономеры, которые могут соответствовать различным состояниям молекул воды при различных температурах. Разложение на две или четыре компоненты может внести систематическую ошибку, приводящую к занижению оценок разрушенных водородных связей.

Независимая оценка количества разрушенных водородных связей из размерности структурных группировок и ее соответствие результатам, полученным из спектроскопических и рентгенографических данных, свидетельствует, что примененный способ определения размерности структурных группировок воды по числам гидратации в сочетании с данными по максимумам электропроводности может оказаться перспективным. В то же время полученные размерности структурных групп воды можно рассматривать как первое приближение к реальным величинам. Необходимы дальнейшие уточнения значений гидратных чисел для различных ионов и определение изменения этих чисел с повышением температуры. Дальнейшее уточнение количества разрушенных связей при различных температурах также представляется необходимым: с использованием этих величин может быть произведено вычисление самых разнообразных характеристик воды [261].

На основе предположения, что в особых температурных точках достигается равенство мольной доли двух структурных группировок, сопряженное с появлением и исчезновением одной структурной группы, проведена систематизация граничных эффектов. В результате выявлены температурные точки, априорно в систему представлений не включавшиеся, в которых на фоне доминирования одной структурной группы наблюдается равенство мольной доли двух подчиненных группировок. В этих точках, названных регулярными, также фиксируются граничные эффекты. Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что многие из регулярных точек можно охарактеризовать значительным количеством различных аномалий. Три из них в пределах одного–двух градусов совпадают с аномалиями в свойствах воды, исследованными фундаментально, такими, как максимум теплопроводности, электропроводности и критическая температура воды. Отмеченные соответствия позволяют заключать, что положение и физический смысл особых точек определены достаточно надежно.

Используя предположение, что гидратные числа различных ионов не меняются с повышением температуры и что максимумы электропроводности обусловлены тормозящими эффектами проводящих час-

тиц, мы провели оценку размерности структурных группировок воды при различных температурах. Приняты гидратные числа, полученные К.М. Мищенко, как наиболее надежные из существующих. Для проверки предположений проведен расчет разрушенных водородных связей в воде по данным о размерности структурных группировок. Хорошая сходимость результатов с наиболее надежными оценками из спектроскопических и рентгенографических данных позволяет заключить, что введенные предпосылки обоснованы. Тем не менее размерность структурных группировок воды нуждается в дальнейшей корректировке, что связано главным образом с расхождением в оценке гидратных чисел различных ионов.

Глава 10 СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Влияние давления и концентрации на положение особых температурных точек воды

Влияние давления и концентрации частично обсуждалось при описании граничных эффектов, и было показано, что давление смещает их проявление в область высоких температур, но растворенные вещества могут смещать граничные эффекты в различных направлениях. Однако смешение различных максимумов, перегибов кривых, характеризующих свойства воды и водных растворов электролитов, не обязательно должно свидетельствовать о смещении особых температурных точек. Чтобы вывод был более однозначным, необходимо определить роль данных факторов с помощью предполагаемого механизма преобразований в структуре воды по мере повышения температуры. Если физический смысл структурного состояния воды в области особых точек определен правильно, то при температурах проявления особых точек должны присутствовать только два, а при любых других температурах — три вида группировок. Все виды структурных группировок находятся в равновесии, и все они распределены равномерно в объеме жидкости. По мере повышения температуры количество молекул в таких группировках последовательно уменьшается, а объем, занимаемый молекулами, растет в соответствии с экспериментально найденной закономерностью увеличения объема с ростом температуры. Повышение давления должно препятствовать появлению группировок, занимающих максимальный при каждой данной температуре объем, и соответственно повышать температуру достижения равенства мольной доли двух структурных групп, что приводит к проявлению граничных эффектов при более высоких температурах, чем по линии насыщения. Интенсивность смешения особых точек от давления будет зависеть от плотности, оказывая относительно малое влияние до 200°C, где плотность воды сохраняется достаточно высокой. Граничные эффекты будут смещаться по шкале

температур тем сильнее, чем ниже плотность воды, наибольшему смещению подвергнутся эффекты, приходящиеся на критический объем при температуре выше 400°C .

Гидратация ионов сильно влияет на растворимость солей, электронную структуру и стабильность ионов в водном растворе. Она обусловлена как электростатическими, так и неэлектростатическими силами, действующими между ионами и молекулами воды [25]. Среди неэлектростатических сил, участвующих в гидратации ионов, следует отметить водородную связь, ковалентное связывание и дисперсионные силы. Среди электростатических сил главнейшая роль принадлежит ион-дипольному и диполь-дипольному взаимодействию. Электрическое поле ионов способно изменять ориентацию дипольных молекул воды, а также сжимать эти молекулы вокруг ионов (эффект электрострикции), в результате чего искажается или разрушается в локальном участке тетраэдрическая координация молекул воды в воде. Этим взаимодействием ион-вода отличается от взаимодействий молекул вода-вода. Напряженность электрического поля у границы ионов по приближенным оценкам составляет $10^{-5} - 10^{-7}$ В/см, под воздействием этих сил молекулы воды сильно ориентированы, сжаты и поляризованы при ион-дипольном взаимодействии. Однако неподвижность сцепления молекул воды с ионами весьма условна, так как молекулы воды, расположенные в непосредственной близости к иону, участвуют в непрерывном обмене с ближайшими молекулами воды, причем количество таких активированных скачков в одну секунду для различных ионов различно и иногда достигает порядка 10^8 [25, 205].

В большинстве из существующих теорий гидратации предполагается, что ионы при поступательном движении сохраняют связанные в гидратной оболочке молекулы воды. Хотя молекулы воды в гидратной оболочке и обмениваются с более удаленными молекулами воды, обычно принимается, что гидратированный ион при поступательном движении представляет собой кинетическую единицу [205, 237]. Согласно представлениям различных теорий, ионы строят свое окружение из молекул воды таким образом, чтобы структура этого окружения как можно меньше отличалась от структуры остальной воды, т.е. молекулы воды в краевых частях гидратной оболочки иона были энергетически эквивалентными молекулами воды, находящимися на границе структурной группировки воды. Растворенные ионы могут быть окружены тремя концентрическими слоями молекул воды [205]: в первом слое находятся "неподвижные", поляризованные и сжатые молекулы воды, во втором слое находятся молекулы воды с разрушенной в некоторой мере структурой воды, в третьем координационном слое вода имеет нормальную структуру, характерную для объемной воды [103]. Трансляционное движение молекул воды в воде, так же как в кристаллах, осуществляется в рамках ближнего порядка.

Различные растворенные вещества воздействуют на структуру воды двояко: одни ее разрушают, другие - стабилизируют. В первом

случае структура воды под действием растворенных веществ претерпевает изменения, близкие по своему характеру к тем изменениям, которые возникают при повышении температуры. Во втором случае происходят преобразования, стабилизирующие структуру воды, т.е. производящие воздействие, аналогичное понижению температуры. Структура воды не является контролируемым параметром, о ее преобразовании судят на основании измерений вязкости, плотности, диэлектрической проницаемости, спектроскопических измерений и т.д. Явления стабилизации и разупорядочения структуры воды изучены достаточно полно и подробно описаны в ряде работ [9, 10, 205]. Введено понятие "структурная температура", которое характеризует степень отклонения структурного состояния воды от ее состояния при 25°C при введении различных веществ и увеличении их концентрации. Установлено также, что соединения и ионы, разрушающие структуру воды при низких температурах, обнаруживают инверсии при определенной температуре, после которой структура воды стабилизируется. Такие температуры перехода называются предельными [73] и достаточно хорошо соответствуют особым или регулярным точкам, что свидетельствует о связи между состоянием растворенного вещества и структурой растворителя по мере повышения температуры. Проанализировав имеющиеся экспериментальные данные, Т. Эрден-Груз [205] пришел к выводу, что нельзя сделать однозначных заключений о структурных изменениях, происходящих в воде под действием растворенного вещества. Некоторые свойства раствора указывают на упрочение структуры жидкости, в то время как другие свойства можно объяснить увеличением числа водородных связей, т.е. разрушением структуры. Кажущееся укрепление структуры воды может в действительности сопровождаться разрушением или деформацией водородных связей в воде.

Попытаемся на примере рассмотренной выше модели структурных превращений в воде определить конкретное воздействие некоторых веществ, например, хлоридов щелочных металлов. Для того чтобы структурное состояние воды отвечало более низким температурам в соответствии с рис. 41, должно происходить разрушение структурной группировки, имеющей положительный температурный коэффициент, т.е. той группировки, которая появляется при температуре 18°C. Тогда соотношение двух других группировок при постоянной температуре, например 25°C, будет приближаться к соотношению, характерному для более низкой температуры, и смещение будет усиливаться по мере того, как разрушается структурная группировка при увеличении концентрации соли. После полного связывания ионами молекул воды разрушаемой структурной группировки должно начинаться разрушение доминирующей группировки. По мере увеличения концентрации соли и разрушения второй структурной группировки должен наступить момент, когда оставшаяся неразрушенной мольная доля структурной группы будет равна мольной доле третьей структурной группировки, т.е. произойдет выравнивание соотношения мольной доли двух структурных групп, характерное для

особой температурной точки. В этом случае должен проявиться граничный эффект, но скачок из-за меньших концентраций структурных группировок должен быть менее заметным, чем граничный эффект в обычной особой точке. Если действительно преобразования идут в соответствии с описываемым механизмом, то структурно разупорядочивающие вещества по мере повышения их концентрации должны смещать положение особых точек в сторону низких температур. Но при этом возможны и дополнительные эффекты, возникающие при условии, если мольная доля ненарушенной структуры воды будет равна мольной доле воды в гидратных оболочках ионов.

Дальнейшее повышение концентрации соли приведет к разрушению второй, а затем третьей структурной группировок. Очевидно, что описываемая последовательность разрушения структурных группировок воды при постоянной температуре будет возможна, если структурные группировки имеют отличающиеся энергетические характеристики и это различие дискретно. При такой последовательности разрушения должно оказаться, что углы наклона каких-либо структурно чувствительных характеристик раствора должны меняться при полном разрушении одной из группировок, а при полном разрушении структуры воды на концентрационных зависимостях должны фиксироваться два излома и три области, в которых функция меняется по различным законам. Возможные перегибы на концентрационных кривых при последовательном разрушении структурных группировок можно рассчитать. Конечно, возможна только приближенная оценка, так как необходимо ввести два предположения: гидратное число не меняется по мере повышения концентрации и все вещество ионизировано.

При 25°C одновременно присутствуют три вида структурных группировок воды, мольные доли которых составляют 16, 50 и 34% (см. рис. 41). Следовательно, в литре воды 8,8 моля приходится на одну группировку, 27,5 моля — на другую и 18,7 моля — на третью. Расчет выполняется на примере хлорида натрия; при 32°C находится предельная температура для стехиометрической смеси ионов натрия и хлора, т.е. $\Delta S_{II} \approx 0$. Учитывая, что гидратное число у иона натрия равно шести, а у хлора — четырем, получаем, что для разрушения первой группировки необходимо 0,88 моля NaCl на литр воды, для разрушения второй группировки — 2,75 моля NaCl. Следовательно, возможные перегибы, отвечающие исчезновению этих двух структурных группировок, должны приходиться на концентрацию 0,88 и 3,63 моль/л NaCl при условии полной ионизации.

Экспериментальные данные физико-химических, термодинамических свойств бинарных растворов электролитов, данные спектрального и рентгеновского анализов свидетельствуют о существовании в растворах электролитов трех структурных областей, характеризующихся структурой воды, переходной областью и структурой ассоциатов или кристаллогидратов [2, 103].

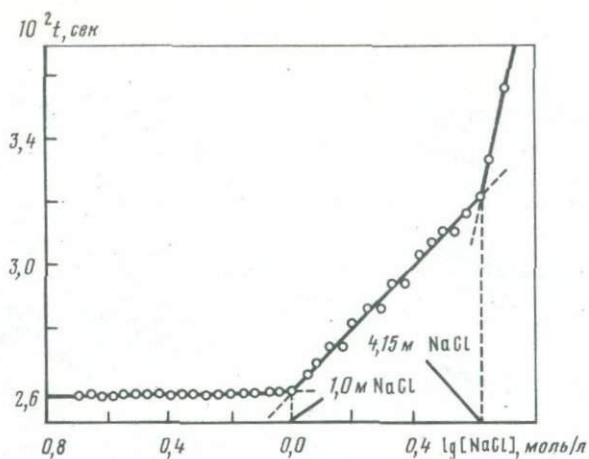


Рис. 45. Изменение времени спин-решеточной релаксации (в условных единицах t) в процессе образования сфер влияния ионов Na^+ и Cl^- ; концентрация CoCl_2 составляет 0,10 моль/л [38]

Примером диаграмм, отражающих дискретный характер структуры растворов, может быть установленная зависимость времени спин-решеточной релаксации раствора NaCl от его концентрации [29, 38]. На кривых (рис. 45) отчетливо проявляются точки излома при концентрации 1,0 и 4,15 моль/л NaCl . Таким образом, расчетные данные согласуются с экспериментальными в пределах 12%, что можно признать удовлетворительным, учитывая, что расчет выполнялся при некоторых предположениях, слабо отвечающих реальному. П.А. Загорец и др. [38] исследовали структуру водных растворов солей и HCl методом протонной спин-решеточной релаксации и обнаружили переломы во времени спин-решеточной релаксации при определенных значениях концентрации HCl , KCl , NaCl , CaCl_2 и MgCl_2 . Как уже отмечалось, для хлорида натрия изменения наблюдались при 1,0 и 4,15 моль/л, для хлорида калия вблизи концентрации 0,85 и $\sim 3,9$ моль/л. Значения концентраций, при которых наблюдаются аномалии, совпадают с теми значениями, которые Ф. Васлов [288] обнаружил в изменении кажущихся молярных объемов. Он провел измерение молярных объемов в водных растворах хлоридов металлов через очень короткие интервалы концентрации в диапазоне 0,02–3,50 M при 25°C. Для хлорида лития данные могут быть представлены в виде двух линейных функций от \sqrt{C} с различными наклонами и узкой переходной областью, расположенной при концентрации 1,14 M.

Для других хлоридов щелочей область перехода становится более широкой и располагается при более низких концентрациях: для хлористого натрия около 1,0 M, хлористого калия около 0,80 M (рис. 46).

Переломы на кривых, обнаруженные на концентрационной зави-

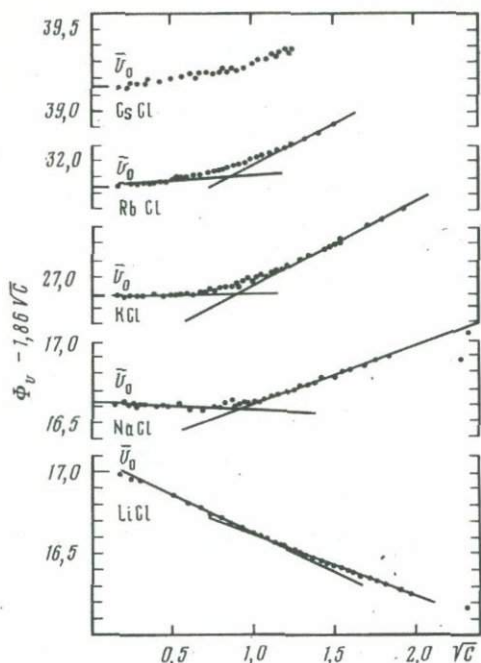
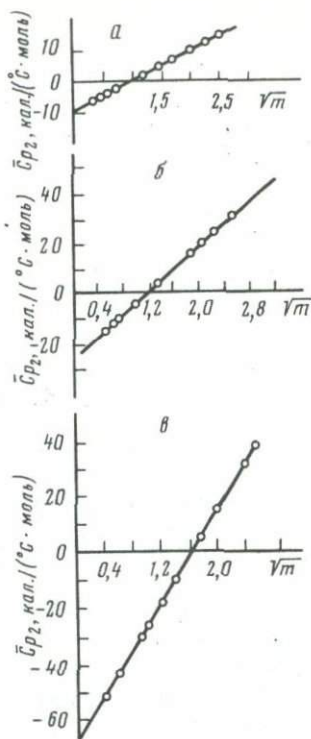


Рис. 46. Кажущиеся моляльные объемы хлоридов щелочных металлов при различных концентрациях [288]

Рис. 47. Зависимость парциальных моляльных теплоемкостей NH_4Cl (а), NaCl (б), CaCl_2 (в) в водных растворах [103]



симости удельных объемов водных растворов хлоридов щелочных металлов и на основе измерения относительного времени спин-решеточной релаксации, должны найти отражение при описании свойств растворов в рамках термодинамики. На рис. 47 показана зависимость от концентрации парциальных моляльных теплоемкостей некоторых электролитов [103]. С возрастанием концентрации эта величина становится все менее отрицательной, затем переходит в область положительных значений. Точка инверсии расположена в том же диапазоне концентраций для растворов хлоридов натрия и кальция 1,0 и 2,50 M соответственно. Положения этих характерных точек в некоторых электролитах охарактеризованы только одним из методов. Так, для перхлоратов марганца, кобальта, никеля, меди и цинка зависимость кажущейся моляльной теплоемкости от концентрации проходит через максимум вблизи 1,0 M [79]. Точное положение максимума неизвестно, поскольку измерения выполнялись

через значительные интервалы по концентрации растворов электролитов.

Все эти данные весьма отчетливо свидетельствуют о существовании значительных преобразований в свойствах и структуре воды по мере увеличения концентрации электролита, но интерпретации наблюдаемых явлений несколько отличаются. В.П. Загорец и др. [38] связывают появление аномалий с процессом последовательного заполнения двухслойной гидратной оболочки: для хлорида натрия первая сфера должна формироваться при отношении $H_2O/NaCl$, равном 14, вторая сфера формируется при отношении этих компонентов, равном 56. Ф. Васлов [288] полагает, что аномалии отражают либо коллективные эффекты, связанные с поведением ионов, либо изменения в типе организации растворителя. Возможно, что эти две альтернативы являются различными способами выражения одного и того же явления.

В. Дрост-Хансен [226], проанализировав подобные результаты, пришел к выводу, что аномалии представляют собой фазовые переходы в растворах электролитов. Он показал, что заметные аномалии, зависящие от концентрации, наблюдаются также и у неэлектролитов в том же самом диапазоне концентраций. Это значит, что зависящие от концентрации аномалии обусловлены не только коллективным ион-ионным взаимодействием, но и коллективным взаимодействием между ионами, с одной стороны, и молекулами воды — с другой, а также молекул растворителя между собой. В. Дрост-Хансен полагает, что аномалии вызваны устойчивостью структурных элементов воды в присутствии растворенного вещества, причем структурные элементы сохраняют свойства, характерные для ненарушенной структуры воды. Это объяснение наиболее близко к разбиваемому представлению о последовательном разрушении структурных группировок, существующих в воде. С этой позиции наблюдаемые переходы при определенных концентрациях связаны с заменой разрушаемой структурной группировки на группировку гидратированных ионов, т.е. по сути являются фазовым переходом, который растянут по концентрации.

