

УДК 553.21/24:553.449:549.31

ГЕОХИМИЯ

Г. Р. КОЛОНИН, А. Б. ПТИЦЫН

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДА РТУТИ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком В. С. Соболевым 19 VIII 1971)

Уже длительное время считается общепризнанным, что при образовании ртутных месторождений ртуть и обычно сопутствующие ей сурьма и мышьяк переносились к месту отложения щелочными растворами в форме тиокомплексных ионов типа HgS_2^{2-} . Утверждению такой точки зрения способствовали, в частности, работы (1-3). Твердо удерживается она и в настоящее время (4, 5).

Однако авторы недавно появившейся статьи (6) на основании ряда фактов весьма убедительно показали невозможность выделения сульфидов Hg и Sb из щелочных растворов. Основными их аргументами являются: присутствие в газовой-жидких включениях киновари и сопутствующих ей минералов свободной углекислоты; признаки восстановления киновари до металлической ртути в экспериментах с щелочными растворами в гидротермальных условиях; характер окolorудных изменений вмещающих пород ртутных месторождений, указывающий на кислые растворы; термодинамические данные о неустойчивости HgS и Sb_2S_3 в щелочных средах.

Проведенные нами термодинамические расчеты в более широком плане могут быть привлечены при обсуждении условий отложения и переноса сульфида ртути природными гидротермальными растворами. Изобарно-изотермический потенциал киновари при повышенных температурах (табл. 1) был рассчитан на основании исходных величин, имеющих в справочнике (7); коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости киновари от температуры приняты равными: $a = 10,9$; $c = 3,65 \cdot 10^{-3}$ (8). ΔG для иона Hg^{2+} при 150 и 300° рассчитано по методу, описанному в (9), причем, согласно (10), ΔG_{298} этого иона равно 39,38 ккал, а $S_{298}^0 = -5,4$ э.е. Наконец, необходимые данные для растворенных соединений серы были взяты из работы (11).

Результаты расчетов для температур 150 и 300° в виде уравнений зависимости $\lg P_{\text{O}_2}$ от pH и активностей растворенных форм серы и ртути приведены в табл. 2. По этим уравнениям построены диаграммы в координатах $\lg P_{\text{O}_2}$ — pH (рис. 1).

Из диаграмм следует, что при 300 и 150° сульфид ртути не может быть устойчив при pH выше 10,2 и 10,6 соответственно даже в случае нереально высокой для природных условий валовой активности сульфидной серы в растворе (ΣS), равной 10^{-1} мол/кг. При более реальном значении $\Sigma S = 10^{-3}$ мол/кг максимальная величина pH при 300 и 150° составляет 8,6 и 9,2. Наконец, для первой температуры поле HgS совсем исчезает, если $\Sigma S < 10^{-6}$ мол/кг. Рис. 2 еще более наглядно показывает быстрое уменьшение устойчивости сульфида ртути с температурой.

Таблица 1

Изобарно-изотермические потенциалы образования киновари и иона Hg^{2+} (ккал/моль)

t°, C	HgS	Hg^{2+}
25	-12,4	39,38
150	-11,27	38,51
300	-10,23	38,51

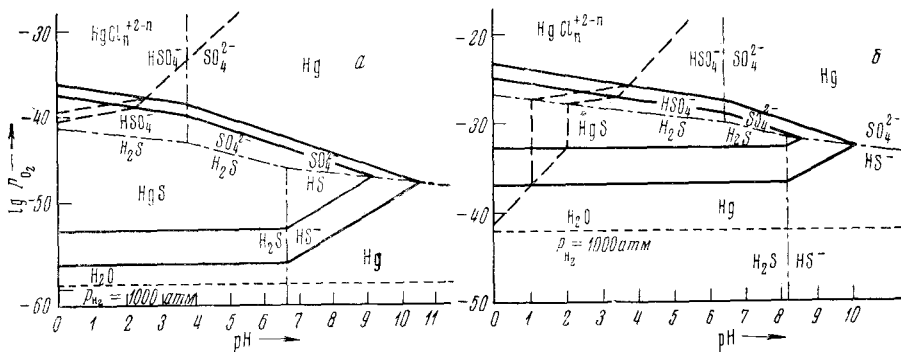


Рис. 1

Рис. 1. Диаграммы условий термодинамической устойчивости сульфида ртути, самородной ртути и хлорокомплексов ртути для 150° (а) и 300° (б) при $\Sigma S = 10^{-1}$ мол. (внешняя, жирная, линия) и при $\Sigma S = 10^{-3}$ мол. (внутренняя, тонкая, линия). Пунктиром показаны условия, где при указанных ΣS в растворе присутствует 10^{-6} мол. ртути

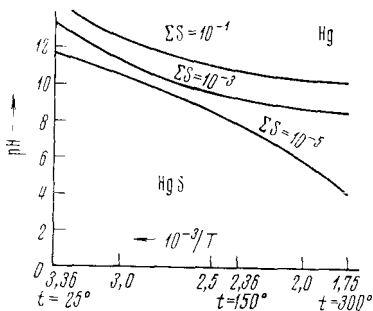


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость максимального pH устойчивости сульфида ртути при изменении температуры

Таким образом, результаты термодинамических расчетов, во-первых, хорошо объясняют устанавливаемые обычно низкие температуры выделения киновари: 200—75° (°), а во-вторых — делают маловероятной ее кристаллизацию из сильнощелочных растворов. В условиях больших температур и резко щелочных растворов даже при высоких активностях сульфидной серы ртуть может выделяться только в самородном состоянии в виде жидких капелек с высокой упругостью пара. Естественно, что в такой минеральной форме она имеет мало шансов сохраняться длительное время.

