

Программа курса

МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Лекции 24 час.
Практические занятия 8 час.
Пономарева Н.И.

Введение. Цель занятий – количественная оценка физико-химических параметров среды минералообразования и построение диаграмм, отражающих соотношения полей устойчивости минералов.

Существующие способы оценки физико-химических условий минералообразования, связанного с гидротермальными растворами сложного состава. Преимущества термодинамического подхода к анализу минеральных равновесий – возможность количественной оценки важных факторов гидротермального процесса: щелочности-кислотности среды – pH и окислительно-восстановительного потенциала – Eh .

Основные допущения, принятые при термодинамическом анализе, упрощающие природный процесс, но позволяющие правильно отобразить физико-химические условия гидротермального минералообразования.

Две группы реакций минералообразования: реакции, протекающие без изменения валентности элементов и реакции, протекающие с ее изменением.

I. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ РАСЧЕТА МИНЕРАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ С УЧАСТИЕМ РАСТВОРЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Термины и обозначения. Свободная энергия реакции ($\Delta Z_{\text{реак}}$) или потенциал Гиббса. Константа равновесия реакции. Активности компонентов. Закон действия масс

Расчет минеральных равновесий в системе Fe-H₂O-CO₂-S

Реакции, протекающие без изменения валентности реагирующих компонентов. Оценка одной из характеристических переменных – *активности водородных ионов*, для удобства выраженную через $pH = -\lg a_{H^+}$ (на примере реакции оксидов железа и раствора при стандартных условиях).

Реакции, протекающие с изменением валентности реагирующих компонентов. Оценка второй характеристической переменной – *окислительно-восстановительного потенциала (Eh)* (на примере реакции окисления двухвалентного железа до трехвалентного). *Электродный потенциал E⁰*. Зависимость между свободной энергией реакции и электродным потенциалом.

Устойчивость воды и оксидов железа

Оценка пределов существования водных растворов при стандартных условиях.

Реакции между ионами железа, магнетитом и гематитом. Расчет термодинамических констант реакций. Построение линий равновесий между компонентами реакций и определение полей устойчивости ионов и гидроксидов железа, исходя из реакций.

Влияние растворенной CO₂ на соотношения полей устойчивости компонентов в системе Fe-H₂O-O₂

Устойчивость соединений железа как функция от парциального давления CO₂

Реакции между магнетитом, гематитом и сидеритом. Влияние CO₂, растворенной в воде, на соотношение полей устойчивости оксидов и карбоната железа.

Расчет равновесий между компонентами при фугитивности углекислого газа, равной его парциальному давлению – P_{CO_2} – 1 атм и 0,01 атм. Вывод: при $P_{CO_2} = 1$ атм существуют только гематит и сидерит; при низком парциальном давлении CO₂ существует поле устойчивости магнетита. Оценка величины парциального давления CO_{2газ}, при котором появляется поле устойчивости магнетита.

Влияние парциального давления CO₂ и pH на соотношение полей устойчивости минералов. Расчет линий равновесий при различных величинах pH – 0 и 10. Вывод: сидерит образовался в резко восстановительной среде при парциальном давлении углекислого газа, превышающем 10^{-3,5} атм.

Влияние степени диссоциации H₂CO₃ на устойчивость соединений железа

Константы диссоциации угольной кислоты: $H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+$, $K = 10^{-6,4}$;

$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$, $K_5 = 10^{-10,3}$. Расчет равновесий между оксидами железа и сидеритом и построение диаграммы в координатах Eh-pH с учетом устойчивости угольной кислоты или ее диссоциата.

Выводы: сидерит устойчив в кислой среде в восстановительных условиях, с увеличением щелочности среды линия равновесия магнетит-сидерит значительно смещается в сторону снижения Eh, и устойчив – магнетит.

Влияние серы на соотношения полей устойчивости соединений железа в системе Fe-H₂O-O₂ Устойчивость соединений железа как функция парциального давления растворенного газа S₂

Введение в систему серы в виде S₂, растворенной в воде, и оценка ее влияния на соотношение полей устойчивости сульфидов железа (пирита и пирротина) с оксидами.