В.И. Ермаков и др. [39] систематизировали примеры подобных явлений в растворах электролитов и выделили области концентраций растворов, где могут наблюдаться скачкообразные превращения. Было показано, что реальный объект — раствор электролита — представляет собой единство двух гетеродинамических коллективных систем: решетки растворителя и ионной решетки. На основе литературных данных и собственных экспериментов по ЭПР, ЯМР, высокочастотной электропроводности и диэлектрической релаксации, сделан вывод о необходимости диэлектрического объединения координационных и кинетических представлений о структуре растворов электролитов и создании такой единой теории структуры, которая была бы в состоянии отразить многогранность проявлений химической организации и упорядоченности в растворах.

Если растворенное вещество первоначально разрушает структур-

ную группировку, имеющую отрицательный температурный коэффициент, то соотношение двух других приближается к соотношению, характерному для более высокой температуры. По мере повышения концентрации и в этом случае происходит последовательное разрушение всех трех видов структурных группировок, а зависимость структурно чувствительных свойств раствора от концентрации также должна иметь два излома, которые отвечают исчезновению каждой из структурных группировок. С рассматриваемой позиции получается, что разрушение структуры воды и ее стабилизация — процессы сходные; в одном случае разрушается низкотемпературная группировка (группировка, имеющая отрицательный температурный коэффициент), в другом — высокотемпературная (имеющая положительный температурный коэффициент). Вообще представления о структурно разрушающих и структурно упорядочивающих веществах довольно противоречивы. О характере преобразований в структуре воды при добавлении солей можно судить по данным о вязкости, сжимаемости, по изменению диэлектрической постоянной, на основании ИК- и КР-спектроскопии, ЯМР, ЭПР и т.д., и каждый из методов для одного и того же вещества может приводить к разным выводам. Более конкретны представления об отрицательной и положительной гидратации, которая достаточно определенно устанавливается с помощью экспериментальных методов и термодинамических расчетов. Отрицательная гидратация связывается с большей подвижностью молекул воды в гидратной оболочке иона, чем молекул воды в воде [156]. Подвижность молекул воды в воде характеризуется некоторой усредненной по всем группировкам величиной. Поскольку по мере повышения температуры происходит смена структурных типов, то и величина подвижности молекул в воде увеличивается. Полагая, что подвижность молекул воды в гидратной оболочке иона не зависит от температуры, получаем, что по мере повышения температуры наступит момент равенства подвижности, а затем подвижность молекул воды в воде будет выше их подвижности в гидратной оболочке, т.е. произойдет переход от отрицательной к положительной гидратации. Однако из факта такого перехода еще не следует, что растворенное вещество из разрушающего структуру воды переходит в вещество, укрепляющее структуру. Почему-то не обращается внимание на явное противоречие между выводами, следующими из явления инверсии в гидратации ионов, и данными, полученными иными способами.

Если с позиции переходов от отрицательной гидратации к положительной для большинства ионов и стехиометрических смесей, заканчивающихся для хлоридов металлов в области до 100°C , следует, что наступает период стабилизации структуры воды, то экспериментальные исследования и полученные на их основе термодинамические характеристики свидетельствуют о разрушении структуры воды до температур примерно 250°C [135, 138]. Однако это противоречие становится несущественным, если принять во внимание тот механизм явления, который описан выше. Инверсия в подвиж-

ности молекул воды вокруг иона только кажущаяся, связанная с изменением в подвижности молекул воды в воде, т.е. связана с изменениями кинетических свойств молекул воды в воде.

После краткого разбора характера действия солей на структуру воды можно сделать более обоснованное заключение о зависимости положения особых температурных точек воды от концентрации солей. Если при температуре, удаленной от одной из особых точек, повышать концентрацию соли, то по мере разрушения одной структурной группировки и частичного разрушения второй наступит момент, когда произойдет равенство мольных долей двух структурных групп воды, не нарушенных влиянием ионов. По мере приближения к особой точке необходимая концентрация электролита для достижения подобного эффекта будет уменьшаться, поскольку уменьшается концентрация разрушаемой группировки и увеличивается концентрация третьей структурной группировки. В зависимости от того, какие структурные группы первоначально разрушает соль, особая точка по мере увеличения концентрации будет смещаться в сторону низких или высоких температур. Но по мере увеличения концентрации происходит не только смещение положения особой точки, но и затухание граничного эффекта, в ней возникающего, поскольку концентрация неразрушенных двух структурных группировок становится все меньшей, а в пределе граничный эффект не будет наблюдаться вовсе. Таким образом, по мере увеличения концентрации граничные эффекты в особых точках становятся менее заметными и значимыми. Это находит подтверждение в зависимости смещения максимума электропроводности с температурой: по мере повышения концентрации кривая становится все более пологой, а затем максимум исчезает. Аналогичная зависимость характерна и для максимумов растворимости минералов. Становится очевидным, что при высоких концентрациях граничные эффекты, связанные с равенством мольной доли двух структурных форм, не будут иметь места, если две структурные группировки воды из трех уничтожатся.

Анализ растворимости и комплексообразования со структурных позиций

Систематизация граничных эффектов на структурной основе, оценка размерности структурных группировок воды при различных температурах, а также последующий расчет разрушенных водородных связей и сопоставление результатов с независимыми оценками показали, что развиваемые представления о структурных преобразованиях воды достаточно хорошо аргументированы. Модельные представления позволяют объяснить наличие двух изломов на концентрационных кривых растворимости солей и, как следствие, последовательного разрушения структурных группировок — наличие флуктуаций растворенных веществ в водных растворах электролитов, обнаруженное М.И. Шахпароновым [196, 198]. Если развиваемые представления верны и правильно интерпретирована роль concentra-

ции при разрушении структурных группировок, то возможно предсказать характер температурной зависимости растворимости различных веществ в бинарных системах.

Правило растворимости можно сформулировать следующим образом: если оба иона разрушают структурную группировку воды, имеющую отрицательный температурный коэффициент, растворимость вещества понижается с повышением температуры; если же оба иона разрушают структурную группировку с положительным температурным коэффициентом, то их растворимость непрерывно увеличивается с повышением температуры; если один ион разрушает структурную группировку с отрицательным коэффициентом, а другой — с положительным, то растворимость такого соединения проходит через максимум. Правило определяет тенденцию изменения растворимости с температурой, но не сам характер зависимости — температуры проявления максимумов или те интервалы температуры, когда растворимостью соединения или минерала в воде можно пренебречь. Для того чтобы достигнуть более полного описания поведения величин растворимости, необходимо конкретизировать одно предположение, которое уже принималось при оценке размерности структурных группировок и действия концентрации электролитов на положение особых точек, а именно положение об устойчивости гидратной оболочки ионов в определенных температурных интервалах. С использованием такой предпосылки мы можем на значительном экспериментальном материале провести анализ зависимости растворимости и характера преобразования комплексных соединений от структурных превращений воды по мере повышения температуры. При растворении вещества должен выполняться своеобразный принцип энергетической эквивалентности молекул воды в гидратированном ионе молекулам воды в разрушаемой структурной группировке. Суть его в том, что независимо от заряда и радиуса иона во внешней гидратной оболочке энергия связи молекулы воды должна быть тождественна энергии связи молекул воды в краевых частях разрушаемой структурной группировки.

Гидратная оболочка вокруг иона образуется до тех пор, пока молекулы воды во внешнем слое не становятся энергетически эквивалентными молекулам внешней оболочки разрушаемой группировки. При этом гидратированные ионы при движении под действием приложенного поля могут обмениваться молекулами воды с молекулами структурной группы воды, т.е. на уровне гидратации выполняется известная закономерность: подобное растворяется в подобном. Принцип энергетической эквивалентности вытекает из молекулярно-кинетической теории гидратации О.Я. Самойлова. Но в конкретном случае предполагается, что активированные скачки и обмен молекул из гидратной оболочки иона возможны только со структурной группой, которая подвергается разрушению.

Из принципа энергетической эквивалентности следует, что гидратированный ион, попадая в среду с иной энергией связи, оказывается кинетически неустойчивым; при этом определенную роль игра-

ет и стерический фактор среды. Противоречие между размерностью и энергетикой гидратированного иона и существующей, например, при более высоких температурах в структурных группировках должно разрешаться посредством ион-ионных взаимодействий: ассоциации и образования молекул, гидролиза, а если противоречие остается неразрешимым, то растворимость соединения понижается.

Если в растворах умеренных концентраций при повышении температуры должна доминировать ассоциация, то в разбавленных растворах важнейшая роль в перестройке и приспособлении к новым структурным группировкам должна принадлежать гидролизу. Нами были изучены явления гидролиза разбавленных растворов хлоридов никеля [114] при фильтрации растворов через фильтры различного состава. Наличие кварцевого фильтра усиливало гидролиз соли, но принципиально не меняло наблюдаемую закономерность по сравнению с закономерностью, обнаруживаемой при нагревании растворов в свободном объеме до тех же температур. Гидролиз в присутствии кварцевого фильтра усиливался из-за осаждения части металла на фильтре. Известно, что гидролиз солей усиливается с повышением температуры. Мы попытаемся проследить некоторые закономерности гидролиза солей в зависимости от преобразования структурных группировок воды при повышении температуры и наметить определенную корреляцию. Как уже отмечалось, водные растворы хлорида никеля имеют максимум электропроводности в области 165°C , температуре достижения равенства мольной доли двух структурных группировок воды с 16 и 12 молекулами соответственно. Поскольку размерность группировок различается слабо, можно полагать, что не будет резкого излома в наклоне кривой гидролиза и осаждения металла на фильтре. Как следует из рис. 38, в интервале $165-225^{\circ}\text{C}$ происходит усиление гидролиза и осаждения металла; в интервале $225-250^{\circ}\text{C}$ степень гидролиза и осаждения металла практически не меняется и только выше 260°C наблюдается излом и резкое дальнейшее усиление гидролиза и осаждения металла на фильтре. Температура этого излома находится вблизи точки, отвечающей исчезновению структурной группировки с 12 молекулами воды и доминирования структур с 6 и 4 молекулами.

Вероятно, небольшое различие в размерности доминирующих структурных группировок при 165 и 225°C не привело к резкому усилению гидролиза при 225°C , и, пока эта группировка сохранялась, следующего скачка в гидролизе и в осаждении металла на фильтре не происходило. Однако если в фильтре присутствовали примеси, шел обмен на натрий, калий и кальций, которые вытесняли никель из раствора, начало ионно-обменных реакций приходилось на 225°C .

Можно также провести проверку развиваемых представлений на примере гидролиза FeCl_3 . Полагая, что гидратное число иона Fe^{3+} близко к таковому для иона Al^{3+} , можно ждать, что перелом на кривых гидролиза произойдет вблизи 60°C . При исследовании гидролиза FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ спектроскопическим мето-

дом было показано [179], что ΔH реакции $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$ в интервале температур от 21 до 50°C и от 50 до 80°C имеет значения 14,2 и 36,0 кДж/моль соответственно. Смещение перелома на кривых гидролиза относительно 60°C может быть связано с большим гидратным числом у иона Fe^{3+} , чем гидратное число у иона Al^{3+} .

Следует рассмотреть роль структурных превращений на ионизацию и температурную зависимость электропроводности на примере собственно воды. Согласно результатам рентгенографического исследования [170], для иона гидроксония характерно координационное число, равное 3-3,3. Учитывая размер гидроксония H_3O^+ и его координационное число, получаем группу из четырех молекул. Для такой группы тормозящий эффект должен возникнуть ниже 340°C. Гидратное число для иона OH^- равно шести [103]. Учитывая размер группы OH^- , размер кинетической частицы определяется в семь молекул воды, т.е. размер частицы на одну молекулу больше размера доминирующей структурной группы воды при температуре ниже 270°C, следовательно, тормозящий эффект должен возникнуть ниже 270°C. Как следует из предыдущего, максимум электропроводности наблюдается, если возникает тормозящий эффект хотя бы для одной из участвующих в перемещении кинетических частиц, в воде он должен обнаруживаться при температуре несколько ниже 270°C, что достаточно хорошо совпадает с температурой максимальной электропроводности чистой воды, полученной экспериментально [218]. Некоторое различие в предсказанной температуре и температуре, обнаруженной экспериментально, может быть связано с вариацией гидратных чисел ионов, по которым определялась размерность структурной группировки воды, а также размерности гидратированного иона OH^- . Учитывая все это, следует признать, что соответствие между предсказанным положением максимума электропроводности и действительным достаточно хорошее.

Со структурных позиций находит объяснение явление синергизма, обнаруженное при изучении растворимости пирита и галенита. Растворимость этих минералов в смеси электролитов $\text{HCl}-\text{NaCl}$ оказалась выше, чем растворимость, определенная в каждом из электролитов отдельно, а затем суммированная. Было установлено, что этот эффект связан с увеличением активности H^+ ионов по мере повышения концентрации NaCl . При гидратации ионов Na^+ и возникает размерность группировок, весьма благоприятных для увеличения подвижности H_3O^+ , и чем выше становится концентрация хлорида натрия, тем выше активность гидроксония, и это приращение не кажущееся, поскольку оно приводит к увеличению растворимости минералов.

Всю совокупность явлений, сопровождающих процесс преобразования структурных группировок по мере повышения температуры, можно проследить на примере растворимости некоторых минералов. Рассмотрим сначала случай, когда два иона, такие, как Ca^{2+} и SO_4^{2-} , разрушают структурную группировку, имеющую большую

размерность из трех существующих. Для сульфатов различных металлов и серной кислоты максимум электропроводности приходится на 100°C , для серной кислоты существует еще второй максимум при 170°C ; максимум электропроводности хлорида кальция приходится на 225°C . Учитывая соответствующие размеры гидратных оболочек ионов, можно полагать, что лимитирующим характер растворимости ангидрита вплоть до 225°C является ион SO_4^{2-} , обладающий весьма значительной гидратной оболочкой. Начиная с 0°C , в воде существуют группировки большей размерности, чем необходимо для гидратации сульфат-иона, но по мере повышения температуры возможность образования необходимого гидратного окружения становится все более проблематичной, особенно выше 100°C , когда благоприятная структурная группировка имеет отрицательный температурный коэффициент. Следовательно, в этой области температур должна происходить ассоциация ионов или гидролиз, реализуется первый механизм и растворимость ангидрита в воде понижается между 100 и 165°C .

Сульфат-ионы могут гидратироваться и меньшим количеством молекул воды, о чем свидетельствует существование второго максимума электропроводности, следовательно, на участке между 165 и 225°C должно произойти замедление падения растворимости с температурой. Растворимость минерала в воде должна стать ничтожной, когда возникают условия, неблагоприятные для гидратации Ca^{2+} , выше 225°C . Поскольку соответствующая группировка исчезает при 270°C , можно полагать, что при этой температуре растворимость данного соединения можно пренебречь (см. рис. 19).

Карбонатные ионы также разрушают структурную группу большей размерности, поэтому растворимость кальцита также понижается с повышением температуры (см. рис. 20). Из принципа энергетической эквивалентности следует, что ионы при образовании гидратных оболочек способны разрушать только крупные структурные группировки, но не способны к их синтезу из мелких структурных групп и, когда возникает такая необходимость, происходят ассоциация, гидролиз или выделение вещества из раствора. Возникает вопрос, какие условия необходимы, чтобы увеличить растворимость данного соединения или минерала в воде. Очевидно, что в рассматриваемом случае необходимо подавить диссоциацию соединения на ионы и, таким образом, изменить необходимые числа гидратации. Поскольку растворимость лимитируется присутствием гидратированных сульфатного и карбонатного ионов, необходимо перевести их в форму, требующую меньшего числа молекул, например, в HSO_4^- , SO_3 и CO_2 путем подкисления раствора. Тогда процесс растворения будет связан с особенностями гидратации только Ca^{2+} , для гидратной оболочки которого предел устойчивости достигается при 270°C . Следовательно, вблизи этой температуры мы вправе ждать снижения растворимости минерала или частичного гидролиза хлорида кальция.

На кривых растворимости ангидрита выше 270°C заметен спад (см. рис. 22) вплоть до 398°C. В растворимости кальцита такого спада не обнаружено, но среднее число ионов хлора, приходящееся на ион кальция, заметно меняется, что может быть связано как с гидролизом, так и образованием ассоциата типа CaHCO_3^+ . При 340°C должна разрушаться гидратная оболочка иона хлора, следовательно, выше этой температуры должно наблюдаться изменение в состоянии вещества. Действительно, на кривых зависимости $\bar{n} = f(t)$ фиксируется перелом вблизи 362–365°C и с этой температуры растворимость кальцита начинает слабо возрастать (см. рис. 21).

В растворах хлорида натрия также должна происходить перестройка гидратных оболочек при температуре около 340°C, когда исчезает благоприятная структурная группировка. Существуют лишь косвенные доказательства такой перестройки. Так, растворимость кварца в растворах хлорида натрия меньше, чем в воде до 350°C, выше этой температуры растворимость кварца становится более высокой в растворах хлорида натрия, чем в воде [18]. Аналогичный эффект был обнаружен при изучении растворимости антимонита [56]. Если растворимость антимонита в воде и водном растворе 2,08 M NaCl до 350°C различается мало, то выше 350°C его растворимость оказывается более высокой в растворе хлорида натрия, чем в воде. Это косвенно подтверждает преобразование в растворах NaCl выше 340°C, связанное с частичным гидролизом, который усиливается вплоть до 500°C.

К числу малогидратирующихся, а следовательно, малорастворимых веществ относятся сульфиды тяжелых металлов. Они малорастворимы в воде как в области низких, так и высоких температур. С целью изучения способов переноса металлов в гидротермальных условиях предпринимались многочисленные попытки изучения растворимости сульфидов, причем главный упор делался на подбор комплексообразователей, свойственных природному рудообразующему раствору. Растворимость сульфидов в растворе несколько увеличивается по сравнению с растворимостью в чистой воде, но остается все еще незначительной.

Как следует из анализа зависимости растворимости минералов от структурных преобразований в воде, единственным способом преодоления этого препятствия представляется подбор условий, включающих присутствие в растворе значительных концентраций сульфидных и гидросульфидных ионов. Этому способствует введение в раствор HCl, при взаимодействии которой с сульфидными минералами происходит образование сероводорода и хлоридов металлов. Однако реакция с дисульфидом железа практически не идет вплоть до 225°C. Если предположить, что ион Fe^{2+} гидратируется аналогично иону никеля или кобальта, то низкая растворимость пирита становится объяснимой. По крайней мере до тех пор, пока не исчезнет благоприятная для образования гидратированного иона Fe^{2+} структурная группировка с 16 и даже с 12 молекулами воды, т.е. существуют благоприятные условия для гидратации иона, раствори-

мость минерала остается довольно низкой и равновесие реакции смещено в сторону образования дисульфида железа вплоть до 270°C . И только выше этой температуры, когда значительная гидратация иона железа практически исключена и наступает ассоциация FeCl_2 , происходит увеличение растворимости пирита и тем существеннее, чем выше температура (см. рис. 3).