Дополнительным доказательством низких значений pH ртутьсодержащих рудообразующих растворов представляется нам также известный

Таблица 2

Результаты расчета реакций в системе Hg — S — H₂O

№№ п.п.	Уравнение реакции	t°, C	ΔG реакции, ккал/моль	Зависимость $\lg P_{O_2} = f(pH, S, Hg^{2+})$
1	$2Hg + 2H_2S + O_2 \rightleftharpoons 2HgS + 2H_2O$	150	-114,78	$\lg P_{O_2} = -59,4 - 2 \lg H_2S$
		300	-101,38	$\lg P_{O_2} = -38,7 - 2 \lg H_2S$
2	$2Hg + 2HS^- + 2H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2HgS + 2H_2O$	150	-140,78	$\lg P_{O_2} = -72,4 - \lg HS^- + 2pH$
		300	-144,58	$\lg P_{O_2} = -55,3 - 3 \lg HS^- + 2pH$
3	$2HgS + 3O_2 + 2H_3O^+ \rightleftharpoons 2Hg + 2SO_4^{2-} + 4H^+$	150	-191,22	$\lg P_{O_2} = -32,9 + 0,667 \lg SO_4^{2-} - 1,333 pH$
		300	-144,82	$\lg P_{O_2} = -18,4 + 0,667 \lg SO_4^{2-} - 1,333 pH$
4	$2HgS + 3O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Hg + 2SO_4^{2-} + 4H^+$	150	-206,22	$\lg P_{O_2} = -35,5 + 0,667 \lg HSO_4^- - 0,667 pH$
		300	-178,82	$\lg P_{O_2} = -22,7 + 0,667 \lg HSO_4^- - 0,667 pH$
5	$2Hg + 4H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2Hg^{2+} + 2H_2O$	150	-26,88	$\lg P_{O_2} = -13,85 + 2 \lg Hg^{2+} + 4pH$
		300	-16,70	$\lg P_{O_2} = -6,35 + 2 \lg Hg^{2+} + 4pH$
6	$HgS + 2H^+ \rightleftharpoons Hg^{2+} + H_2S$	150	+43,95	$\lg H_2S = -22,7 - \lg Hg^{2+} - 2pH$
		300	+42,34	$\lg H_2S = -16,16 - \lg Hg^{2+} - 2pH$
7	$HgS + H^+ + 2O_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + HSO_4^-$	150	-116,55	$\lg P_{O_2} = -30,1 + 0,5 \lg HSO_4^- + 0,5 \lg Hg^{2+} + 0,5 pH$
		300	-97,76	$\lg P_{O_2} = -18,6 + 0,5 \lg HSO_4^- + 0,5 \lg Hg^{2+} + 0,5 pH$

на многих месторождениях парагенезис киновари с ферберитом. Недавние исследования показали, что как по термодинамическим (¹², ¹³), так и по экспериментальным (¹⁴) данным ферберит может быть устойчив только в слабокислых растворах.

В случае отказа от представлений о щелочном характере растворов, формирующих ртутное и сопутствующее ему оруденение, неизбежно встает вопрос о способе переноса ртути к месту отложения. Среди имеющихся альтернатив: гидросульфидные комплексы, высокая упругость паров HgS и Hg , активное участие гидроксил- или хлор-иона — представляется интересным остановиться на последней. Даже Х. Барнс и Г. Чаманский (¹⁵), активные сторонники гипотезы о переносе металлов в виде сульфидных и гидросульфидных комплексов, не сочли возможным отказаться от предположения об участии хлоридных комплексов ртути в ее переносе только на основании широко известной, но устаревшей уже отрицательной оценки К. Краускофа (³).

Хорошо известно (¹⁶), что уже при незначительных концентрациях хлор-иона ртутьсодержащий раствор будет представлять собой сумму следующих ее растворимых форм: HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^- и HgCl_4^{2-} , причем при концентрациях Cl^- выше 0,1 М резко преобладает ион HgCl_4^{2-} (¹⁷). Активность «свободного» иона $\text{Hg}^{2+} \cdot \text{aq}$, через который, как можно считать, и происходит осаждение ртути в виде сульфида или самородного металла, будет ничтожна. Исключительно устойчивыми хлорокомплексы Hg (II) остаются и при повышенных температурах. Так, согласно расчетам (¹⁸), для 1 М хлоридного раствора стехиометрические индивидуальные ионные коэффициенты активности иона $\text{Hg}^{2+} \cdot \text{aq}$, показывающие его долю в валовой активности ртути, даже без учета образования комплекса HgCl_4^{2-} составляют $10^{-11,4}$ и $10^{-14,8}$ при температурах 300 и 150° соответственно.