Расчет реакций между сульфидами и оксидами при фугитивности растворенного газа S₂ равной ее парциальному давлению. Построение полей устойчивости минералов железа в координатах Eh - lgP_{S₂}

при разных значениях pH: 0 и pH 10. Выводы: устойчивость оксидов значительно увеличивается в щелочной среде при неизменных значениях парциального давления серы.

Устойчивость серосодержащих компонентов

Построение диаграммы для главных серосодержащих компонентов: SO₄²⁻, HSO₄⁻ -бисульфат-ион, H₂S, HS⁻, S²⁻ и сера кристаллическая. Константы диссоциации сероводородной кислоты и ее диссоциатов, устойчивых в восстановительной среде: H₂S=HS⁻+H⁺, K₁=10⁻⁷; HS⁻=H⁺+S²⁻, K₂=10⁻¹⁴
Константы диссоциации серной кислоты и ее диссоциатов, устойчивых в окислительной среде:
HSO₄⁻=SO₄²⁻+H⁺, K=10^{-1.9}

Соотношения устойчивости сульфидов и оксидов железа при участии растворенных компонентов

Оценка устойчивости сульфидов (пирротин, пирит) и оксидов железа (гематит, магнетит) для каждого из полей серосодержащих компонентов с заданной активностью растворенной серы. Составление и расчет реакций между сульфидами, оксидами и ионами железа с участием H₂S, HS⁻, серы кристаллической, SO₄²⁻: Выводы: в стандартных условиях поле устойчивости пирротина лежит в восстановительной среде; магнетит существует также в восстановительной среде при высоких значениях pH; наиболее устойчив пирит и гематит.

Расчет минеральных равновесий при повышенных температурах

Расчет устойчивости серосодержащих компонентов при температуре 100°C

Зависимость изобарного потенциала реакции от температуры. Использование справочных данных - термодинамических констант для повышенных температур – при расчетах равновесных соотношений.

Методы приближенных расчетов изобарных потенциалов реакции для повышенных температур при отсутствии термодинамических констант для повышенных температур. Расчет равновесий в системе калиевый полевоый шпат (КПШ)-альбит (Аб)-кварц (Кв)-мусковит (Му) двумя способами: с использованием термодинамических констант для повышенных температур, приведенных в справочниках, и с помощью приближенных методов расчета изобарных потенциалов реакции: $\Delta Z_{t \text{ реак}} = \Delta Z_{298} - \Delta'$, при этом значение Δ' :

$$\Delta' = \Delta S_{298}(T-298) + \Delta a A_Z + \Delta b B_Z + \Delta c C_Z,$$

$$\Delta' = \Delta S_{298}(T-298) + \Delta c_p \cdot A_Z,$$

$\Delta' = \Delta S_{298}(T-298) + \Delta c_p \cdot A_Z$, где Δa , Δb , Δc , A_Z , B_Z , C_Z - температурные коэффициенты для расчета теплоемкости компонентов при постоянном давлении.

. Оценка погрешности разных способов расчета и сравнение положения линий равновесия минералов на диаграмме в координатах $\lg a_{\text{Na}^+}$ - pH при разных способах расчетов равновесий

Сопоставление результатов расчетов, выполненных с приближением и с использованием табличных данных: разница между положением линий равновесий, рассчитанных по уравнению с приближением, не на много отличается от величины, полученной при вычислении по имеющимся табличным значениям, тройная точка незначительно изменяет свое положение, что вполне приемлемо для минералого-геохимических исследований.

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ВЕЩЕСТВ

Приближенный расчет термодинамических констант соединений

Энтропия Наиболее разработаны и часто используются при расчете термодинамических констант способы вычисления энтропии (S). Свойство аддитивности энтропии кристаллических веществ.

Метод Н.И. Дрозина. Оценка энтропии RbOH исходя из реакции LiOH+Rb=RbOH+Li.