Из представленных в данной работе диаграмм растворимости некоторых сульфидных минералов следует, что закономерность изменения растворимости этих минералов с температурой индивидуальна. Если и проявляется некоторое сходство или подобие, то оно проявляется смещенным по шкале температур, как, например, у пирита и галенита (см. рис. 3 и 9). В исследованных системах по данным растворимости сложно определить отчетливую корреляцию со структурными превращениями в воде. Обнаруживаются довольно плавные переходы между температурами особых точек, и выделить их по этим данным без дифференцирования результатов за редким исключением сложно. Однако в зависимости состава соединений хлора с металлами от температуры эта связь прослеживается наиболее отчетливо.

Для определения степени соответствия реальных преобразований предполагаемым на основе принципа энергетической эквивалентности необходимы данные по числам гидратации ионов и соединений, что в настоящее время является сдерживающим фактором из-за некоторой неопределенности большинства из полученных оценок или из-за отсутствия данных для конкретных ионов и молекул. Однако даже формальное сопоставление преобразования соединений металлов с хлором с характером изменения структурных группировок убедительно свидетельствует об определяющей роли полиморфизма воды в изменении состава и состоянии вещества. Наиболее наглядно такая связь проявляется на примере соединений свинца (см. рис. 10), характеризующая зависимость \bar{n} от температуры для PbCl_n , где на кривой в каждой особой точке от 165 до 340°C фиксируются переломы. В то же время характер изменения состава соединений для каждого из металлов имеет свои характерные особенности, часто неповторимые.

Изучение растворимости пирита и галенита с добавлением в раствор $2,08 \text{ M NaCl}$ показало, что в этом случае граничные эффекты смещаются по температурной шкале и становятся менее различными, чем в разбавленных растворах. Затухание граничных эффектов и смещение в растворе умеренной концентрации вполне закономерны и обусловлены тем, что значительная часть молекул воды связывается в гидратной оболочке ионов сильных электролитов. Значительное разрушение хлоридом натрия существующих крупных структурных группировок воды приводит к тому, что ассоциация хлоридов свинца и хлоридов железа начинается значительно раньше, чем в разбавленных растворах.

Индивидуальность в растворимости различных минералов и в преобразовании комплексных соединений металлов наблюдается в той

области температуры, где в воде сохраняются крупные структурные группировки; она исчезает в области более высоких температур, где преобладают структурные группировки малого размера. Оказывается, что в пределе; когда в воде существуют только мономерные молекулы воды, растворимость различных веществ выравнивается. Момеры и димеры оказываются практически индифферентными к веществу в растворе, они способствуют переходу металлов в раствор не в зависимости от индивидуальных свойств этих металлов, а в количествах, прямо пропорциональных их содержанию в каком-либо источнике. При этом основное значение имеет уровень концентрации металла в источнике. Конечно, металлы присутствуют в растворе в этой области температур в виде ассоциатов и комплексных соединений, тем не менее обнаруженное выравнивание в поведении по отношению к растворителю удивительно. Это относится не только к хлоридным первично кислым растворам, но и к воде, что обнаруживается и при изучении растворимости сульфидных минералов, например при изучении совместной растворимости антимонита и киновари [57]. Если в низкотемпературной области характерно избирательное растворение преимущественно антимонита, то в области высоких температур оба компонента переходят в раствор равноправно.

Из приведенных данных следует, что механизм гидратации может быть понят на основе сочетания представлений об электронной конфигурации ионов и геометрических характеристик различных структурных группировок воды. Возможно, что при решении этого вопроса мы еще полнее поймем строение структурных группировок самой воды в различной области температур, тем более что различные ионы на структурные преобразования реагируют индивидуально.

Следует отметить, что закономерности, обнаруживаемые при анализе поведения вещества в разбавленных растворах и растворах умеренных концентраций, в значительной степени будут проявляться и в области более высоких концентраций электролитов. В области насыщенных растворов, когда собственная структура воды не существует, основные закономерности зависимости растворимости от температуры должны сохраняться, поскольку сохраняется гидратация ионов растворенных веществ. При этом различного рода переходы в растворах электролитов должны проявляться при температурах, близких к температурам изменения структурных группировок в чистой воде. Нестабильность гидратной оболочки в определенных температурных интервалах может быть причиной того, что характер зависимости растворимости насыщенных растворов от температуры будет таким же, как и при умеренных концентрациях и в разбавленных растворах.

Существующие при каждой данной температуре структурные группировки воды разрушаются электролитами последовательно, причем различные вещества сначала могут разрушать группировки большей или меньшей размерности. С этой позиции предсказано появление изломов на концентрационных зависимостях структурно чувствитель-

ных свойств воды. Данные расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Выполнен анализ закономерностей растворимости, комплексообразования и гидролиза со структурных позиций. Предсказан характер изменения растворимости некоторых веществ в зависимости от температуры. На основе системы развиваемых представлений определены температура скачка в гидролизе соединений трехвалентного железа и максимума электропроводности воды, которые хорошо совпадают с экспериментально найденными.

Показано, что ионы могут разрушать структурные группировки воды большей или одинаковой размерности с размером ионов в гидратированном состоянии, но они не способны синтезировать гидратные оболочки при условии меньшего размера структурных групп воды, поэтому в результате происходят гидролиз, ассоциация соединений или выпадение вещества из раствора.

Глава 11

ПОЛИМОРФИЗМ ВОДЫ — ГЛАВНЫЙ ФАКТОР ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООТЛОЖЕНИЯ

Метастабильные состояния в воде и дискретность кристаллизации

Экспериментально установлено [80], что вода после выдерживания при высоких температурах и давлениях в золотых, платиновых и титановых ампулах и после охлаждения до комнатной температуры приобретает некоторые аномальные свойства. В такой воде повышается растворимость малорастворимых соединений, увеличивается на порядок электропроводность и примерно на единицу уменьшается pH. Растворимость CaCO_3 , MgCO_3 и SiO_2 по сравнению с растворимостью в обычной воде увеличивается в 1,8–2 раза. Метастабильность сохраняется при добавлении NaCl и KCl до 0,01 M. Дальнейшее повышение концентрации солей приводит к переходу воды в обычное состояние. Насыщение воды газами (H_2 , CO_2) способствует сохранению метастабильного состояния воды в течение длительного времени [80].

Влияние магнитных полей также вызывает ряд необычных явлений в свойствах воды [51]. При исследовании метастабильных состояний воды захватывались области значительных переохлаждений или перегрева воды, например до 225°C при 0,101 МПа и до 300°C при 0,606 МПа [28], измерены удельные объемы, плотность, вязкость, и другие свойства воды в аномальном состоянии [28, 45, 250, 275]. Необычное свойство воды как растворителя обнаружено А.Ф. Бориной [13] при изучении растворимости неона.

Метастабильное состояние характерно не только для чистой воды, оно распространено в растворах электролитов в широкой области концентраций. Следует напомнить, что многие методики опре-

деления растворимости минералов и веществ при высоких температурах основаны на явлении метастабильного пересыщения, т.е. сохранения вещества при охлаждении до 25°C. Экспериментальные исследования показывают, что вода и водные растворы электролитов в изменившейся обстановке способны к сохранению весьма высоких концентраций растворенного вещества, находящегося в пересыщенном состоянии. Как пример такого состояния могут быть присутствующие при 20°C компоненты пирита от нескольких граммов до десятка граммов в виде FeCl_2 , H_2S , S , сохраняющиеся в растворе длительное время [94]. Очевидно, при высоких температурах между ассоциированными молекулами хлорида железа и молекулами воды устанавливается чрезвычайно прочная связь, происходит координация молекул воды, которая не распадается при охлаждении, предохраняя растворенное вещество от преобразований и выделения минерала из раствора при реакции хлорида железа с сероводородом. Весьма тесные связи нейтральных молекул растворенного вещества с окружающими молекулами воды, устанавливающиеся при высокой температуре, маскируют эту молекулу, тем самым предохраняют от воздействия меняющейся структуры воды при переходе через особые точки. Эта закономерность весьма отчетливо проявляется в системах с пиритом, что дает возможность определить состав высокотемпературного соединения железа с хлором. Но такая устойчивость гидратированной молекулы характерна только для FeCl_2 , а соединения свинца и цинка проявляют иные особенности, так что рассмотренный факт представляет скорее исключение. Галенит практически полностью выделяется при охлаждении раствора; в осадке этого минерала можно выделить по меньшей мере два различных вида кристаллов, что может свидетельствовать о том, что спонтанная кристаллизация этого минерала происходит после прохождения как минимум двух температурных областей. Иная закономерность обнаружена при изучении метастабильного состояния компонентов сфалерита. Если равновесие достигалось при 100–300°C, то при охлаждении растворов заметного осаждения сфалерита не происходит, но из растворов, с которыми достигалось равновесие со сфалеритом при температурах от 300 до 470°C, сфалерит осаждается и тем сильнее, чем выше температура достижения равновесия.

Изучение метастабильных состояний проводилось [15] также методом светорассеяния в интервале температур от 25 до 300°C. После достижения равновесия в 0,3–0,5 М растворами Na_2CO_3 , NaOH и NaCl с касситеритом и вольфрамитом температура растворов постепенно понижалась до 25°C. Оказалось, что для всех растворенных веществ и растворов характерно метастабильное пересыщение, явлений полимеризации или коллоидообразования не обнаружено.

Метастабильное состояние реально существует в воде и водных растворах электролитов, в то же время происходит постоянная перестройка во взаимодействии молекул, происходит поступательное движение. Разрешить это противоречие можно только в рамках мо-

дели, учитывающей дискретность существования в жидкой воде различных структурных группировок, имеющих различающуюся размерность и энергетические характеристики. Полная энергия молекул в каждой из дискретных структурных групп в рассматриваемом интервале температур складывается из трех основных составляющих: энергии колебательного, поступательного и выше 340°C вращательного движений. Время диэлектрической релаксации характеризуется также наличием переломов в температурах особых точек воды, в одной из них оно даже обнаруживает экстремум, т.е. оно закономерно меняется с повышением температуры. Соответственно меняются и вклады от поступательного, колебательного и вращательного движений. Выше отмечалось, что при $400-600^{\circ}\text{C}$ определяющий вклад в диэлектрическую релаксацию вносит время вращения молекул воды. Очевидно, и энергия различных структурных группировок, зависящая от состояния молекул в воде, различна и это различие дискретно. Следовательно, между молекулами воды, находящимися в различных структурных группировках, существует энергетический барьер, который молекулы преодолеть не способны. Все преобразования в структуре воды, соответствующие по времени диэлектрической релаксации, происходят в пределах трех или двух структурных групп, т.е. выполняется принцип энергетической эквивалентности в пределах каждой из структурных групп. В то же время дискретность энергетического состояния молекул в различных структурных группах позволяет объяснить существование не только флуктуирующей плотности в воде, но и метастабильных состояний с учетом факта диэлектрической релаксации. Причиной метастабильного состояния с таких позиций будут кинетические характеристики структурной группировки, попавшей в качественно иную обстановку.

Большинство из рассмотренных в данной главе фактов лучше всего согласуется с существованием дискретных по размеру и энергетике структурных группировок воды, параллельно и последовательно сменяющих друг друга по мере повышения температуры, т.е. с полиморфизмом воды, обусловленным закономерной сменой качественно разнородных структурных группировок. О реальности таких переходов также свидетельствует обнаруженная экспериментально дискретность кристаллизации минералов при снижении температуры.

Полная метастабильная устойчивость компонентов пирита наблюдается при отсутствии контакта раствора с кристаллами минерала. Если же охлаждение проводится в присутствии пирита, реакция становится частично обратимой. В первой части монографии описывались результаты серии экспериментов, когда после достижения равновесия с пиритом при 430°C раствор медленно охлаждался до различных температур. Переход через особую точку при 410°C не вызвал изменения концентрации в области высоких содержаний компонентов пирита; при умеренном содержании растворимость несколько понизилась. Разбавленные растворы более ионизированы и, следовательно, более чувствительны к структурным изменениям. Пере-

ход охлаждаемого раствора через две особые точки при 410 и 340°C вызвал значительное осаждение вещества из раствора, но растворимость оставалась выше равновесной при 314°C, а концентрация компонентов пирита в растворе отвечала растворимости вблизи 340°C. Кинетические исследования подтвердили, что равновесная растворимость при подходе со стороны высоких температур достигнута быть не может. Дискретность осаждения вещества на кристаллы подтвердилась и в дальнейшем, когда раствор охлаждался до 204°C. Кристаллизация происходила заметно из пересыщенных растворов в тех случаях, когда раствор проходил при охлаждении через две-три особые точки, что может быть связано с интервалами устойчивости структурных группировок определенной размерности.

Если в описанном случае дискретность кристаллизации фиксировалась по конечным результатам, то при изучении подобного процесса на примере кристаллизации кварца в 0,3–0,5 M Na₂CO₃ наблюдение проводилось непрерывно от температуры достижения равновесия – 300°C до 25°C [15]. Начальное давление при 300°C составляло 30,3, 50,5, 70,7 МПа; поскольку оно было обусловлено различными коэффициентами заполнения автоклавов, по мере понижения температуры давление уменьшалось и в двухфазной системе приближалось к давлению насыщенного пара. С помощью метода светорассеяния было обнаружено, что полимеризация кремнезема протекает в две стадии: при 298–288°C образуются полимеры с молекулярным весом 2000–340, а при 108–113°C – полимерно-коллоидные формы выделения SiO₂ [15]. С учетом поправки на начальное давление и разрушение карбонатными ионами структурных группировок выделение вещества из раствора происходит в области двух особых точек, положение которых в чистой воде соответствует температурам 270 и 100°C по линии насыщенных паров. Касситерит и вольфрамит не обнаруживали признаков выделения из растворов в аналогичных условиях, полностью сохраняясь в метастабильном состоянии до 25°C.

Из пересыщенных растворов были получены кристаллы Na₅Al₃F₁₄, KAlF₄, Li₃AlF₆ и (NH₄)₃AlF₆ [53]. Исходные вещества в присутствии воды выдерживались при 550°C, затем проводилось медленное охлаждение до 350°C с последующей закалкой. В кристаллах были обнаружены газово-жидкие включения, которые гомогенизировались в газовую или жидкую фазу в узких температурных интервалах. Так, гомогенизация происходила для Na₅Al₃F₁₄ при 510–500°C, для LiAlF₆ – при 410–400°C, для KAlF₄ – при 360–340°C, а образование (NH₄)₃AlF₆ происходило при температурах ниже 300°C. Кроме того, в секущих кристаллы трещинах обнаружены включения, которые гомогенизировались в Li₃AlF₆ при 320–300°C и в KAlF₄ при 300–280°C. Эти экспериментальные данные однозначно свидетельствуют, что рост кристаллов при понижении температуры происходит не во всей возможной области, а дискретно и кристаллизация осуществляется вблизи особых темпе-

ратурных точек воды, причем для кристаллов различных соединений характерна индивидуальная температурная область преимущественного роста индивидов.

Представленные данные пока единственные, непосредственно подтверждающие дискретность кристаллизации минералов из одного потока раствора по мере понижения температуры. Реальные процессы гидротермального рудоотложения протекают в более сложной обстановке, исходный состав характеризуется наличием ряда солей, газовой составляющей и соединений тяжелых металлов. Рудоотложение протекает в обстановке, позволяющей обмениваться ионами между раствором и вмещающими породами. Поэтому изменение структурного состояния и соответствующего состояния растворенных веществ вызывает серию сопряженных реакций, общая направленность которых достаточно хорошо изучена при исследовании геохимических условий образования рудных месторождений. Еще на начальном этапе выявления граничных эффектов, проявляющихся в особых точках, было сформулировано правило, позволяющее предсказывать поведение вещества в многокомпонентном гидротермальном растворе [93], названное правилом инверсии: в высокотемпературном водном растворе все реакции между различными фазами и в пределах одной фазы идут в направлении образования ассоциированных, неионизированных соединений в растворе, в области особых точек направление реакций меняется на обратное.

Теперь, когда прослеживается достаточно отчетливая связь между размерностью структурных группировок воды и гидратацией различных ионов, правило инверсии в большей степени предсказывает общую направленность процессов в конкретном выражении. По мере снижения температуры ионизация различных компонентов гидротермального рудообразующего раствора будет осуществляться скачками. При 340°C подавляется гидролиз NaCl и KCl , что может способствовать осаждению кварца, при 270°C резко увеличится степень ионизации этих солей, что может вызвать серию сопряженных реакций в растворе и между раствором и вмещающей средой. То есть достижение температурных условий, в которых образуется благоприятная структурная обстановка для образования гидратированных ионов, должно привести к перераспределению молекул воды в пределах рудообразующего раствора, что повлечет за собой явления высаливания ряда веществ, плохо гидратирующихся в данной среде. При 225°C достигаются условия, благоприятные для ионизации CaCl_2 и MgCl_2 , т.е. создаются условия для начала кристаллизации кальция из раствора, если в нем содержится углекислота. Если барий имеет аналогичное кальцию гидратное число, то при этой температуре начнется осаждение барита; более активное осаждение барита должно начинаться в области второго максимума электропроводности H_2SO_4 (при 165°C). Наиболее интенсивно процесс образования сульфатов должен протекать в области 100°C , где создаются благоприятные структурные условия для образования гидратированных сульфатных ионов.

В настоящее время с позиций структурного уровня воды еще сложно понять все особенности и механизмы явлений в процессах рудоотложения; необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования. Важно то обстоятельство, что особые температурные точки являются тем началом, при котором подавляется гидролиз ряда соединений, достигается повышенная ионизация солей с образованием гидратированных ионов. Особые точки, представляющие собой проявление фазовых переходов в воде, сопровождаются флуктуациями в поведении растворенного вещества. Гидротермальный рудообразующий процесс, протекающий длительно, так же длительно осуществляется в месте проявления флуктуаций, что в значительной мере может стимулировать процесс осаждения вещества из раствора вследствие внутренних перестроек самого раствора и обменных реакций с вмещающей средой. Все это должно приводить к интенсивному минералообразованию и рудоотложению вблизи особых точек.

В гидротермальном растворе наблюдается значительное колебание концентрации различных солей (NaCl , KCl , CaCl_2 и т.д.), кристаллизация осуществляется при давлении, превышающей давление насыщенного пара, действует еще ряд других факторов, смещающих положение особых точек в том или ином направлении. Поэтому вряд ли следует ждать абсолютного совпадения температур кристаллизации минералов с температурами особых точек. Но ясно одно, что большинство природных процессов, идущих с участием воды, должно осуществляться дискретно. Таким образом, структурные преобразования, последовательно протекающие в воде с понижением температуры, определяют направленность реакций в гидротермальном рудообразующем растворе, смену типов и изменения в составе комплексных соединений металлов, диссоциацию электролитов, характер и ход взаимодействия растворов с вмещающей средой и прочие явления. Прохождение всего многообразия параллельных и последовательных реакций в гидротермальной системе регулируется в своей основе единой первопричиной — полиморфизмом воды, скачкообразным изменением ее структуры в области особых температурных точек.