Используя эти коэффициенты и сохранив условие, по которому существование раствора минерала начинается при достижении его компонентами в растворе валовой активности, равной 10^{-6} , при помощи уравнений 5—7 из табл. 2 мы смогли определить области растворения киновари и ртути в одномолярном хлоридном растворе. Оказалось, что если при 150° растворимость в подобной форме возможна только в сильно кислых растворах с высоким окислительным потенциалом, то с повышением температуры область хлоридных ртутных растворов начинает резко увеличиваться (рис. 1 — пунктирные линии). При температурах выше 300° уже при pH 3 в растворах может находиться $\Sigma \text{Hg} < 10^{-6}$ мол/кг.

Дополнительные вычисления были произведены с целью оценить влияние на растворимость минералов ртути комплексного иона HgCl_4^{2-} , не учитывавшегося в предыдущих расчетах. По уравнению из работы (¹⁵), аналогично тому, как это делалось ранее (¹⁶), была рассчитана полная константа образования указанного иона при 300°, оказавшаяся равной 10^{14} . После этого по известной формуле для определения закомплексованности (¹⁷) было найдено, что присутствие в растворе иона HgCl_4^{2-} должно увеличивать закомплексованность ртути в одномолярном хлоридном растворе в $10^{4,3}$ раза. Поскольку парциальные молярные коэффициенты активности Хелгесона по своему смыслу близки к обратным величинам закомплексованности, мы можем полагать, что и указанный коэффициент также должен измениться на близкую величину, только в меньшую сторону. Практически это будет означать расширение области существенной растворимости минералов ртути на $\sim 0,65$ ед. pH в щелочную сторону. Аналогичный расчет для 150° дает расширение области растворимости HgS и Hg на 0,5 ед. pH.

Таким образом, хлорокомплексы Hg (II) можно рассматривать как весьма вероятную форму переноса ртути гидротермальными растворами. Интересно, что снижение температуры должно способствовать осаждению киновари и самородной ртути из подобных растворов.

В заключение отметим, что в качестве возможной формы переноса ртути достаточно кислыми высокотемпературными растворами следует иметь в виду также гидроксильные комплексы Hg(II). Имеющиеся скудные данные показывают, что при отсутствии хлор-иона эти комплексы практически полностью связывают растворенную ртуть уже при pH 3 даже при комнатной температуре. Склонность к гидролизу Sb(III) и As(III) также общеизвестна. Безусловно, с повышением температуры она будет значительно возрастать, как, например, это имеет место для Fe(III) и Au(III) (¹⁹).

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
14 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Dreyer, *Econ. Geol.*, **35**, № 1, 2 (1940). ² А. А. Сауков, *Тр. Инст. геол. наук АН СССР*, в. 78, мин.-геохим. сер., № 17 (1946). ³ K. B. Krauskopf, *Econ. Geol.*, **46**, № 5 (1951). ⁴ А. Л. Павлов, А. А. Оболенский, *ДАН*, **190**, № 6 (1970). ⁵ А. А. Маракушев, Н. И. Безмен, В. И. Сорокин, *Геол. рудн. месторожд.*, № 2 (1971). ⁶ Б. О. Манучарянц, В. Б. Наумов, И. Л. Ходаковский, *Геохимия*, №11 (1970). ⁷ R. A. Robie, D. R. Waldbaum, *Geol. Surv. Bull.*, № 1259 (1968). ⁸ Термодинамические константы неорганических веществ. Справочник, М., 1965. ⁹ И. Л. Ходаковский, *Геохимия*, № 1 (1969). ¹⁰ Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, *Растворы, минералы, равновесия*, М., 1968. ¹¹ И. Б. Дьячкова, И. Л. Ходаковский, *Геохимия*, № 11 (1968). ¹² Г. Ф. Иванова, И. Л. Ходаковский, *Геохимия*, № 4 (1969). ¹³ Г. Р. Колонин, Г. П. Широносова, *ДАН*, **193**, № 4 (1970). ¹⁴ Г. Р. Колонин, Г. П. Широносова, В сборн. *Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969)*, Новосибирск, 1969. ¹⁵ Г. Л. Барнс, Г. К. Чаманский, В кн. *Геохимия гидротермальных рудных месторождений*, М., 1970. ¹⁶ L. G. Sillen, A. Martell, *Stability Constants of Metalion Complexes*, **1**, London, 1964. ¹⁷ Г. Р. Колонин, В сборн. *Экспериментальные исследования по минералогии (1969—1970)*, Новосибирск, 1971. ¹⁸ H. C. Helgeson, *Am. J. Sci.*, **267**, № 7 (1969). ¹⁹ Г. Р. Колонин, Т. П. Аксенова, С. К. Ряховская, *Тез. конфер. Термодинамика и структура гидроксокомплексов в растворах*, Л., 1971.