Метод К.Келли и К.Я. Яцимирского для расчета энтропии силикатов.

Метод И.Н. Говорова для расчета энтропии сложных силикатов. Поправка при вычислении энтропии твердых растворов: $\Delta S = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$, где R - газовая постоянная, равная 1,987 кал/моль·град, а x - доля минала.

Расчет энтропии мусковита - $KAl_2\{AlSi_3O_{10}\}(OH)_2$, суммы энтропий составляющих оксидов:

Расчет энтропии биотита как промежуточного члена изоморфного ряда. Расчет энтропии отдельных миналов: истонита, флогопита, сидерофиллита, аннита и оксилепидомелана.

Теплоемкость. Правило Дюлонга и Пти: *атомная теплоемкость простых веществ в твердом состоянии при 25⁰С одинакова и близка к 6,2 кал/г-атом-град.* Эмпирическое правило Неймана-Коппа: *молярная теплоемкость химического соединения при 25⁰С равна сумме атомных теплоемкостей входящих в него элементов*, т.е. $C_p = 6,2n$ кал/г-атом-град, где n - число атомов в молекуле.

Метод расчета теплоемкости Н.А.Ландия: $C_p = (C_{Vat} + a_{ат} T^{3/2})n$ и $C_{Vat} = 6,6 - a/[b + K(T-b)]$, где n - число атомов в соединении, $a_{ат} = 1,24 \cdot 10^{-3}$. (C_{Vat})²/T_{прев}, T_{прев} - абсолютная температура физического превращения (плавления, полной диссоциации или выделения воды) по шкале Кельвина, T - температура по шкале Кельвина; a, b, K - сложные коэффициенты, меняющиеся в зависимости от типа вещества. При этом, когда $T \leq b$ и $T = 298$ К, берется $K = 1$, т.е. вместо члена $b + K(T-b)$ в уравнение подставляется прямо T.

Расчет теплоемкостей для разных соединений:

для бинарных соединений: $a = 2200/S_{ат}$, $b = a/0,87$, $K = 2535/S_{ат} \cdot T_{прев}$, $C_{Vat} = 6,6 - 7,38/S_{ат}$, $S_{ат} = S_{298}/n$. При $K < 0,34$, берется $K = 0,5$, при $K > 1$, берется $K = 1$

для сложных кислородных соединений: $a = 507 + 1070/S_{ат}$, $b = 0,8a$, $K = 2535/(S_{ат} \cdot T_{прев} \cdot \lg n)$, $C_{Vat} = 4,9 - 3,6/S_{ат}$. Если $(2535/S_{ат} \cdot T_{прев}) < 0,34$, то берется $K = 0,5/\lg n$, а для соединений, содержащих или выделяющих при нагревании молекулы газа (сульфат, карбонат, кристаллогидрат и др.), $b_{298} = (a - 298)/(5070/S_{ат} - 298)$.

Энтальпия и изобарный потенциал Гиббса

Расчет энтальпии Правило А.Ф.Капустинского: *теплоты образования однопипных химических соединений, отнесенные к грамм-эквиваленту, есть линейная функция логарифма порядкового номера элемента.*

Метод М.Х.Карапетьянца Метода изоконпонент, С.А. Щукарева. Метод Н.И.Говорова. Введение понятия *изокатионы*

Расчет энтальпии для различных соединений.

1. Изокатионы всех сложных силикатов К, Na, Ва и Sr (включая водные и фторсодержащие) в среднем близки к 10 ккал/моль. Формула расчета: $\Delta H_{298}^0 = -9,7n + \sum K_i \Delta H_{i,298}^0$,

2. Силикаты металлов, стоящих в начале трех первых групп - Ве, Mg, Al и Li, имеют близкие величины изокатион - порядка 5 ккал/моль. Формула расчета: $\Delta H_{298}^0 = -4,9n + \sum K_i \Delta H_{i,298}^0$.