Дискретность кристаллизации минералов в процессах рудоотложения

Наиболее распространенным и развитым методом оценки температур кристаллизации минералов в гидротермальных месторождениях является метод гомогенизации газовой-жидких включений, неизбежно присутствующих в минералах, выделившихся из гидротермального рудообразующего раствора. Температура гомогенизации принимается за нижний возможный предел осаждения минералов и минеральных ассоциаций [30]. Если одновременно определено давление, при котором протекал процесс кристаллизации, то возможно ввести поправки и определить более точные параметры образования данного минерала. Естественно, что такие оценки не имеют высо-

кой точности как вследствие ряда методических особенностей, связанных со сложностью измерения температуры вблизи гомогенизирующегося газовой-жидкого включения, так и с некоторой погрешностью в поправочных величинах, вводимых после определения давления, что связано с большей сложностью составов раствора газовой-жидких включений, чем те растворы, для которых определены P-T-X параметры. Методы оценки P-T-X параметров уступают в точности физико-химическим методам, но оказываются вполне приемлемыми для оценки параметров образования различных рудных месторождений.

Существует значительная сложность в подборе данных по параметрам образования минералов и рудных тел, необходимых для сопоставления, связанная с недостаточно полным представлением экспериментальных данных в публикациях. Часто указываются только продуктивные стадии минерализации, но отсутствует характеристика параметров для всего месторождения в целом, не указывается количество выполненных измерений. А это не позволяет оценить представительность и достоверность заключений авторов о параметрах кристаллизации минералов и проследить путь эволюции рудообразующего раствора на всех отрезках температур.

Обобщение результатов измерения параметров кристаллизации минералов, выполненного [111] на примере тысячи определений для различных плутоногенных гидротермальных месторождений мира, позволило установить некоторые общие закономерности. Статистический анализ данных показал, что выборка не принадлежит единой генеральной совокупности. Дифференциальная и кумулятивная кривые, построенные на вероятностной шкале, обнаруживали ряд изломов, свидетельствующих о наличии нескольких генеральных совокупностей. Это явилось основанием для разделения выборки на пять совокупностей, которое было выполнено графическим способом. Каждая из выделенных совокупностей по параметрам удовлетворяла нормальному закону распределения, максимумы для них приходились на 416, 349, 269, 161 и 68°C (рис. 48), т.е. они достаточно хорошо отвечают положению некоторых особых температурных точек. Данный пример наглядно показывает соответствие между максимумами кристаллизации минералов и положением особых температурных точек.

По мере совершенствования методики и техники измерений и по мере накопления данных по параметрам образования различных типов руд проводились новые статистические обобщения, имеющие различные цели и направленность [173, 174]. Была, в частности, проведена обработка результатов изучения более 500 типичных пегматитовых тел Центрального Казахстана, в результате которой установлено, что каждая из структурно-формационных зон образуется в узких пределах температуры и давления [173]. Образование зоны письменного гранита происходит в интервале 700–750°C и при давлении 252–303 МПа, боковой и пегматоидной зоны – при 650–700°C и 80–101 МПа, кварцевых ядер – при 575–600°C

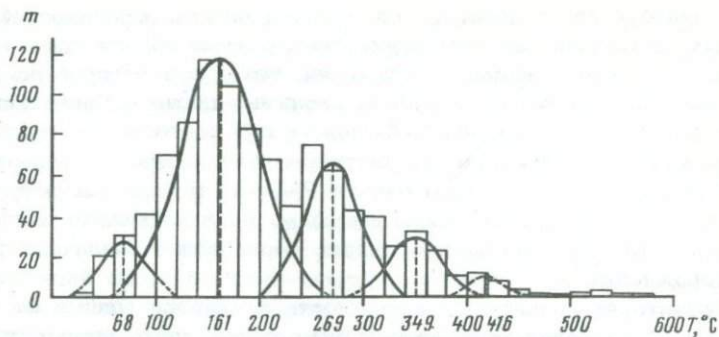
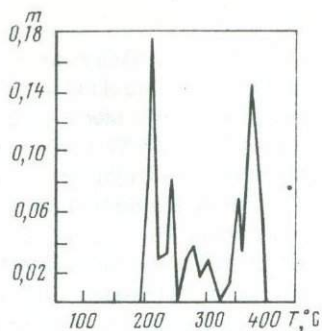


Рис. 48. Гистограмма температур образования минералов в плутогенных гидротермальных месторождениях [111]

и 60,6–70,7 МПа. Дальнейший рост кристаллов кварца происходит при температурах 550–120°C и при давлении в полости 71,7–5,1 МПа. Образование кристаллов кварца осуществляется не непрерывно, максимальный рост граней происходит при 425–350 и 220–180°C, кристаллизация также осуществляется при 325–260 и 120–100°C. Предполагается [173], что отмеченные интервалы должны быть короче, если учесть гетерогенный характер всех зон пегматитовых тел и неизбежное проявление наложенных процессов перекристаллизации и метасоматизма. Факт дискретной кристаллизации подтверждается также наблюдениями над последовательностью образования кристаллов кварца из кварцевых жил Восточного Памира. С.А. Морозов и др. [104] с использованием 324 определенных температур гомогенизации составили гистограмму распределения (рис. 49). Основное количество кристаллов кварца образуется при 400–320 и 250–200°C при давлениях 151,5–60,6 МПа. В то же время другие максимумы на гистограмме также удовлетворительно совпадают с температурами фазовых переходов в воде как второго, так и третьего порядка.

Не менее показательными в плане дискретного процесса кристаллизации минералов являются отдельные рудные тела и кристаллы. Так, при изучении постагматической минерализации Приазовья Б.В. Заича [40] выделил три типа флюорита, образующихся в различной температурной обстановке. Образование флюорита, связанного с альбитизацией щелочных пород, происходило при 450–410°C, в первичных включениях обнаруживались минералы-узники (галит, сильвин, кальцит, сульфат), общая минерализация раствора составляла 40–55%. Флюориты, связанные с грейзенизацией, кристаллизовались при 340–320°C, в первичном включении обнаружен ангидрит. Соленость этих растворов составляла 1,05%. Образование флюорита в известняках происходило при 280–220 и 180–120°C и давлении 93,9–75,7 МПа. Рост кристаллов флюорита при этом осуществлялся в более узких пределах температур: 240–230 и 160–180°C соответственно.

Рис. 49. Гистограмма распределения температур гомогенизации включений растров в кристаллах кварца [104]



Значительный интерес представляют результаты, когда параметры образования определяются по нескольким минералам одновременно. В доломитовом карьере встречено проявление минерализации с кварцем, флюоритом, кальцитом, киноварью и во всех минералах исследованы газово-жидкие включения и определена температура их кристаллизации [40]. В кристаллах кварца обнаружены включения, гомогенизирующиеся при 175–170 и 130°C. Давление составляло 13,7 МПа, соленость растворов 4,3%, преобладали в растворе хлориды натрия, калия и кальция (90%). Температура образования кальцита составляла 170–160, 125–115 и 100–60°C. Кристаллизация флюорита также осуществлялась при последовательном снижении температуры: 160–140, 105–100 и 65–60°C. Образование киновари происходило при 130–125°C и 13,7 МПа, т.е. все минералы кристаллизовались дискретно, при последовательном смещении температур кристаллизации в порядке кварц – кальцит – флюорит [40].

Условия образования баритового оруденения исследованы подробно на примере месторождений и рудопроявлений Закарпатья [132]. Верхний предел температур образования барита оказался равным 240–210°C; барит, связанный с фацией вторичных кварцитов, в полиметаллических жилах и собственно баритовых рудах образовывался при 180–160°C. Закономерности кристаллизации ангидрита установлены на примере золоторудных месторождений Среднего Урала [154]. Основная масса ангидрита выделяется после кварца и почти одновременно с пиритом. Для различных трех типов минерализации установлены следующие температуры гомогенизации: 280–230, 230–180 и 280–250°C соответственно.

Оценка параметров образования минералов в сульфидных месторождениях в основном проводится по данным, полученным для жильных минералов, присутствующих в рудной ассоциации, или по сфалериту. В последнем случае достаточно надежно определяются параметры многих полиметаллических и колчеданно-полиметаллических месторождений. Состав растворов и температура минералообразования определены для рудных тел Береговского Холмогорья [54]. Сфалерит полиметаллических руд Беганьского участка содержит газово-жидкие включения, гомогенизирующиеся при 260, 220 и 170°C, включения в присутствующем кварце гомогенизируются при 265–230 и 220–190°C. Включения в сфалерите Береговского месторождения гомогенизируются при 260°C, в зонах роста кварца

из рудных прожилков включения гомогенизируются при 230–200 и 190–180°C. Ведущая роль в солевом составе принадлежит хлориду натрия. Г.Б. Наумов и др. [109] показали, что образование полиметаллических месторождений Забайкалья происходит в основном при 270–260°C и поднимается до 320°C лишь в месторождениях Кличкинского рудного поля. Существуют полиметаллические месторождения, образование **которых** происходит при более низких температурах. М. Токунага [172] выполнил определение температур гомогенизации включений в минералах свинцово-цинковых руд Тоёха. Было отобрано 111 образцов из жилы Тадзима, 28 – из жилы Харима и 14 – из жилы Соя. В каждом образце измерены в среднем 15 жидких включений, принятая температура заполнения включений представляет среднее арифметическое. Измерения выполнялись по сфалериту и кварцу, причем температуры заполнения включений оказались почти одинаковыми. Температура формирования главной стадии минерализации заключена в пределах 200–150°C. Для жил Тадзима, Харима и Соя эти температуры равны 200–140, 190–135 и 180–110°C соответственно. Наибольшая частота встречаемости температур заполнения, измеренная в отдельных жилах, соответствует примерно 180°C для жилы Тадзима и 165°C для жилы Харима. Для жилы Соя получена кривая бимодальной частоты с пиками при 160 и 110°C.

Исследование флюидных включений в цинковых и баритовых месторождениях Южной долины Аппалачей и Западного Теннесси выполнено Э. Роддером [277]; число наблюдений составляет 1330. Большинство первичных включений в сфалерите, флюорите, доломите и кварце из месторождений Западного Теннесси гомогенизируются при 82–149°C. Включения в флюорите, барите и сфалерите из Центрального Кентукки и Теннесси гомогенизируются при 72–132°C. Из приведенных гистограмм [277] следует, что главная часть минералов кристаллизовалась вблизи 100°C – в интервале 90–130°C, кристаллизация кварца, сфалерита и флюорита наблюдалась также при 55–70°C, относительно небольшое число температур гомогенизации приходится на этот интервал. Кристаллизация минералов происходила из растворов, имеющих соленость 20%, за редким исключением она была ниже; в солевом составе доминировал хлорид натрия при заметной концентрации других солей.

Колчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения формируются в достаточно широком температурном интервале. Параметры их образования рассмотрены на примере нескольких рудных провинций, в которых проводились систематические исследования флюидных включений. Для выяснения параметров образования Маданской группы месторождений (Болгария) исследованы газово-жидкие включения методом гомогенизации, сделано около 2000 определений. Показано [61], что месторождения Маданского рудного поля образовались при 400–100°C, кристаллизация осуществлялась в нескольких дискретных температурных интервалах. Включе-

ния в кварце кварц-пиритового парагенезиса гомогенизировались при 300–270°C, формирование продуктивной кварц-сфалерит-галенитовой ассоциации происходило при 310–300°C, затем температура образования этой ассоциации повысилась до 360–350°C. Процесс полиметаллического рудоотложения закончился при температурах 280–270°C. Таким образом, полиметаллическая минерализация формировалась при 360–270°C за исключением месторождения Сполуха, где главная часть руд образовалась при 280–270°C. Исследование включений в заключительном кальцит-мангокальцитовом парагенезисе показало, что этот парагенезис образовался при 120–100°C. В целом процесс рудоотложения на месторождениях Маданского рудного поля испытывал инверсию по температуре, минералы выделялись дискретно в направлении: 310–300°C → 360–350°C → 280–270°C → 120–100°C.

Для колчеданно-полиметаллических месторождений Бурятии приведены температуры гомогенизации включений в сфалерите, барите, сидерите, относящиеся к более доступным для исследования кристаллическим минеральным индивидам [144]. Из колчеданно-полиметаллической ассоциации кварц образовался при 350–320°C, из кварц-карбонатно-полиметаллической – при 240–200°C, сфалерит при 210–195°C, барит при 150–130°C и сидерит при 120–100°C. На этих месторождениях процесс образования минерализации также протекает дискретно с последовательностью осаждения в температурных интервалах: 350–320°C → 240–200°C → 150–130°C → 120–100°C.

Температура образования ранней пиритовой ассоциации на Гайском месторождении (Южный Урал) составляет 380°C при давлении 80,8 МПа. Медно-цинковая и медно-колчеданная минерализация образуется при 350–300°C и давлении 35,3–15,1 МПа. Магnezально-железистые карбонаты, выделившиеся вслед за медно-цинковой минерализацией, формировались при 280–240°C и давлении 8,1–6,1 МПа. Состав растворов хлоридно-бикарбонатный с преобладанием натрия, калия, иногда магния и кальция. Температура образования ранней пиритовой минерализации на месторождениях Узельга и им. XIX партсъезда не превышала 250–200°C при давлении 12,1–8,1 МПа [183].

Систематически исследованы [20, 21, 200] некоторые колчеданно-полиметаллические месторождения Рудного Алтая; вместе с газово-жидкими включениями в рудных и пострудных парагенезисах изучены условия образования метасоматитов. Формирование метасоматитов и руд Тишинского месторождения происходило на фоне понижения температуры, достигающей 380–330°C в метасоматических образованиях, 370–280°C в рудный этап и 260–200°C в пострудный этап при давлении 80,1–60,1 МПа [200]. Температурные интервалы процессов минерало- и рудообразования складываются из дискретных, точечных температур кристаллизации минералов. Оказывается, что большое число измерений гомогенизации флюидных включений показывают одну и ту же температуру. В работе [21] систематизированы данные по параметрам образования

исследованных месторождений Рудного Алтая, которые только в деталях отличаются от приведенных выше, за исключением Рубцовского месторождения. Концентрация растворов по мере снижения температуры понижалась от 30–20 до 2%. Для метасоматических образований характерен щелочно-хлоридный состав, в рудных – кальциево-серно-углекислый и в пострудных ассоциациях – кальциево-углекислый. В Рубцовском месторождении кварц-слюдистые метасоматиты образовались при 300°C, полиметаллическая и барит-полиметаллическая ассоциация образовалась при 270–250°C и давлении 6,1–5,1 МПа, кварц-карбонатная ассоциация – при 180–160°C. Обращено внимание [20] на то обстоятельство, что Рубцовское месторождение, кроме геолого-минералогического сходства, имеет близкие параметры формирования к таковым в месторождениях типа Куроко. Прозрачные минералы в рудах месторождений типа Куроко представлены кварцем, баритом и сфалеритом [287]. Температуры гомогенизации в кварце из кремнистых руд составляют 260–200°C, в барите – от 240 до 100°C. Температуры гомогенизации флюидных включений в минералах желтых и черных руд составляют 170–140°C. Соленость растворов заключена в пределах 6–3%.

Из приведенных данных, число которых может быть значительно расширено, можно сделать заключение, что кристаллизация кварца может осуществляться в отдельных случаях непрерывно, но на фоне непрерывного осаждения по мере снижения температуры существуют участки наиболее активного выделения минерала из растворов. Такие участки образовались при температурах вблизи температур особых точек воды. Соответствие иногда бывает поразительно полным, что можно объяснить взаимной компенсацией действия давления и концентрации солей на проявление граничных эффектов. Давление смещает положение точек в сторону высоких температур, а присутствующие сульфаты, карбонаты, кальций и магний смещают их в сторону низких температур. Другие минералы выделяются из гидротермального рудообразующего раствора дискретно, характерны перерывы в рудоотложении, в которых процесс полностью затухает. Наилучшим образом дискретность кристаллизации минералов из одного потока раствора по мере понижения температуры объясняется в рамках полиморфных превращений, происходящих в воде в особых температурных точках, и температура этих переходов достаточно хорошо согласуется с температурой проявления дискретности в выделении самых различных минералов. Полиморфизм воды действительно является главным фактором гидротермального рудоотложения, регулирующим параметры и другие особенности рудного процесса.

Модель дискретного рудоотложения

Располагая набором частных сведений о транспортировке и осаждении минералов, сведениями о механизме явлений, происходящих в особых точках воды, можно воссоздать общий процесс рудоотло-

жения. Естественно, что сведение частных данных в целое — прием достаточно формальный, следовательно, построение возможно на основе некоторых предположений и допущений, которые в дальнейшем необходимо проверить. Единственным и наиболее убедительным способом такой проверки может явиться соответствие некоторых характеристик природного процесса модели дискретного рудоотложения. Принимаемые допущения и предположения сводятся к следующему.

1. В особых температурных точках воды пересыщение раствора реализуется и достигается равновесная растворимость. Возникающий импульс кислотности полностью компенсируется в результате взаимодействия с вмещающими породами или окружающим раствором.

2. Характер зависимости растворимости минералов от температуры, определенный для каждого индивидуально, не меняется в присутствии компонентов других минералов. В растворе одновременно присутствуют все компоненты минералов, характерных для гидротермальных сульфидных месторождений. Первичный состав является однородным, и в процессе развития гидротермальной системы не происходит смешения с другими растворами, несущими рудообразующие компоненты.

3. В процессе реконструкции состава гидротермального рудообразующего раствора экспериментальным путем были учтены все важнейшие факторы, от которых зависит поведение растворенных веществ. Добавление в систему CO_2 , SO_2 и некоторых других составляющих гидротермального раствора принципиально не изменит хода процесса рудоотложения.

С целью упрощения графического построения и последующего анализа полученных данных полагаем, что характер кристаллизации галенита подобен осаждению сфалерита и халькопирита. Экспериментально подтверждено, что в формах переноса галенита и сфалерита, в характере зависимости растворимости от температуры есть много общих черт. Но сфалерит, являясь минералом переменного состава, при высокой железистости раствора может кристаллизоваться раньше, при низкой — позже галенита.

Такой гипотетический раствор воссоздан на основе экспериментальных данных по растворимости пирита и галенита. Он содержит равные весовые концентрации компонентов двух минералов при суммарной кислотности 0,340 М, из которой доля, приходящаяся на равновесную HCl , составляет 0,030 М. По диаграммам растворимости минералов определено количество вещества, осаждающееся при реализации пересыщения в каждой из особых температурных точек воды, т.е. исследовано поведение вещества только в зависимости от температуры. Каждой порции осажденного минерала соответствует импульс кислотности, возникающий при кристаллизации из компонентов — хлоридов металлов и сероводорода. Предполагалось, что импульсы кислотности реализуются при взаимодействии с вмещающей средой, и в результате калиевый полевой шпат

превращается в калиевую слюду (данные представлены на рис. 50). Из охлаждающегося раствора при температурах 410 и 340°C кристаллизуется только пирит, растворимость галенита и сфалерита оказывается независимой от температуры в этом интервале. Присутствие в растворе соединений свинца, цинка, меди и других металлов должно выражаться только в сорбционных и ионообменных процессах на пирите, без образования самостоятельных минералов. Анализ высокотемпературного пирита на микропримеси может служить прогнозом в отношении дальнейшего развития событий и характера осаждения в дальнейшем минеральных ассоциаций из единого потока раствора, на первом этапе присутствующих в виде рассеянных в пирите примесей. По мере охлаждения раствора относительная доля осаждающегося пирита понижается, проходя через максимум при 270°C; при этой температуре начинается осаждение галенита. Импульсы кислотности, связанные с кристаллизацией пирита, будут усиливаться вследствие приращения кислотности при осаждении других сульфидов. В низкотемпературной области этот вклад оказывается определяющим. Максимальное количество сульфидов полиметаллов приходится на температуры 100–165°C; при этих же температурах достигается максимум кислотности, обусловленной осаждением этих сульфидов (см. рис. 50). Пирит является наиболее кислотным минералом, и общий характер кристаллизации других минералов при его доминировании будет определяться поведением компонентов пирита. Понижение кислотности в процессе температурной эволюции раствора приведет в первую очередь к осаждению наиболее кислотного минерала – пирита, а затем – других сульфидов в порядке понижения их кислотных свойств.

Благодаря чрезвычайно высокой метастабильной устойчивости компонентов пирита в растворе он способен также охлаждаться до низких температур без выделения твердой фазы, особенно если приращение кислотности в особых точках вместе со свободной концентрацией кислоты недостаточно для начала реакций с вмещающими породами. Тогда характер кристаллизации пирита может принципиально измениться и начало кристаллизации пирита будет приходиться на более низкие температуры, чем 410–340°C; одновременно может произойти смещение максимума осаждения пирита.

Следует подчеркнуть, что дискретный характер осаждения минералов практически не зависит от среды, в которой происходит отложение рудных минералов, поскольку сам процесс регулируется полиморфными переходами в структуре воды при понижении температуры. Любая среда, поглощающая тепло (осадочные или магматические породы, морская вода), неизбежно вызовет осаждение минералов при температурах, близких к температурам особых точек воды. Поэтому температуры кристаллизации минералов в месторождениях, формирующихся в различной геологической обстановке, оказываются сходными.

В длительном геологическом процессе эволюционного развития гидротермальной рудообразующей системы с дискретным осаждением

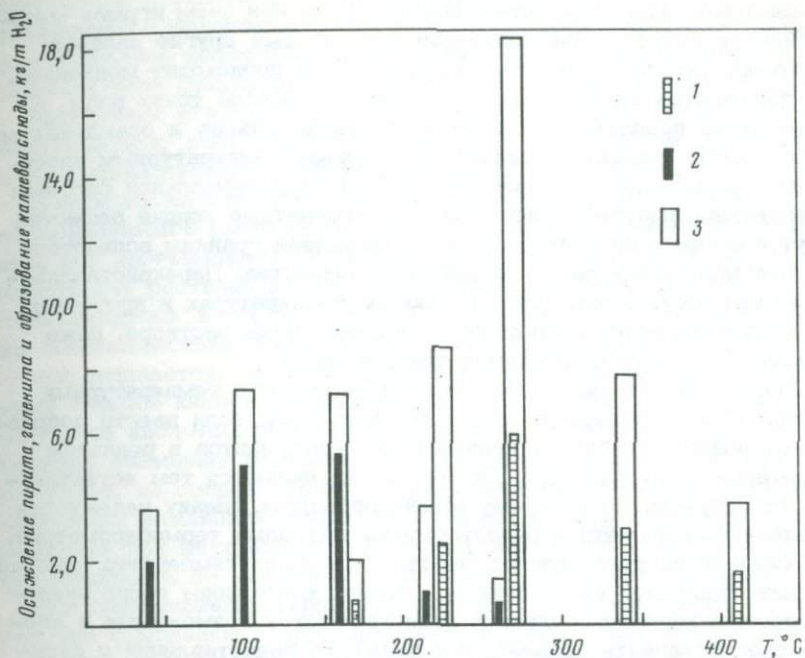


Рис. 50. Осаждение сульфидов и попутное образование калиевой слюды при различных температурах
1 - пирит; 2 - галенит; 3 - слюда

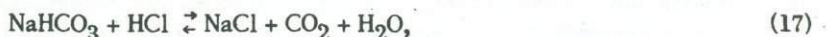
минеральных ассоциаций, сопровождаемым импульсным приращением кислотности, может произойти ряд событий, способствующих разобращению в пространстве дискретных порций или, наоборот, их совмещению. Отсюда возникают различные соотношения между гидротермальными изменениями вмещающих пород и рудой. Гидротермальные изменения, вызываемые первым импульсом, являются более ранними по отношению к минеральной ассоциации второй ступени, гидротермальные изменения, сопровождающие второй импульс, — более поздними по отношению к рудной минеральной ассоциации первой ступени, в то время как в пределах одного импульса и одной ступени эти процессы одновременны или близки по времени.

Особые температурные точки являются естественными границами, в которых происходит осаждение минералов и минеральных ассоциаций при формировании рудных жил и гидротермальных изменений вмещающих пород. При переходе через эти точки происходит закономерное изменение как количественного, так и качественного состава вследствие различий в характере зависимости растворимости минералов от температуры. В пределе количество импульсов кислотности и дискретного осаждения минералов может соответствовать количеству особых температурных точек воды, но может фиксиро-

ваться и меньшее количество. Важную роль при этом играют метастабильное пересыщение растворов и некоторые другие явления. Например, затухание импульсов кислотности происходит медленнее, чем понижается температура до следующей особой точки воды, в этом случае произойдет совмещение двух импульсов и осаждение минералов будет характеризоваться некоторым температурным интервалом. Кроме того, в процессе развития гидротермальной системы последующие импульсы кислотности и дискретные порции вещества могут совмещаться с предыдущими, размывая границы вследствие перекристаллизации ранее осажденного вещества. Перекристаллизация может осуществляться при любых температурах и протекать без дополнительного поглощения компонентов из раствора, даже пересыщенного по отношению к твердой фазе.

Соответствие между особыми точками воды и температурами кристаллизации минералов может быть полным, если ввести поправки на влияние давления и концентрации компонентов в реальном гидротермальном растворе. Особые точки являются тем естественным стандартом, по которому можно проводить оценку надежности определения параметров рудоотложения методами термобарометрии. Как следует из предыдущего, факты отклонения температур кристаллизации минералов от температур особых точек воды после введения соответствующих поправок представляются возможными и должны способствовать дальнейшему развитию представлений о дискретности процесса рудоотложения.

Реализация импульсов кислотности, приводящая к образованию серицита по калиевому полевому шпату, представляет собой только частный случай возможного взаимодействия. Наиболее обычным для гидротермального рудообразующего раствора является компенсация импульсов кислотности за счет внутренних перестроек раствора, смещения внутреннего равновесия. В первую очередь освобождающаяся сильная кислота взаимодействует с бикарбонатами по реакции



т.е. происходит переход от потенциальной кислотности к активной, а затем снова к потенциальной. Последующий импульс кислотности в другой особой точке приведет к новому смещению равновесия вправо, в сторону образования NaCl и CO_2 .

Чем сильнее и интенсивнее идет кристаллизация сульфидов или других минералов класса солей из раствора, тем большее количество углекислоты накапливается в растворе. Углекислота, обладающая ограниченной растворимостью в воде и водных растворах, может присутствовать в виде отдельной фазы, и растущие кристаллы захватывают во включения как преимущественно водный раствор, так и жидкую углекислоту. Возникающая неравномерность распределения жидкой углекислоты во включениях приводит к выводу о гетерогенизации раствора, которая обычно связывается с флуктуацией давления [109]. Некоторые флуктуации давления в процессе роста кристаллов возможны из-за тектонических подвижек, но только

импульсным приращением кислотности можно объяснить постепенное присутствие и накопление углекислоты, приходящиеся на максимум кристаллизации минералов и повторяющиеся в пределах каждого импульса (или стадии рудоотложения).

Накопление углекислоты в растущих кристаллах также будет фиксироваться, если первичный раствор не содержал бикарбонатов, но взаимодействовал с карбонатной вмещающей средой.

Поскольку на определенной стадии эволюции гидротермального рудообразующего раствора бикарбонаты щелочных металлов являются его неотъемлемой частью, то такой механизм внутренней перестройки раствора должен быть широко распространенным и осуществляться в первую очередь. И только позже происходит реакция взаимодействия с карбонатными или силикатными породами, но она начинается, если в растворе остается достаточная концентрация сильной кислоты. Следовательно, механизм компенсации импульсов кислотности за счет внутренней перестройки самого раствора позволяет объяснить реальные случаи интенсивного рудоотложения, не сопровождаемого значительным развитием метасоматических изменений вмещающих пород. Тогда растущие кристаллы минералов при внутренней компенсации импульсов кислотности должны содержать во включениях высокие концентрации углекислоты.

Для сопоставления характера кристаллизации минералов в соответствии с моделью в природных рудных месторождениях необходимы данные по кинетике отложения руд в реальных объектах, которые обычно отсутствуют. Этот недостаток можно восполнить, если придерживаться следующего очевидного правила: при равномерном отборе проб на рудном объекте полученная экспериментально частота встречаемости температур гомогенизации (образования) минералов прямо пропорциональна массе выделившегося вещества. Это правило можно легко проверить, пользуясь данными, приведенными на рис. 50, и от массы осажденного минерала перейти к частоте встречаемости температур кристаллизации минералов.

Поскольку максимум осаждения каждого из минералов оказывается независимым от исходного содержания компонентов в растворе и от уровня потенциальной кислотности (т.е. максимум имеет строго индивидуальный характер для определенного минерала), то, пользуясь переходом к частоте встречаемости температур кристаллизации одного из минералов и сопоставляя частоту с данными геотермометрических измерений реальных объектов, можно проверить адекватность модели и реального объекта, сформированного в природных условиях, и тем самым проверить правильность предположений, на которых построена модель.

Геотермометрические данные часто характеризуют не все месторождение в целом, а продуктивные стадии минерализации месторождения. Предпочтительнее данные, отобранные на объектах равномерно и, следовательно, характеризующие кинетику кристаллизации рудных масс. Наиболее показательна в этом отношении работа М. Токунаги [172], который на примере рудника Тоёха провел

полное исследование. Наибольшая частота встречаемости температур гомогенизации соответствует примерно 180°C для жилы Тадзима и 165°C для жилы Харима. Для жилы Соя получена кривая бимодальной частоты с пиками около 160 и 110°C . Результаты, полученные М. Токунаги, находятся в удовлетворительном соответствии с представлениями, вытекающими из анализа модели. При этом необходимо напомнить, что модель строилась на основе изменения одного фактора — температуры. В природных условиях значительная роль принадлежит кислотности и другим факторам, в результате воздействия которых закономерность кристаллизации минералов может меняться.

И.П. Щербанем, Ю.А. Долговым и др. [200] приведены температуры гомогенизации минералов Тишинского колчеданно-полиметаллического месторождения. Показано, что в пределах рудного этапа существует ряд дискретных температур кристаллизации минералов. Максимум частоты встречаемости температур гомогенизации приходится на 280°C , что также удовлетворительно совпадает с данными, полученными из модельных представлений.

На факты соответствия температур кристаллизации минералов в эндогенных месторождениях температурам особых точек воды нами неоднократно обращалось внимание; эта закономерность связана с полиморфизмом воды. Важно то обстоятельство, что максимумы температур кристаллизации минералов в конкретных сульфидных месторождениях точно совпадают с максимумами осаждения, полученными из экспериментальных данных. Это соответствие — объективное доказательство адекватности модели, созданной на основе реконструкции состава гидротермального рудообразующего раствора и достаточно надежной степени познания свойства этого раствора.

В то же время соответствие максимумов кристаллизации пирита и галенита в конкретных месторождениях данным, полученным при анализе модели, свидетельствует об определяющей роли понижения температуры в процессе образования соответствующих месторождений. На других месторождениях могут встретиться другие особенности выделения минералов, связанные со значительной ролью понижения кислотности или изменения других факторов. Тогда при постоянстве уровня концентрации металлов в исходном гидротермальном растворе масса осаждающегося вещества может значительно смещаться по оси температур в зависимости от условий рудоотложения. При понижении кислотности раствора осаждение основной части рудного вещества произойдет в более высокотемпературной области, чем это следует из модельных представлений: соответственно максимум осаждения пирита может приходиться на 340 или 410°C , а максимум осаждения галенита — на 225 или 270°C . В природных условиях должна существовать зависимость между средой рудоотложения и температурой продуктивной кристаллизации минералов. Температуры осаждения минералов в различной среде могут оказаться сходными, поскольку процесс регулируется поли-

морфными переходами в структуре воды, но продуктивные стадии минерализации будут приходиться на различные температуры.

Рассмотрены примеры метастабильных состояний воды и водных растворов электролитов и показано, что метастабильные состояния разрушаются дискретно при температурах особых точек воды. Приведены примеры дискретной кристаллизации минералов по экспериментальным данным и отмечены особенности дискретного осаждения минералов в рудных месторождениях. Имеющийся фактический материал позволяет сделать предположение, что разрушение метастабильных состояний в особых точках является универсальной закономерностью. С использованием этого предположения создана модель дискретной кристаллизации.

Показано, что особые температурные точки являются естественными границами осаждения минералов и минеральных ассоциаций при формировании рудных тел и гидротермальных изменениях вмещающих пород; при переходе через них наблюдается закономерное изменение состава гидротермального рудообразующего раствора. Вследствие различий в зависимости растворимости минералов от температуры происходит как количественное, так и качественное изменение состава выделяющихся ассоциаций при эволюционном развитии единого потока гидротермального рудообразующего раствора.

Осаждение минералов и минеральных ассоциаций осуществляется при определенных температурах и характеризуется перерывами, в которых процесс осаждения затухает. Дискретность кристаллизации минералов сопровождается также дискретно-импульсным приращением кислотности рудообразующего раствора. Компенсация импульса кислотности самим раствором за счет смешения карбонатных равновесий приводит к появлению избыточной углекислоты, к гетерогенизации раствора. Этим объясняются универсальный ход гидротермального процесса, постоянство параметров рудоотложения вне зависимости от состава растворенных веществ, типа и генезиса месторождений, конкретных геологических условий и прочих особенностей рудообразования [111, 115].

Глава 12

ПРОБЛЕМА ПОЛИМОРФИЗМА ВОДЫ

При развитии представлений о полиморфизме воды, т.е. дискретном существовании структурных группировок различной размерности, имеющих четкие температурные интервалы устойчивости, была найдена простая система, связывающая граничные эффекты в свойствах воды и разбавленных растворов электролитов, определена размерность структурных группировок воды и выполнен анализ закономерностей растворимости и комплексообразования на структурной основе. С позиции полиморфизма находят также объяснение дискретный

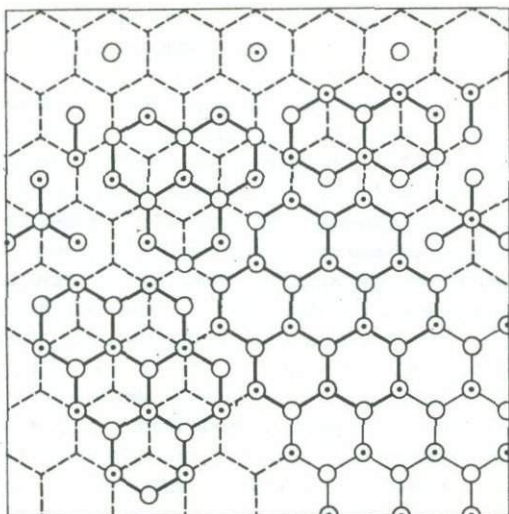


Рис. 51. Схема образования структурных группировок воды при плавлении льда I и их взаимного расположения

характер кристаллизации минералов в рудных месторождениях и дискретность метасоматических преобразований вмещающих пород при эволюционном развитии гидротермального рудообразующего раствора. Систематический анализ взаимоотношений между этими классами явлений однозначно подтверждает представление, что полиморфизм воды действительно является главнейшим фактором гидротермального рудоотложения и поэтому заслуживает весьма тщательного рассмотрения при дальнейших исследованиях. Представления о полиморфизме воды должны быть трансформированы в модель полиморфизма, на основе которой было бы возможно количественно оценить различные физические и термодинамические свойства воды, тем самым подтвердить на количественном уровне достоверность всей системы представлений о полиморфизме и его роли в гидротермальном рудоотложении.

Подробное описание модели полиморфизма и исследование свойств модели выходят за рамки данной работы, и мы ограничимся демонстрацией возможности расчета плотности воды при температурах до 100°C .

Необходимо конкретизировать представление о геометрии структурных группировок воды таким образом, чтобы оно согласовывалось со спектроскопическими и рентгенографическими данными. Очевидно, что структурные группировки воды должны иметь структуру, аналогичную структуре льда I; быть близкими к изометричным, поскольку вода не имеет анизотропии свойств; не иметь разрушенных гексагональных колец, по крайней мере в области температур до 100°C , размер этих группировок макси-

Таблица 17

Изменение плотности воды по отношению к плотности льда I*

Число молекул воды в группировке	72	57	48.
Количество заполняемых дефектных пустот	17,214	15,192	11,214
Приращение плотности, %	23,908	26,653	23,362
Уменьшение плотности, %		16,003	
Изменение плотности относительно льда I, %	7,905	10,650	7,359

$$r = 2,90 \text{ \AA}$$

*Для льда I $r = 2,76 \text{ \AA}$.

Таблица 17 (окончание)

Число молекул воды в группировке	38	26	20
Количество заполняемых дефектных пустот	9,692	7,636	6,600
Приращение плотности, %	25,505	29,369	33,000
Уменьшение плотности, %	16,003	25,871	
Изменение плотности относительно льда I, %	9,502	3,498	7,129

$$r = 2,90 \text{ \AA}$$

$$r = 2,98 \text{ \AA}$$

мально должен приближаться к размеру структурных группировок, определенному ранее.

Этим условиям при 0°C отвечают группировки в 72 и 57 молекул воды, состоящие из семи и пяти гексагональных колец в три слоя. Структурная группировка в 72 молекулы отвечает типу 1, группировка в 57 молекул - типу 2 (см. рис. 41). Следующие две структурные группировки получаются из предыдущих при отщеплении одного слоя гексагональных колец; количество молекул воды в них составляет 48 и 38. В дальнейшем можно было бы предположить,

Таблица 18

Плотность воды * при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Изменение плотности, %	$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{эксп}}, \text{г/см}^3$	$\Delta\rho, \%$
0	8,884	0,9982	0,9998	0,16
4	9,277	1,0018	0,9999	0,19
10	9,159	1,0008	0,9996	0,12
20	8,951	0,9989	0,9982	0,07
30	8,742	0,9969	0,9956	0,13
40	8,430	0,9940	0,9922	0,19
50	7,464	0,9852	0,9880	0,28
60	6,500	0,9764	0,9832	0,71
70	6,203	0,9737	0,9777	0,41
80	5,906	0,9709	0,9718	0,09
90	5,609	0,9682	0,9653	0,30
100	5,313	0,9654	0,9583	0,74

*Плотность льда I составляет $0,9168 \text{ г/см}^3$.

что группировки в 48 и 38 молекул делятся пополам с образованием группировок в 24 и 19 молекул, однако это противоречило бы условию изометричности и рентгеновским данным, по которым в воде до 200°C сохраняется еще тетраэдрическая структура. Поэтому выбраны группировки размерностью в 26 и 20 молекул, состоящие из трех и двух гексагональных колец в два слоя. Оказалось, что структурные группировки содержат большее число молекул, чем это определено раньше, но в этом нет противоречия. Следует напомнить, что при оценке размерности структурных группировок по числам гидратации не учитывалось увеличение гидратных чисел при повышении температуры, следовательно, было получено минимальное число молекул воды в группировке.