Расчет значений стандартной энтальпии биотита методом изоконпонент

Расчет изобарного потенциала Метод М.М.Ермолаева.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Рачет энтропии. Метод А.Ф. Капустинского, А.Д.Пауэла и В.М.Латимера

Рачет теплоемкости. Метод А.Ф. Капустинского

Практические занятия

1. Расчет минеральных равновесий для 25⁰С в системе микроклин – альбит - мусковит и построение диаграммы полей устойчивости в координатах $\lg a_{Na^+}$ - рН.

2. Построение диаграммы полей устойчивости микроклина, альбита и мусковита в координатах $\lg a_{Na^+}$ - рН - $\lg a_{K^+}$ (объемной диаграммы).

3. Расчет минеральных равновесий для 25⁰С в системе FeS –FeS₂ –оксиды железа и построение диаграммы полей устойчивости в координатах Eh - рН с учетом степени диссоциации серосодержащих кислот.

4. Расчет минеральных равновесий в системе микроклин – альбит - мусковит для 100 и 200⁰С по формулам приближенного расчета изобарного потенциала реакции с помощью электронных таблиц (в программе Excel) и построение диаграммы полей устойчивости в координатах $\lg a_{Na^+}$ - рН с помощью мастера диаграмм.

Л и т е р а т у р а

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1992. 254 с.

Булах А.Г., Кривовичев В.Г. Расчет минеральных равновесий. Л.: Недра, 1985. 184 с.

Гаррелс Р.М. Минеральные равновесия. М.: ИЛ, 1962. 306 с.

- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Герасимов Я.И., Крестовников А.Н., Шахов А.С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. М.: Металлургиздат, 1960. Т.1. 230с.; 1961. Т.2. 262с.; 1963. Т.3. 283 с.
- Говоров И.Н.* Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 239 с.
- Дрозин Н.И.* Применение принципа Бертелло для расчета стандартных энтропий твердых неорганических веществ //Журн. физ. химии. 1961. Т.35. Вып.8. С.1757-1760.
- Капустинский А.Ф.* Термохимия и строение атомов. 1: Правило термохимической логарифмики и теплоты образования галогенидов //Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1948. №6. С.568-580.
- Капустинский А.Ф.* Термохимия и строение атомов. 2: Правило термохимической логарифмики и теплоты образования окислов и гидридов //Там же. С.581-589.
- Капустинский А.Ф., Якушевский Б.М., Драгин С.И.* Теплоемкость ионов в водных растворах в связи с их электростатической характеристикой //Журн. физ. химии. 1953. Т.27. Вып.6. С.793-798.
- Карапетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
- Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965. 403 с.
- Карапетьянц М.Х.* Приближенный метод расчета изобарных потенциалов и теплот образования различных веществ //Журн. физ. химии. 1954. Т.28. Вып.1. С. 186-187.
- Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л.* Приближенный метод расчета изобарных потенциалов и теплот образования различных веществ //Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева. 1962. Вып.38. С.52-58.
- Ландия Н.А.* О зависимости между энтропией и теплоемкостью сложных неорганических соединений //Журн. физ. химии. 1953. Т.27. Вып.4. С. 495-501.
- Латимер В.М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: ИЛ, 1954. 400 с.
- Лебедев В.И.* Основы энергетического анализа геохимических процессов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1957. 342 с.
- Львов С.Н., Зарембо В.И.* Стандартная свободная энергия Гиббса образования ионов в водном растворе при высоких параметрах состояния //Экспериментальные исследования эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1983. С.5-21.
- Методическое пособие по расчету минеральных равновесий в гидротермальных растворах* // Составители Н.И.Пономарева и В.Г.Кривовичев. 2001. 51 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических констант М.:Атомиздат, 1971. 238 с.
- Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В.* Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 389 с.
- Термодинамические константы неорганических веществ* //Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский, Б.К. Веселовский и др. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 1011 с.
- Яцимирский К.Б.* Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 252 с.
- Weller W.W., King E.G.* Low temperatur heat capacity and entropy at 298, 15 of muskovite //U.S. Bur. Mines. Rept. Invest. 1963. N 6281. P.1-4.