Все структурные группировки воды имеют структуру, аналогичную структуре льда I; отличие состоит в том, что среднее межмолекулярное расстояние при плавлении скачком увеличивается от $2,76 \text{ \AA}$ у льда до $2,90 \text{ \AA}$ у воды. Следовательно, если бы при плавлении не происходило разрушение водородных связей и образование дискретных структурных группировок, то плотность воды была бы ниже плотности льда I, как это наблюдается в обычных жидкостях. Но при плавлении льда регулярная структура нарушается и между структурными группировками образуются дефектные пустоты, причем количество этих пустот зависит от размерности образовавшейся структурной группировки. Заполнение дефектных пустот вблизи структурной группировки краевыми молекулами другой группировки приводит

к сжатию. Такой механизм показан на рис. 51. Следует учитывать, что дефектные пустоты будут заполнены при условии, если вторая структурная группировка сместится по отношению к первой параллельно оси С.

Изменение плотности воды по отношению к плотности льда I определяется двумя вкладами: увеличением межмолекулярного расстояния и заполнением дефектных пустот. Количественная оценка этих вкладов представлена в табл. 17 для структурных группировок различной размерности. Учитывая мольные доли структурных группировок (см. рис. 41), вычисляем изменение плотности воды при различных температурах, а затем и плотность воды (табл. 18).

Вычисленная плотность воды и плотность воды по экспериментальным данным различаются не более чем на десятые доли процента (см. табл. 18). Такой результат вполне приемлем, если учесть, что при вычислении была использована величина среднего межмолекулярного расстояния в воде.

Таким образом, представление о дискретном существовании структурных группировок различной размерности и достоверность всех представлений в целом подтверждаются. Поскольку плотность воды предсказана достаточно точно, могут быть вычислены и другие ее характеристики (как физические, так и термодинамические).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволяют сделать некоторое общее заключение о составе, внутреннем строении и свойствах гидротермального рудообразующего раствора в новом приближении. Содержание определенных компонентов в исходном гидротермальном растворе зависит от солевого состава раствора, от типа источника и уровня концентрации металлов в нем. Перенос компонентов минералов и осаждение минералов в процессе эволюционного развития системы контролируются полиморфными преобразованиями воды, происходящими при закономерном снижении температуры. В первую очередь увеличивается диссоциация сильных неорганических кислот при достижении размера структурных группировок воды, соответствующего необходимому для гидратации протона, т.е. повышение кислотности растворов при понижении температуры является производным от полиморфных превращений в воде. Систематическое изучение влияния роли кислотности на растворимость сульфидных минералов, ангидрита и кальцита подтверждает, что этот фактор имеет определяющее значение в процессах переноса и последовательного осаждения минералов из единого потока гидротермального рудообразующего раствора.

Такой вывод согласуется с предсказанием, следующим из теории кислотно-основного взаимодействия в постмагматических растворах, выдвинутой Д.С. Коржинским, теория здесь находит экспериментальное подтверждение.

Последовательность осаждения минералов подчиняется правилу зональности, исключений среди изученных минералов нет. В то же время представляется необходимым выявить новые факторы, ответственные за процесс последовательного осаждения минералов. Определенного внимания заслуживает изучение совместной растворимости минералов, в процессе которого может четко определиться значение эффекта попеременного вытеснения металлов из раствора.

Более глубокое познание природы гидротермального рудообразующего раствора, внутреннего строения и свойств связано с разработкой на количественной основе представлений о диполь-дипольном, ион-дипольном и ион-ионном взаимодействии в широкой области температур и давлений. В первую очередь необходимо развивать теоретические представления о полиморфизме воды и модель полиморфизма. В связи с этой задачей представляет интерес недавно опубликованная работа (Ю.В. Гуриков. О полиморфизме локальных структур в воде. — В кн.: Молекулярная физика и биофизика водных

систем. Л., 1979, № 4, с. 3-18), в которой предложена новая n -структурная полиморфная модель воды со структурными группировками типа льда I, VI, VII. Ближайшее окружение молекулы, согласно модели, в каждый момент времени уподобляется первой и второй координационным сферам в одной из трех кристаллических структур. На основе представлений о "смешивании" структурных группировок типа льда I, VI и VII рассчитан удельный объем воды при 0°C и давлении 101-303 МПа.

Количественное описание свойств воды еще не означает достоверности модели - необходимо, чтобы модель была согласована с максимальным числом различающихся между собой аномалий в свойствах воды. Именно такую особенность имеет n -структурная полиморфная модель со структурными группировками типа льда I. Эта модель хорошо согласована с рентгенографическими и спектроскопическими данными, в ней в модифицированном варианте использована и идея О.Я. Самойлова о заполнении пустот льдоподобного каркаса. На основе модели полиморфизма предсказана плотность воды, исходя из плотности льда I; в этом состоит ее исключительность среди моделей воды, созданных на иной теоретической основе.

Выявление особенностей строения воды и водных растворов электролитов должно привести к установлению основных закономерностей гидротермального рудоотложения и поэтому представляется важным направлением будущих исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенова Т.П., Колонин Г.Р. Исследование хлоркомплексов свинца (II) при повышенных температурах спектрофотометрическим методом. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975, с. 135–139.
2. Андреева Т.А. Растворимость электролитов в воде и процессы кластерообразования. – Журн. физ. химии, 1978, вып. 52, № 10, с. 2563–2566.
3. Баранова Н.Н. О составе карбонатных комплексов свинца и константах их нестойкости при 25, 250 и 300°C. – Геохимия, 1968, № 1, с. 17–25.
4. Баранова Н.Н. Физико-химические условия переноса свинца в гидротермальном процессе. – В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971, с. 173–193.
5. Баранова Н.Н., Сушевская Т.М. Концентрация рудных элементов в гидротермальных растворах и условия их осаждения. – В кн.: I Международный геохимический конгресс. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1973, т. 2, с. с. 531–541.
6. Барнс Г.Л., Чаманский Г.К. Растворимость и перенос рудных минералов. – В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 286–325.
7. Бартон П.Б. Химическая обстановка рудоотложения и проблема переноса рудообразующих элементов при низкой температуре. – В кн.: Геохимические исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 358–385.
8. Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж. Устойчивость сульфидных минералов. – В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 211–285.
9. Бернал Дж., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. – Усп. физ. наук, 1934, вып. 14, № 5, с. 586–644.
10. Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969, 216 с.
11. Блох А.М. Модели структуры жидкой воды. – В кн.: Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. М.: ВИМС, 1971, вып. 2, с. 15–34.
12. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. Инфракрасные спектры HDO при высоких давлениях и температурах. – Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 1, с. 132–135.
13. Борина А.Ф. Об особенностях растворимости неона в воде вблизи 30°C. – Журн. физ. химии, 1977, вып. 51, № 2, с. 406–409.
14. Бородаев Ю.С. Минеральные ассоциации в системе Pb–Sb–S. – Геол. рудн. месторожд., 1978, вып. 20, № 1, с. 52–63.
15. Бурковский С.И. Исследование гидротермальных растворов при повышенных температурах методом светорассеяния. – В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск, 1977, т. 3, с. 64–65.
16. Вукалович М.В. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Машиностроение, 1967. 160 с.

17. Ганеев И.Г. О возможном переносе вещества в форме сложных комплексных соединений. - В кн.: Проблемы постагматического рудообразования. Прага, 1963, т. 1, с. 391-395.
18. Ганеев И.Г. Растворимость и кристаллизация кремнезема в хлоридных растворах. - Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 6, с. 1427-1429.
19. Гейликман М.Б., Горбатый Ю.Е. Аномальный характер внутреннего давления жидкой воды. - Журн. структ. химии, 1975, вып. 16, № 6, с. 1019-1026.
20. Гибшер Н.А. Физико-химические условия формирования Рубцовского месторождения (Рудный Алтай). - В кн.: Генетическая минералогия по включениям в минералах. Новосибирск: Наука, 1978, с. 130-142.
21. Гибшер Н.А. Физико-химические условия формирования некоторых колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая. - В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2, с. 101-108.
22. Голубев В.С., Шарапов В.Н. Динамика эндогенного рудообразования. М.: Недра, 1971. 289 с.
23. Горбатый Ю.Е., Эпельбаум М.Б., Бондаренко Г.В. Инфракрасные спектры воды в околокритической области. - В кн.: Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 207-212.
24. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. О концентрации мономеров в жидкой воде. Критический обзор спектроскопических результатов. - Журн. структ. химии, 1975, вып. 16, № 4, с. 703-723.
25. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
26. Грейтон Л. Природа рудообразующего флюида. М.: Госгеолгиздат, 1946. 184 с.
27. Добровольская М.Г., Шадлун Т.Н. Минеральные ассоциации и условия формирования свинцово-цинковых руд. М.: Наука, 1974, 194 с.
28. Евстафеев В.Н., Гуканов В.И. Удельные объемы метастабильной (перегретой) воды. - В кн.: Теплофизика метастабильных систем. Свердловск, 1977, с. 43-47.
29. Ермаков В.И., Орлов В.В., Кудрявцев А.Б., Шербаков В.В., Узбеков Р.А., Хубецов С.Б., Евсеевичев Н.И. Коллективные эффекты в растворах электролитов. М., 1974. 21 с. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 219, Деп. 15. I. 1974.
30. Ермаков Н.П. Геохимические системы включений в минералах. М.: Недра, 1972. 376 с.
31. Ерохин И.Ф., Кальянов Б.И. Скорость ультразвука в воде в критической области. - Журн. физ. химии, 1979, вып. 53, № 1, с. 203-204.
32. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. - Геол. рудн. месторожд., 1967, вып. 9, № 5, с. 75-89.
33. Жариков В.А. Скарновые месторождения. - В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Наука, 1968, с. 220-302.
34. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И., Дюжикова Т.Н., Шмонов В.М. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. - В кн.: Труды VIII совещ. по эксперим. и технич. минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 32-51.
35. Жариков В.А., Алехин Ю.В. Фильтрационный эффект как причина эволюции состава гидротермальных растворов. - В кн.: I Междунар. геохим. конгр. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1973, т. 2, с. 246-363.

36. Жариков В.А. Проблемы кислотности рудообразующих флюидов. – В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 1, с. 9–29.
37. Жуковский А.П. Спектроскопическое подтверждение континуальной модели воды. – Журн. структ. химии, 1976, вып. 17, № 5, с. 931–932.
38. Загорец П.А., Ермаков В.И., Грунау А.П. Исследование водных растворов высокочастотным методом и методом ядерного магнитного резонанса. X. О структуре гидратов в водных растворах HCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂: – Журн. физ. химии, 1965, вып. 39, № 1, с. 9–12.
39. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 167 с.
40. Зацеха Б.В. Постмагматическая минерализация Приазовья (по данным исследования включений): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Львов: Львов. ун-т, 1969. 25 с.
41. Зотов А.В., Ткаченко Р.И. Алехинские источники на о.Кунашир как пример образования "щелочных" гидротерм путем нейтрализации первично кислых растворов. – В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 52–57.
42. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
43. Икорникова Н.Ю., Васильчикова И.А., Антошин А.В. Растворимость минералов в хлоридных гидротермах. – Геол. рудн. месторожд., 1973, № 5, с. 88–98.
44. Икорникова Н.Ю. Гидротермальный синтез кристаллов в хлоридных гидротермах. М.: Наука, 1975. 223 с.
45. Исаев О.А., Никитин Е.Д., Павлов П.А. Вскипание воды в большом объеме. – В кн.: Теплофизические свойства перегретых жидкостей. Свердловск, 1978, с. 43–46.
46. Казицын Ю.В., Чернорук С.Г., Нечипоренко Г.О., Дубик О.Ю. Диффузионная метасоматическая колонка аргиллизации. – Докл. АН СССР, 1967, т. 173, № 1, с. 181–184.
47. Калинин Д.В. Механизм и кинетика реакций минералообразования в гидротермальных растворах и состояние вещества в них. – В кн.: Методы экспериментального исследования гидротермальных равновесий. Новосибирск: Наука, 1979, с. 131–138.
48. Карпов Г.А., Павлов А.Л. Узон-гейзерная гидротермальная рудообразующая система Камчатки. Новосибирск: Наука, 1976. 88 с.
49. Кемпбел Дж. Современная общая химия. М.: Мир, 1975. Т. 2. 478 с.; Т. 3. 446 с.
50. Керимов А.М. Экспериментальное и термодинамическое исследование изохорной теплоемкости воды – водяного пара вблизи критической точки. – В кн.: Термодинамические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы. М.: Изд-во стандартов, 1969, т. 2, с. 34–42.
51. Классен В.И. Омагничивание водных систем. М.: Химия, 1978. 238 с.
52. Кляхин В.А. Растворимость галенита в водном растворе NH₄Cl при гидротермальных условиях. – Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 3, с. 696–698.
53. Кляхин В.А., Лебедев А.С., Родионов А.Я. Об устойчивости фторидных комплексов алюминия в гидротермальных условиях. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск, 1974, с. 149–151. Ротапринт.

54. Ковалишкин З.И., Грибанов Б.В., Братусь М.Д., Жовтуля Б.Д. Состав и температура минералообразующих растворов полиметаллического оруденения Береговского Холмогорья. - В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов-н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1976, с. 103-109.

55. Козинцева Т.Н. Растворимость сероводорода в воде и солевых растворах при повышенных температурах. - В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М.: Наука, 1965, с. 121-134.

56. Козлов Е.Д., Масалович А.М. Растворимость антимонита в части системы $Sb_2S_3-HCl-NaCl-H_2O$ при повышенных температурах. - В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1977, т. 3, с. 44-45.

57. Козлов Е.Д., Масалович А.М., Попова М.Я. Растворимость антимонита, метациннабарита и аурипигмента в воде и водных растворах $NaCl$ при повышенных температурах - В кн.: X Всесоюз. совещ. по эксперимент. и технич. минералогии и петрографии. Киев: Наук. думка, 1978, с. 53.

58. Колонин Г.Р., Аксенова Т.П. Исследование комплексобразования некоторых тяжелых металлов в растворах $NaCl$ при 20-90°C. - Геохимия, 1970, № 1, с. 1381-1386.

59. Колонин Г.Р., Аксенова Т.П. Влияние температуры на комплексобразование в хлоридных растворах некоторых рудообразующих металлов. - В кн.: I Международный. геохим. конгр. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1973, т. 2, с. 270-280.

60. Колонин Г.Р., Боровикова Г.А. Термодинамический анализ условий рудообразования на колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая. - В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2, с. 89-101.

61. Кольковски Б.Г., Мельников Ф.П., Петров П.П. Температура минералообразования полиметаллических месторождений Маданского рудного поля (Болгария). - В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 116-118.

62. Кондратьев В.П., Никич В.И. Удельная электропроводность водных растворов хлоридов щелочноземельных металлов при высоких температурах. - Журн. физ. химии, 1963, вып. 37, № 1, с. 100.

63. Кондратьев В.П., Горбачев С.В. Электропроводность водных растворов при высоких температурах. - Журн. физ. химии, 1965, вып. 39, № 12, с. 2753.

64. Коржинский Д.С. Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах. - Геохимия, 1956, № 7, с. 3-10.

65. Коржинский Д.С. Режим кислотности послемагматических растворов. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 12, с. 3-12.

66. Коржинский Д.С. Обшире закономерности постмагматических процессов. - В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1965, т. 2, с. 305-315.

67. Коржинский Д.С. Проблема оценки основности минералов и пород. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 6, с. 5-13.

68. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1974. 831 с.

69. Краускопф К. Возможная роль летучих соединений металлов в генезисе руд. - В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Мир, 1956, вып. 3, с. 315-350.

70. Крестов Г.А. К вопросу о термодинамической характеристике молекул воды в воде. - Журн. структ. химии, 1964, вып. 5, с. 909-911.

71. Крестов Г.А., Абросимов В.К. Влияние температуры на отрицательную гидратацию ионов. - Журн. струк. химии, 1967, вып. 8, № 5, с. 822-826.

72. Крестов Г.А. Исследование взаимосвязи между термодинамическими характеристиками сольватации и строением растворителей: Автореф. дис. ... доктора хим. наук. Иваново: Ивановский хим.-технол. ин-т, 1966.

73. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973.

74. Крестов Г.А. Современные проблемы теории растворов. - В кн.: Термодинамика и строение растворов. Иваново, 1976, вып. 4.

75. Крестов Г.А., Кобенин В.А. От кристалла к раствору. Л.: Химия, 1977. 112 с.

76. Крестов Г.А. Современные проблемы растворов. - В кн.: Сборник научно-методических статей по химии. М., 1978, № 6, с. 72-77.

77. Лайоу Дж.Г., Эрнст У.Г. Равновесия в цеолитовой системе: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, устойчивость вайракита и ломонтита. - В кн.: Труды VIII совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М.: Наука, 1971, с. 62-72.

78. Лапшина Л.В., Голубович Г.К. Кажущиеся молярные объемы водных растворов сульфата калия. М., 1976. 9 с. Рукопись деп. ВИНТИ, 25.05, № 1872. Деп.

79. Латышева В.Л. Современные исследования теплоемкости водных растворов электролитов. - Усп. химии, 1973, вып. 42, № 10, с. 1957-1987.

80. Летников Ф.А., Кашеева Т.В., Минцис А.Ш. Активированная вода. Новосибирск: Наука, 1976.

81. Лилич Л.С., Черных Л.В. Исследования состояния воды в водных растворах электролитов методом растворимости. М., 1974, 17 с. Рукопись деп. в ВИНТИ, 15.01, № 199. Деп.

82. Лилич Л.С., Хрипун М.К., Воронович А.Н. Роль среды при взаимодействии ион - вода в водно-электролитных растворах. М., 1974, 16 с. Рукопись деп. ВИНТИ, 15.01, № 198.

83. Лилич Л.С., Бурков К.А., Воронович А.Н., Черных Л.В. Влияние температуры на состояние компонентов в водных растворах электролитов. - В кн.: Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974, вып. 4, с. 90-144.

84. Максимова И.Н., Юшкевич В.Ф. Электропроводность водных растворов муравьиной, уксусной, щавелевой, серной и фосфорной кислот при высоких температурах. - Электрохимия, 1966, вып. 2, № 5, с. 577-588.

85. Максимова И.Н., Федотов Н.В. О влиянии межчастотных взаимодействий на электропроводность водных растворов электролитов при высоких температурах. М., 10 с. Рукопись деп. в ВИНТИ, 15.01, № 208. Деп.

86. Малинин С.Д. Физико-химическая характеристика углекислых гидротерм. - В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М.: Наука, 1965, с. 40-95.

87. Малинин С.Д., Кануков А.Б. Растворимость кальцита в гомогенных системах состава $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ при температурах 200-600°C. - Геохимия, 1971, № 9, с. 1067-1079.

88. Малинин С.Д., Учайейшвили Н.Е. Приложение теории сильных электролитов к задачам гидротермального минералообразования. - В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975, с. 99-123.

89. Масалович А.М. Возможные причины эволюции кислотности постмагматических растворов на основании экспериментальных данных. — В кн.: Экспериментальные исследования процессов минералообразования. М.: Наука, 1970, с. 51-65.

90. Масалович А.М. Перекристаллизация пирита в водных растворах хлоридов. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, 1971, с. 203-208.

91. Масалович А.М. Механизм действия основных минерализаторов при моделировании геохимических процессов. — Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 4, с. 942-944.

92. Масалович А.М., Овчинников Л.Н. Приближенная оценка pH гидротермальных растворов, равновесных с вмещающими породами кислого состава. — В кн.: Исследования минералообразующих растворов и расплавов по включениям в минералах. Александров, 1971, с. 109-113.

93. Масалович А.М., Овчинников Л.Н. Состав, внутреннее строение и некоторые свойства гидротермального рудообразующего раствора. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974, с. 236-244.

94. Масалович А.М. Перенос вещества при отложении пирита в гидротермальных системах. — Геол. рудн. месторожд. 1975, вып. 15, № 2, с. 59-69.

95. Масалович А.М., Жабин А.Г. Особенности отложения пирита в протопиритовых телах. — В кн.: Метасоматизм и колчеданное оруденение. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975, с. 151-153.

96. Маракушев А.А., Безмен Н.И., Сорокин В.И. Миграционная способность металлов и образование рудных ореолов. — Геол. рудн. месторожд., 1971, вып. 13, № 2, с. 3-29.

97. Маракушев А.А. Основность минералов, горных пород и минеральных равновесий. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 1, с. 30-46.

98. Мейер Ч., Хемли Д. Околорудные изменения вмещающих пород. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 148-210.

99. Мелентьев Б.Н., Иваненко В.В., Памфилова Л.А. Растворимость некоторых рудообразующих сульфидов в гидротермальных условиях. М.: Наука, 1968. 103 с.

100. Мильчев В.А., Горбачев С.В. Электропроводность водных растворов K_2SO_4 , Li_2SO_4 , $ZnSO_4$, $CdSO_4$ при высоких температурах. — Науч. докл. высш. школы, 1958, вып. 21, № 2, с. 238.

101. Минц С., Шпыровски А. Диэлектрическая проницаемость водно-ацетоновых растворов хлоридов щелочных металлов. — Журн. структ. химии, 1975, вып. 16, № 5, с. 792-796.

102. Мищенко К.П. Взаимодействие ионов с молекулами воды или другими молекулами. М., 1974. 11 с. Рукопись деп. в ВИНТИ, 15.01, № 197. Деп.

103. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.

104. Морозов С.А., Дроздов В.М., Захарчук Н.А. Физико-химические условия образования кварцевых жил Восточного Памира. — В кн.: Исследование минералообразующих растворов и расплавов по включениям в минералах. Александров, 1971, с. 48-51.

105. Намиот А.Ю., Скрипка В.Г., Ашмян К.Д. Влияние растворенной в воде соли на растворимость метана при температурах от 50 до 350°C. — Геохимия, 1979, № 1, с. 147-148.

106. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.

107. Наумов Г.Б., Дорофеева В.А. Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов. – *Геохимия*, 1975, № 2, с. 248–258.
108. Наумов Г.Б., Наумов В.Б. Влияние температуры и давления на кислотность гидротермальных растворов и стадийность рудообразования. – *Геол. рудн. месторожд.*, 1977, вып. 19, № 1, с. 13–23.
109. Наумов Г.Б., Салазкин А.Н., Моторина З.М., Миронова О.Ф., Никитин А.А., Савельева Н.И. Состав и свойства рудоносных флюидов гидротермальных месторождений Восточного Забайкалья. – В кн.: Основные параметры процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2, с. 75–80.
110. Овчинников Л.Н., Шляпников Д.С., Шур А.С. Мобилизация и перенос вещества при эндогенном рудообразовании. – В кн.: Проблемы генезиса руд: Материалы МГК XXII сессии. М.: Недра, 1964, с. 19–35.
111. Овчинников Л.Н. Механизм и термодинамические условия магматогенного рудообразования. – *Геол. рудн. месторожд.*, 1967, вып. 9, № 5, с. 44–58.
112. Овчинников Л.Н., Масалович А.М. Оценка активности водородных ионов в постмагматических растворах. – *Докл. АН СССР*, 1968, т. 178, № 1, с. 198–200.
113. Овчинников Л.Н., Масалович А.М. Состав, внутреннее строение и некоторые свойства гидротермального рудообразующего раствора. – В кн.: Проблемы метасоматизма. М.: Недра, 1970, с. 25–33.
114. Овчинников Л.Н., Масалович А.М., Метгих Л.И. Некоторые экспериментальные данные по фильтрации растворов при повышенных температурах и давлениях. – В кн.: Проблемы метасоматизма. М.: Недра, 1970, с. 343–351.
115. Овчинников Л.Н., Григорян С.В. Закономерности состава и строения первичных геохимических ореолов сульфидных месторождений. – В кн.: Научные основы геохимических методов поисков глубокозалегающих рудных месторождений. Иркутск, 1970, с. 3–36.
116. Овчинников Л.Н., Баранов Э.Н. Эндогенные геохимические ореолы колчеданных месторождений. – *Геол. рудн. месторожд.*, 1970, вып. 12, № 2, с. 10–24.
117. Овчинников Л.Н. Прогнозная оценка мировых запасов металлов в месторождениях суши. – *Докл. АН СССР*, 1971, т. 196, № 3, с. 683–686.
118. Овчинников Л.Н., Челишев Н.Ф., Наджарян В.Н. Возможные физико-химические факторы дифференциации металлов при рудообразовании. – В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972, с. 242–247.
119. Овчинников Л.Н., Баранов В.Д. Проблема стереометаллогении. – В кн.: Проблемы металлогении и рудогенеза. Алма-Ата, 1974, с. 51–71.
120. Овчинников Л.Н. Источники рудного вещества эндогенных месторождений и надежность критериев их установления. – В кн.: Источники рудного вещества эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, с. 100–120.
121. Овчинников Л.Н. О роли SO_2 в гидротермальном рудообразовании. – *Докл. АН СССР*, 1976, т. 227, № 3, с. 680–683.
122. Овчинников Л.Н. Механизм формирования первичных геохимических ореолов и рудных тел. – В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении. Новосибирск: Наука, 1976, с. 238–248.
123. Овчинников Л.Н., Масалович А.М. Полиморфизм воды и его роль в гидротермальном минералообразовании. – *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1977, вып. 106, № 2, с. 179–192.

124. Овчинников Л.Н., Масалович А.М. Полиморфизм воды – главный фактор гидротермального рудоотложения. – В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, с. 66–76.
125. Павлов А.Л. Влияние эволюции кислотности–щелочности рудообразующих систем на поведение их компонентов. – В кн.: Эндогенные рудные месторождения. М.: Наука, 1968, с. 78–89.
126. Павлов А.Л. Причины изменения Eh и pH гидротермальных систем при рудообразовании – Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 4, с. 945–948.
127. Павлов А.Л. Тиосульфидные и гидросульфидные комплексы как возможная форма переноса металлов и серы в гидротермальных растворах. – В кн.: Физическое и физико–химическое моделирование рудообразующих систем. Новосибирск: Наука, 1973, с. 52–80.
128. Павлов Д.И., Рябчиков И.Д. Извлечение железа при взаимодействии долерита с концентрированными хлоридными растворами в условиях высоких температур и давлений. – Докл. АН СССР, 1970, т. 195, № 3, с. 704–706.
129. Павлов Д.И. Магнетитовое рудообразование при участии экзогенных хлоридных вод. М.: Наука, 1975. 246 с.
130. Паулинг Л. Природа химической связи. М.; Л.: Госхимиздат, 1947.
131. Пепиков Р.И., Юсуфова В.Д. Экспериментальное исследование вязкости водных растворов NaCl при высоких температурах и давлениях. – Теплоэнергетика, 1977, № 9, с. 59–62.
132. Платонова Э.Л., Ковалишин З.И., Сасин Г.Г., Братусь М.Д. Условия образования баритового оруденения в Закарпатье. – В кн.: Теория и практика термобарогеохимии. М.: Наука, 1978, с. 152–157.
133. Птицын А.Б. О растворимости сфалерита и пирротина в растворе хлористого аммония при повышенных температурах. – Геол. и геофиз., 1968, № 5, с. 116–118.
134. Пучков Л.В., Маташкин В.Г. Давление паров и некоторые термодинамические функции водных растворов LiNO_3 и NaNO_3 при температурах 150–350°C. – Журн. неорг. химии, 1970, вып. 43, № 9, с. 1963–1966.
135. Пучков Л.В. Свойства водных растворов электролитов в интервале температур 25–350°C. М., 1974. 13 с. Рукопись деп. в ВИНТИ, 15.01, № 220. Деп.
136. Пучков Л.В., Саргаев П.М. Зависимость вязкости растворов электролитов от температуры и концентрации. – Журн. прикл. химии, 1974, вып. 57, № 2, с. 280–285.
137. Пучков Л.В., Саргаев П.М. Вязкость и структура воды. – Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1978, вып. 21, № 9, с. 1291–1293.
138. Пучков Л.В., Федоров М.К., Зарембо В.И., Стяжин П.С., Ковалевич О.В. Влияние вкладов дальней и ближней гидратации на значение термодинамических функций растворов. – В кн.: Методы экспериментальных исследований гидротермальных равновесий. Новосибирск: Наука, 1979, с. 71–81.
139. Рафальский Р.П. Перенос и отложение некоторых тяжелых металлов гидротермальными растворами. – Геол. рудн. месторожд., 1973, т. 1, № 1, с. 16–32.
140. Рафальский Р.П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
141. Рафальский Р.П. Состояние и задачи экспериментальных исследований процессов миграции радиоактивных элементов. – В кн.: Поведение

радиоактивных элементов в геологических процессах. М.: Атомиздат, 1978, с. 96-114.

142. Реддер Э. Флюидные включения как реликты рудообразующих флюидов. - В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 428-478.

143. Ривкин С.Л., Левин И.Я., Израилевский Л.Б. Экспериментальное исследование вязкости воды вблизи критической точки. - В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1976, вып. 10, с. 232-241.

144. Рипп Г.С. К оценке условий формирования колчеданных свинцово-цинковых месторождений Бурятии. - В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2, с. 109-117.

145. Роднянский И.М., Галинкер И.С. Электропроводность водных концентрированных растворов LiCl, NaCl и KCl при высоких температурах. - Докл. АН СССР, 1955, т. 105, № 1, с. 115-118.

146. Розер В., Венсел Х. Методы испытания термпар и материалов для них. - В кн.: Методы измерения температуры. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, ч. 2, с. 155-194.

147. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.

148. Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. О кислотности и щелочности водных растворов в условиях повышенных температур и давлений. - Геохимия, 1961, № 10, с. 869-874.

149. Рыженко Б.Н. Физико-химические основы определения форм переноса химических элементов в минералообразующих водных растворах. - Геохимия, 1975, № 11, с. 1635-1644.

150. Рыженко Б.Н. Основные закономерности термодинамики электролитической диссоциации и растворимости в гидротермальных растворах: Автореф. дис. ... доктора геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1977, 54 с.

151. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидов фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.

152. Рязанов М.А. К оценке размеров глобул в жидкой воде. - Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1977, вып. 20, № 4, с. 519-521.

153. Рязанов М.А. Модель двух состояний молекул воды в жидкой воде и влияние неэлектролитов на ее структуру. - Укр. хим. журн., 1978, вып. 44, № 8, с. 811-816.

154. Самарцев И.Т., Овсянников И.И., Иншина В.М. О гипс-ангидритовой минерализации на глубоких горизонтах некоторых золоторудных месторождений Среднего Урала. - Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 5, с. 1215-1217.

155. Самойлов О.Я. Координационное число в структуре некоторых жидкостей. - Журн. физ. химии, 1946, вып. 20, № 12, с. 1411-1414.

156. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

157. Самойлов О.Я. К теории температурной зависимости координационных чисел ионов в водных растворах. - Докл. АН СССР, 1958, т. 121, № 6, с. 1043-1044.

158. Самойлов О.Я. Координационное число и трансляционное движение частиц в водных растворах. - Докл. АН СССР, 1959, т. 126, № 2, с. 330-331.

159. Самойлов О.Я., Уэдайра Х., Ястремский П.С. О температурной зависимости ближней гидратации катионов щелочных металлов в разбав-

ленных водных растворах. - Журн. структ. химии, 1978, вып. 19, № 5, с. 814-817.

160. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. М.: Наука, 1976. 256 с.

161. Скотт С.Д. Состав сфалерита в системе Zn-Fe-S. - В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975, с. 203-210.

162. Славянский В.Г. О полиморфизме жидкостей. - Докл. АН СССР, 1947, т. 58, № 6, с. 1077-1079.

163. Смирнов В.И. Колчеданные месторождения. - В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М.: Недра, 1968, с. 586-648.

164. Смит Г.Ф. Физическая геохимия. М.: Наука, 1968, 474 с.

165. Сотников В.И., Берзина А.П., Шугурова Н.А., Моторина И.В. Физико-химические параметры процессов формирования месторождений медно-молибденовой рудной формации. - В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1979, т. 2, с. 209-220.

166. Столяров Ю.М. О гипогенной сульфид-сульфатной зональности рудных месторождений. - Геол. рудн. месторожд., 1978, вып. 20, № 3, с. 36-48.

167. Стырикович М.А., Юхневич Г.В., Ветров А.А., Вигасина А.А. Молекулярный состав паров воды высокой плотности и некоторые их термодинамические свойства. - Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 2, с. 321-323.

168. Стырикович М.А., Ветров А.А., Юхневич Г.В. Ассоциатобразование в водяном паре высокой плотности. - Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 1, с. 136-139.

169. Сыромятников Ф.В. Экспериментальные исследования явлений растворимости минералов и их классификация. - В кн.: Минеральное сырье. М., 1961, вып. 2.

170. Терехова Д.С. Рентгенографическое исследование водных растворов соляной кислоты. - Журн. структ. химии, 1970, вып. 11, № 3, с. 530-532.

171. Ткаченко Р.И., Зотов А.В. Ультракислые термы вулканического происхождения как рудоносные растворы. - В кн.: Гидротермальные минералообразующие растворы областей активного вулканизма. Новосибирск: Наука, 1974, с. 86-91.

172. Токунага М. Свинцово-цинковые жилы рудника Тоёха. - В кн.: Вулканизм и рудообразование. М.: Мир, 1973.

173. Труфанов В.Н. Термодинамические барьеры формирования глубинных минералообразующих флюидов. - В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов-н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1976, с. 13-29.

174. Тугаринов А.И., Наумов В.В. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. - В кн.: I Междунар. геохим. конгр. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1973, с. 7-19.

175. Тугаринов И.А., Ходаковский И.Л., Ганеев И.Г. Экспериментальное определение констант гидролиза ионов свинца в водных растворах при температурах до 300°C. - Геохимия, 1975, № 9, с. 1345-1354.

176. Тугаринов И.А. Экспериментальное изучение роли гидролиза в гидротермальных системах, содержащих свинец и бериллий: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук, М.: ГЕОХИ АН СССР, 1976, 26 с.

177. Уайт Д.Э. Месторождения ртути и цветных металлов, связанные с термальными минеральными источниками. - В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 479-528.

178. Уайт Д.Э. Различное происхождение гидротермальных рудообразующих флюидов. - В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977, с. 464-509.

179. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир, 1975.

180. Феннер К.Н. Пневматолитовые процессы при образовании минералов и руд. - В кн.: Геология рудных месторождений западных штатов США. М.; Л.: ГОНТИ, 1937, с. 68-117.

181. Фронтасьев В.П. О характере политермы теплопроводности воды в области от 10 до 60°C. - Докл. АН СССР, 1956, т. 111, № 5, с. 1014-1016.

182. Фронтасьев В.П., Шрайбер Л.С. Исследования электронной поляризуемости обычной и тяжелой воды под влиянием температуры. - Журн. структ. химии, 1965, вып. 8, № 4, с. 493.

183. Хайретдинов И.А., Авзянов В.С., Андрианова Н.А., Пшеничный Г.Н. К термобарогеохимическим условиям формирования колчеданных месторождений Южного Урала. - В кн.: Термобарогеохимия минералообразования. Ростов-н/Д Изд-во Ростов. ун-та, 1976, с. 77-86.

184. Хелгесон Г.К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. М.: Мир, 1967. 184 с.

185. Хитаров Н.И., Рыженко Б.Н. К оценке pH гидротермальных растворов. - Геохимия, 1963, № 12, с. 1152-1154.

186. Ходаковский И.Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газовой-жидких включений в минералах. - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965, т. 1, с. 174-202.

187. Ходаковский И.Л. О гидросульфидной форме переноса тяжелых металлов в гидротермальных растворах. - Геохимия, 1966, № 8, с. 960-971.

188. Ходаковский И.Л., Елкин А.Е. Экспериментальное определение растворимости цинка в воде и водных растворах NaOH при температурах 100, 150 и 250°C. - Геохимия, 1975, № 10, с. 1490-1497.

189. Ходаковский И.Л. Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. - В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975, с. 124-150.

190. Ходаковский И.Л. Исследования в области термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях: Автореф. дис... доктора хим. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1975. 53 с.

191. Холланд Г.Д. Жильные минералы в гидротермальных месторождениях. - В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 325-366.

192. Чернов Р.В., Яковлев Б.В. Изменение вязкости воды при политермическом нагревании. - Укр. хим. журн., 1978, вып. 44, № 1, с. 99-101.

193. Чернорук С.Г., Казицын Ю.В., Дубик О.Ю., Нечипоренко Г.О. Экспериментальное исследование гидротермальной аргиллизации гранитоидов. - В кн.: Проблемы метасоматизма. М.: Наука, 1970, с. 351-361.

194. Чесноков Б.В., Попова В.И. Кристалломорфология пирита Березовского золоторудного месторождения на Урале. - В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, 1971, с. 43-47.

195. Шаповалов Ю.Б., Зарайский Г.П. Экспериментальное исследование диффузионной метасоматической зональности при кислотном выщелачивании гранитов. - В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974, с. 314-329.

196. Шахпаронов М.И. К теории термодинамических свойств растворов. V. О структуре растворов, о зависимости растворимости от температуры, соответственные растворы. – Журн. физ. химии, 1953, вып. 27, № 1, с. 89–94.

197. Шахпаронов М.И. К теории термодинамических свойств растворов. VI. Фазовые переходы второго рода в растворах. – Журн. физ. химии, 1953, вып. 27, № 1, с. 111–117.

198. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: ГИТЛ, 1956. 507 с.

199. Шлефер Г.П. Комплексообразование в растворах. М.; Л.: Химия, 1964. 379 с.

200. Шербань И.П., Долгов Ю.А., Боровикова Г.А., Гибшер Н.А. Физико-химические условия образования Тишинского колчеданно-полиметаллического месторождения по термодинамическим и термобарометрическим данным. – Геол. геофиз., 1976, № 12, с. 46–56.

201. Шербина В.В. Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. – В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 74–82.

202. Шербина В.В. Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. – Геохимия, 1962, № 11, с. 945–952.

203. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975, 280 с.

204. Эммонс В.Х. Изменение первичного оруденения с глубиной. М.; Л.: Геолразведиздат, 1933. 40 с.

205. Эрден-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.

206. Юрченко Э.Н., Колонин Г.Р., Широносова Г.П., Аксенова Т.И. Определение констант образования комплексов $PbCl^+$ и $PbCl_2$ при повышенных температурах анализом интегральных интенсивностей их индивидуальных гауссовых полос поглощения. – Журн. неорг. хим., 1976, вып. 21, № 11, с. 3050–3054.

207. Юхневич Г.В., Ветров А.А. Димерные комплексы в парах воды плотностью $0,1 \text{ г/см}^3$. – Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 1, с. 154–157.

208. Akerlof G.C., Oshry H.J. The dielectric constant of water at high temperatures and in equilibrium with its vapor. – J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, N 4, p. 2844–2846.

209. Barnard J.E. Effect of density on the electrical conductance of aqueous sodium chloride solution. – J. Appl. Electrochem., 1975, vol. 5, N 1, p. 43–53.

210. Barnard W.M., Christopher P.A. Hydrothermal synthesis of chalcopyrite. – Econ. Geol., 1966, vol. 61, N 5, p. 897–902.

211. Barnard W.M., Christopher P.A. Further study on the effectiveness of aqueous solutions in the hydrothermal synthesis of chalcopyrite. – Econ. Geol., 1966, vol. 61, N 7, p. 1287–1290.

212. Barnard W.M. Synthesis of pyrite from chloride-bearing solutions. – Econ. Geol., 1967, vol. 62, N 1, p. 138–141.

213. Barnes H.L. Ore solution chemistry. I. Experimental determination of mineral solubilities. – Econ. Geol., 1963, vol. 58, N 7, p. 1054–1060.

214. Barnes H.L. Environmental limitation to mechanisms of ore transport. – In: Problems of Postmagmatic Ore Deposition. Prague, 1965, vol. 2, p. 316–326.

215. Bischoff J.L., Seyfried W.E. Hydrothermal chemistry of seawater from 25 to 350°C. – Amer. J. Sci., 1978, vol. 278, N 6, p. 838–860.

216. Blount C.W., Dickson F.W. The solubility of anhydrite (CaSO_4) in $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ from 100–450°C and 1 to 1000 bars. — *Geochim. et cosmochim. acta.*, 1969, vol. 33, N 2, p. 227–245.
217. Blount C.W. Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. — *Amer. Miner.*, 1977, vol. 62, N 35, p. 942–957.
218. Brewer A.D., Hutchins J.E. Specific conductivity of high-purity water up to 300°C. — *Nature*, 1966, vol. 210, N 5042, p. 1237–1238.
219. Chou J-Ming, Engster H.P. Solubility of magnetite in supercritical chloride solutions. — *Amer. J. Sci.*, 1977, vol. 277, N 10, p. 1296–1314.
220. Crear D.A., Barnes H.L. Ore solution chemistry. V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200° to 350°C. — *Econ. Geol.*, 1976, vol. 71, N 4, p. 772–794.
221. Danford M.D., Levy H.A. The structure of water at room temperature. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, vol. 84, N 20, p. 3965–3966.
222. Dann L.A. Ion-solvent interaction in aqueous solutions at various temperatures. — *J. Solut. Chem.*, 1974, vol. 3, N 1, p. 1–14.
223. Daubree A. Sur la production artificielle des quelques especes minerales cristallines particulierement de l'oxyde d'etain, de l'oxyde de titane et du quartz. Observation sur l'origine des filons titaniferes des Alpes. — *Ann. mines. Ser. 4*, 1849, vol. 16, p. 129–155.
224. Daubree A. Synthetische Studien zur Experimental-Geologie. Braunschweig: F. Vieweg, 1880, Bd. 23, S. 596.
225. Dickson F.W., Blount C.W., Tunell G. Use of hydrothermal solution equipment to determine the solubility of anhydrite in water from 100° to 275°C and from 1 bar to 1000 bars pressure. — *Amer. J. Sci.*, 1963, vol. 261, N 1, p. 61–78.
226. Frost-Hansen W. The structure of water and water-solute interaction. — In: *Equilibrium concepts in natural water system*. Washington, 1967, p. 70–120.
227. Frost-Hansen W. Structure of water near solid interfaces. — *Ind. Eng. Chem.*, 1969, vol. 61, N 11, p. 10–47.
228. Ellis A.J. The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. — *Amer. J. Sci.*, 1959, vol. 257, N 5, p. 354–365.
229. Ellis A.J. The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures. — *Amer. J. Sci.*, 1963, vol. 261, N 3, p. 259–267.
230. Emmons W.H. Primary downward changes in ore deposits. — *Amer. Trans. Inst. Met. and Mining Eng.*, 1924, vol. 70, p. 964–997.
231. Emmons W.H. Hypogene zoning in metalliferous bodes. — In: *Intern. Geol. Congr., Rep. XVI Sess. USA*, 1. Wash., 1936, p. 417–432.
232. Erlander S.R. The structure of water and its relationship to hydrocarbon-water interactions. — *J. Macromol. Sci. A*, 1968, vol. 2 (3), p. 595–621.
233. Eucken A. Assoziation in Flüssigkeiten. — *Ztschr. Elektrochem.*, 1948, Bd. 52, N 6, S. 255–269.
234. Fishman E., Saumagne P. Near infrared spectra of liquid water from 30 to 374. — *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, N 10, p. 3671.
235. Foreman F. Hydrothermal experiments on solubility, hydrolysis and oxidation of iron and cooper sulfides. — *Econ. Geol.*, 1929, vol. 24, N 8, p. 811–837.
236. Fournier R.O., Rowe J.J. The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressure. — *Amer. Miner.*, 1977, vol. 62, N 9/10, p. 1052–1056.
237. Frank H.S., Evans M. Free volume and entropy in condensed systems. III. Entropy in binary liquid mixtures: partial molal entropy in dilute solutions:

structure and thermodynamic in aqueous electrolyte. - J. Chem. Phys., 1945, vol. 13, N 11, p. 507-532.

238. Frank H.S., Wen W.Y. Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. - Discuss. Faraday Soc., 1957, vol. 24, p. 133-140.

239. Frank H.S. Covalency in the hydrogen bond and the properties of water and ice. - Proc. Roy. Soc. London A, 1958, N 247, p. 481-492.

240. Frank H.S., Quist A.S. Pauling's model and the thermodynamic properties of water. - J. Chem. Phys., 1961, vol. 34, N 2, p. 604-611.

241. Franck E.U. Concentrated electrolyte solutions at high temperature and pressures. - J. Solut. Chem., 1973, vol. 2, N 2/3, p. 339-353.

242. Garrels R.M. Solubility of metal sulfides in delute vein-forming solutions. - Econ. Geol., 1944, vol. 39, N 7, p. 472-483.

243. Haas J.L., Barnes H.L. Ore solution transport of pyrite. - Trans. Amer. Geophys. Union, 1965, vol. 46, N 1, p. 183.

244. Hall L. The origin of ultrasonic absorption in water. - Phys. Rev., 1948, vol. 73, N 7, p. 775-781.

245. Helgeson H.C. A chemical and thermodynamic model of ore deposition in hydrothermal systems. - Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1970, vol. 3, p. 155-186.

246. Hemley J.J. Some mineralogical equilibria in the system $H_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. - Amer. J. Sci., 1959, vol. 257, N 4, p. 241-270.

247. Hennig W. Löslichkeit von Zinkblende unter hydrothermalen Bedingungen im System $ZnS-NaCl-H_2O$. - Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1971, Bd. 116, N 1, S. 61-79.

248. Himmelblau D.M. Partial molar heats and entropies of solution for gases dissolved in water from the freezing to near the critical points. - J. Phys. Chem., 1959, vol. 63, N 11, p. 1803-1808.

249. Holland H.D. Granites, solutions, and base metal deposits. - Econ. Geol., 1972, vol. 67, N 3, p. 281-301.

250. Horde J.M., Angell C.A. The relative permittivity of supercooled water. - J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, N 4, p. 1963-1968.

251. Horne R.A., Courant R.A. Protonic conduction in the water I region. - J. Phys. Chem., 1965, vol. 69, N 7, p. 2224.

252. Hornung N.J., Choppin G.R., Renovitch G. The structure of water and its solution. - Appl. Spectrosc. Revs, 1974, vol. 8, N 2, p. 149-181.

253. James K.D., Adams W.A., McGiura M.J. Viscosity measurements of water in region of its maximum density. - J. Chem. and Eng. Data, 1974, vol. 19, N 1, p. 1-3.

254. Jones J., Fries T. de, Lamb W.J. NMR proton relaxation in compressed supercritical water. - J. Chem. Phys., 1978, vol. 68, N 6, p. 2988-2989.

255. Kauzman W. Pressure effects on water and the validity of theories of water behaviour. - Colloq. int. CNRS, 1976, N 246, p. 63-71.

256. Kennedy G.C. A portion of the system silica-water. - Econ. Geol., 1950, vol. 45, N 7, p. 629-653.

257. Kullerud G., Yoder H.S. Sulfide-water system. - Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1958, vol. 57, p. 234.

258. Learned R.E., Tunell J., Dickson F.W. Equilibria of cinnabar, stibnite, and saturated solutions in the system $HgS-Sb_2S_3-Na_2S-H_2O$ from 150° to 250° C at 100 bars, with implications concerning ore genesis. - J. Res. U.S. Geol. Surv., 1974, vol. 2, N 4, p. 457-466.

259. Lindgren W. The relation of ore deposition to physical conditions. - Econ. Geol., 1907, vol. 2, p. 105-127.

260. Luck W., Ditter W. Temperaturabhängigkeit der D_2O - und HOD -Spectren in nahen IR bis in überkritische Bereiche. — *Z. Naturforsch.*, 1969, Bd. 24, S. 482–494.
261. Luck W. Zur struktur des Wassers und der wässrigen Lösungen. — *Tenside*, 1974, vol. 11, N 3, S. 145–155.
262. Marchi R.P., Eyring H. Application of significant structure theory to water. — *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, N 2, p. 221–228.
263. Marshall W., Silsler R. The ionization constants of nitric acid at high temperatures from solubilities of calcium sulfate in HNO_3-H_2O , 100–350° C: activity coefficient and thermodynamic functions. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1975, vol. 37, N 5, p. 1192–1202.
264. Millero F.J., Ward G.K., Lepple F.K., Hoff E.V. Isothermal compressibility of aqueous sodium chloride, magnesium chloride, sodium sulfate, and magnesium sulfate solution 0 to 45 at 1 atm. — *J. Phys. Chem.*, 1974, vol. 78, N 16.
265. Morey G.W., Hesselgesser J.M. The solubility of some minerals in superheated steam at high pressure. — *Econ. Geol.*, 1951, vol. 46, N 8, p. 821–835.
266. Morgan J., Warren B.E. X-ray analysis of the structure of water. — *J. Chem. Phys.*, 1938, vol. 6, p. 663–673.
267. Narten A., Denford M., Levy H.A. X-ray diffraction study of liquid water in the temperature range 4 – 200° C. — *Discuss Faraday Soc.*, 1967, vol. 43, p. 97–107.
268. Narten A., Levy H.A. Observed diffraction pattern and proposed models of liquid water. — *Science*, 1969, vol. 165, p. 447–453.
269. Narten A.H., Venkatesh C.G., Rice S.A. Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 K. — *J. Chem. Phys.*, 1976, vol. 64, N 3, p. 1106–1121.
270. Neindre L.B., Bury P., Tafel R., Vadar B. Thermal conductivity coefficient of water and heavy water in the liquid state up to 370° C. — *J. Chem. and Eng. Data*, 1976, vol. 21, N 3, p. 265–274.
271. Nriagu J.O. Experimental investigation of a portion of the system $PbS-NaCl-HCl-H_2O$ at elevated temperatures. — *Amer. J. Sci.*, 1971, vol. 271, N 2.
272. O'Reilly D.E., Peterson E.M., Scheic C.E. Temperature and pressure dependence of self-diffusion, viscosity and nuclear relaxation times in liquid water. — *Chem. Phys. Lett.*, 1973, vol. 23, N 1, p. 69–72.
273. O'Reilly D.E. Sealed particle-quasilattice model of liquid water. — *Phys. Rev. A – Gen. Phys.*, 1973, vol. 7, N 5, p. 1659–1661.
274. Pinckney D.M., Haffty J. Content of zinc and copper in some fluid inclusions from Gave in Roch district, Southern Illinois. — *Econ. Geol.*, 1970, vol. 65, N 4, p. 451–458.
275. Rasmusson D.H., Mackenzie A.P. Clustering in supercooled water. — *J. Chem. Phys.*, 1973, vol. 59, N 9, p. 5003–5013.
276. Roedder E. Fluid inclusions as samples of the ore-forming fluids. — In: XXII Intern. Geol. Congr., Proc. Sci., 1960, 16, Genetic problems of ores, p. 218–229.
277. Roedder E. Fluid-inclusion evidence on the environment of formation of mineral deposits of the Southern Appalachian Valley. — *Econ. Geol.*, 1971, vol. 66, N 5, p. 777–791.
278. Schiffer J. Two-state model versus continuum model for liquid water. — *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, N 5, p. 566–567.
279. Schmalz R.F. A note on the system Fe_2O-H_2O . — *J. Geophys. Res.*, 1959, vol. 64, N 5, p. 575.

280. Shraider L.S. Experimental investigation of the thermal dependence of the piezo-optical coefficient of water between 5 and 90°C. — *Isr. J. Chem.*, 1975, vol. 13, N 3, p. 111–114.

281. Simpson J.H., Carr H.Y. Diffusion and nuclear spin relaxation in water. — *Phys. Rev.*, 1958, vol. 111, N 5, p. 1201–1202.

282. Sims P.K., Barton P.B. Jr. Hypogene zoning and ore genesis, Central City, Colorado. — In: *Geol. Soc. Amer. Bulletin* vol., 1962, p. 373–395.

283. Smith D.W., Powles J.C. Proton spin-lattice relaxation in liquid water and liquid ammonia. — *Mol. Phys.*, 1966, vol. 10, N 5, p. 451–463.

284. Stevens R.E. The alteration of pyrite to pyrrhotite by alkali sulphide solution. — *Econ. Geol.*, 1933, vol. 28, N 1, p. 1–9.

285. Stevenson D.P. On the monomer concentration in liquid water. — *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, N 7, p. 2145–2152.

286. Sweeton F.H., Mesmer R.E., Baes C.F. Acidity measurements at elevated temperatures. VII. Dissociation of water. — *J. Solut. Chem.*, 1974, vol. 3, N 3, p. 191–214.

287. Tokunaga M., Honma H. Fluid inclusions in the minerals from some Kuroko deposits. — In: *Geol. Kuroko deposits*, Tokyo, 1974, p. 385–388.

288. Vaslow F. The apparent molal volumes of the alkali metal chlorides in aqueous solution and evidence for salt-induced structure transitions. — *J. Phys. Chem.*, 1966, vol. 70, N 7, p. 2286–2294.

289. Wall T.T., Horning D.F. Raman intensivities of HDO and structure in liquid water. — *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 43, N 6, p. 2079–2087.

290. Walrafen G.E. Raman spectra from dilute solutions of HDO in D₂O. — *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, N 1, p. 560–561.

291. Walrafen G.E. Continuum model of water—on erroneous interpretation. — *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, N 1, p. 567–569.

292. Walrafen G.E. Raman spectral of the effect of solutes and pressure on water structure. — *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 55, N 2, p. 768–792.

293. Walter J.V., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. — *Amer. J. Sci.*, 1977, vol. 277, N 10, p. 1315–1351.

294. Wicke E. Strukturbildung und molekular Beweglichkeit im Wasser und in Wässrigen. — *Angew. Chem.*, 1966, Bd. 78, N 1, S. 1–19.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Часть первая	
РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ И ЖИЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	5
Глава 1	
Некоторые общие представления о гидротермальном рудообразующем растворе	5
Химическая обстановка рудоотложения и эксперимент	5
Солевой состав растворов по данным анализа включений в минералах	11
Кислотность растворов	13
Состав модельного рудообразующего раствора	17
Методы экспериментальных исследований	19
Глава 2	
Факторы концентрации компонентов пирита в гидротермальном растворе, условия переноса и осаждения пирита	24
Растворимость и комплексообразование в системе $FeS_2-HCl-H_2O$	25
Растворимость и комплексообразование в системе $FeS_2-HCl-NaCl-H_2O$	38
Возможные геохимические следствия	43
Глава 3	
Особенности переноса компонентов галенита и причины осаждения галенита	47
Растворимость и комплексообразование в системе $PbS-HCl-H_2O$	47
Растворимость галенита, сфалерита и пирита в системе $MeS-NaCl-H_2O$	52
Растворимость и комплексообразование в системе $PbS-HCl-NaCl-H_2O$	54
Некоторые геохимические следствия	58
Глава 4	
Растворимость сфалерита и пирита; проблема совместного переноса металлов	61
Растворимость и комплексообразование в системе $ZnS-FeS_2-HCl-NaCl-H_2O$	62
Факторы концентрации и причины осаждения сфалерита	69
Глава 5	
Перенос компонентов кальцита и ангидрита в гидротермальном процессе	72
Растворимость кальцита	74
Растворимость ангидрита	78
Глава 6	
Кислотно-основные взаимодействия компонентов в растворе	81
Основность некоторых минералов по экспериментальным данным	81
Уровень концентрации металлов в рудообразующем растворе	88

Роль кислотно-основных взаимодействий в гидротермальном рудообразующем растворе	90
Часть вторая.	
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВОДЫ И ИХ РОЛЬ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПРОЦЕССЕ	96
Глава 7	
Структура воды: теория и эксперимент	96
Важнейшие этапы в развитии представлений о структуре воды	98
Экспериментальные методы исследования структуры воды и свойств молекул воды	104
Глава 8	
Граничные эффекты в воде и водных растворах электролитов при температурах 0–500°С	113
Глава 9	
Систематизация граничных эффектов на структурной основе	131
Связь особых температурных точек с полиморфными превращениями в воде	131
Размерность структурных группировок воды при различных температурах	141
Глава 10	
Структура водных растворов электролитов	153
Влияние давления и концентрации на положение особых температурных точек воды	153
Анализ растворимости и комплексообразования со структурных позиций	161
Глава 11	
Полиморфизм воды – главный фактор гидротермального рудоотложения	169
Метаустойчивые состояния в воде и дискретность кристаллизации	169
Дискретность кристаллизации минералов в процессах рудоотложения	174
Модель дискретного рудоотложения	180
Глава 12	
Проблема полиморфизма воды	187
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	192
ЛИТЕРАТУРА	194

Лев Николаевич Овчинников
Александр Михайлович Масалович
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ**

*Утверждено к печати
Институтом минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов*

Редактор издательства *Т.Б. Гришина*
Художник *А.А. Шпаков*
Художественный редактор *С.А. Литвак*
Технический редактор *А.Л. Шелудченко*

ИБ № 21433

Подписано к печати 3.02.81. Т-03132
Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная 13,3. Уч.-изд. л. 15,5
Тираж 750 экз. Тип. зак. 1994
Цена 2р. 30 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

2 р. 30 к.

3460