

А. Л. ПАВЛОВ

ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЕНИЯ Eh и pH ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ
ПРИ РУДООБРАЗОВАНИИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 22 IX 1969)

Как следует из (1, 7), эволюция физико-химических параметров гидротермальных систем в значительной мере зависит от режима серы, углерода и кислорода, влияющих на пределы колебаний Eh и pH . Последнее связано как с падением температуры системы, так и с более интенсивным окисляющим действием воды.

Анализ сводной диаграммы Eh — pH , построенной с использованием данных (2, 10) (рис. 1), показывает, что поле устойчивости воды по мере снижения Eh сменяется полем устойчивости сероводородной кислоты и продуктов ее диссоциации, а также полями устойчивости углеводородных и сероуглеродных соединений. В то же время поле устойчивости таких, например, кислородных кислот, как H_2SO_4 , $H_2S_2O_3$ и H_2CO_3 , и продуктов их диссоциации почти нацело перекрывает поле устойчивости воды. Подобная близость нижней границы поля H_2O и верхней границы поля H_2S указывает на то, что вода по отношению к сульфидной сере может являться своеобразным окислителем и даже незначительный рост парциального давления кислорода (P_{O_2}) системы будет способствовать переходу сульфидной серы в сульфатную.

Как известно (1, 7), рост P_{O_2} может быть обусловлен подъемом гидротерм к поверхности, смешиванием гидротерм с вадозными водами, а также за счет взаимодействия гидротерм с кислородными и галогенными соединениями металлов переменной валентности вмещающих толщ и с карбонатными породами, характеризующимися

устойчивостью при определенных значениях P_{O_2} . Однако помимо этого окисляется, что в ходе самопроизвольной эволюции гидротермальной системы по мере снижения температуры изменяется и общая величина Eh , коррелирующаяся с P_{O_2} . Разберем ряд примеров, используя методику термодинамических расчетов, детально изложенную в (2, 10). Необходимые для этого термодинамические константы были заимствованы из (2, 2, 6, 10).

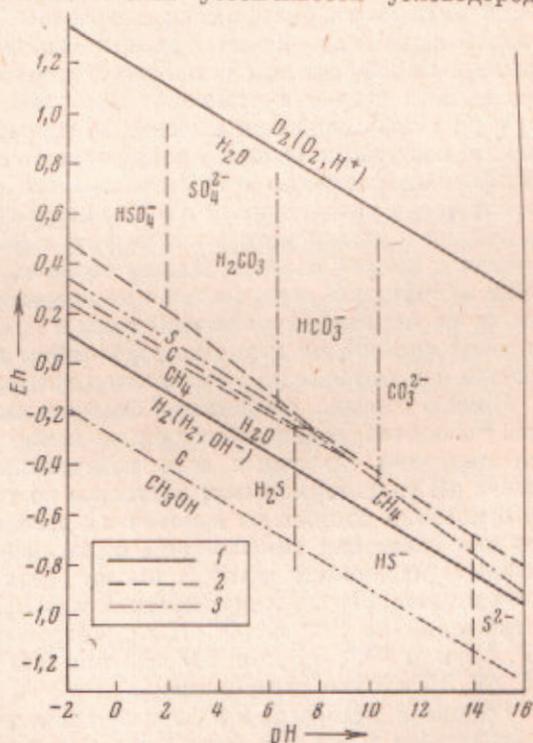


Рис. 1. Диаграмма Eh — pH полей устойчивости воды и некоторых соединений серы и углерода при 25° и 1 атм. общего давления. Границы полей устойчивости: 1 — вода, 2 — соединения серы, 3 — соединения углерода

Для расчета констант равновесия реакций при повышенных температурах использовалось уравнение Вант-Гоффа⁽²⁾. Для удобства сопоставления окислительно-восстановительных потенциалов равновесных реакций рассматривались величины P_{O_2} этих реакций для различных температур.

В ходе исследования выяснилось, что с ростом температуры величина P_{O_2} перехода сульфидной серы в сульфатную заметно возрастает. Величины логарифмов P_{O_2} , характеризующих границу перехода S^{2-} в SO_4^{2-} для определенных интервалов рН при равных (a) и разных (a') активностях ($\Sigma a_{S^{2-}} = 10^{-1}$; $\Sigma a_{SO_4^{2-}} = 10^{-6}$) сульфидных и сульфатных компонентов приведены в табл. 1.

В свою очередь, и на величину P_{O_2} нижней границы устойчивости воды будет влиять изменение температуры. Так, при условии, что величина P_{H_2} нижней границы устойчивости воды близка к 1 атм., значения $\lg P_{O_2}$ для реакции $2H_2O = 2H_2 + O_2$ будут: $-83,4$ при 25° , $-62,6$ при 100° , $-39,4$ при 250° , $-28,4$ при 350° .

Сопоставление полученных величин с табл. 1 показывает, что P_{O_2} нижней границы устойчивости воды и P_{O_2} перехода сульфидной серы в сульфатную резко сближены для температур 350 , 250 и 100° даже при условии, что активности сульфидных и сульфатных ионов близки. При более низких значениях активности сульфатных ионов (10^{-6}) и при более высокой активности сульфидных ионов (10^{-1}) величина P_{O_2} перехода сульфидной серы в сульфатную заметно снижается и не превышает величины P_{O_2} нижней границы устойчивости воды. А это значит, что в сульфидных водных системах возможно самопроизвольное окисление сульфидной серы до сульфатной при высоких температурах. Анализ цифровых данных, приведенных выше, также показывает, что в щелочной области сульфидные растворы при повышенных температурах должны подвергаться более интенсивному окислению водой с частичным разложением последней с появлением в системе сульфат-ионов и водородных ионов, нежели в кислой области. Таким образом, при высокой активности в системе сульфидной серы высокая температура весьма благоприятно сказывается на переходе сульфидной серы в сульфатную даже без обогащения системы кислородом извне под действием воды, которая является своеобразным окислителем по отношению к сульфидным системам.

В свою очередь, обогащение системы анионами сильной кислоты (серной, тиосерной, сернистой и др.) не может не привести к росту кислотности первично щелочных или нейтральных гидротерм. Действительно, расчет рН гидротермальных растворов по уравнениям, приведенным в (2), на основании данных по константам диссоциации кислот⁽³⁾ показывает, что при снижении температуры резко возрастает кислотность растворов, содержащих анионы сильных кислот (для расчетов была использована лишь вторая константа диссоциации H_2SO_4), а именно, для активности кислотного аниона 10^{-6} мол/л рН гидротермальных растворов будет: $4,0$ при 25° , $4,5$ при 100° , $5,7$ при 250° , $6,3$ при 300° ; для активности 10^{-4} мол/л: $1,5$, $2,0$, $3,3$ и $3,8$ соответственно.

Однако с температурой изменяется и величина рН, характеризующая нейтральную точку для воды (pH_n): из данных, рассчитанных по уравнению из (2) pH_n $7,0$ при 25° , $6,13$ при 100° , $5,7$ при 250° и $5,86$ при 300° .

Сопоставление этих данных с предыдущими показывает, что даже при низких активностях сульфат-иона снижение температуры системы ниже 250° способствует тому, что растворы будут характеризоваться кислой реакцией. Рост активности сульфат-ионов приводит к возрастанию кислотности и при более высоких температурах.

В сульфидных же системах, обогащенных ионами HS^- и S^{2-} (10^{-1}) при низкой активности недиссоциированной кислоты H_2S (10^{-6}) растворы, как показывают расчеты (данные по pK взяты из (3)), в интервале температур $25-300^\circ$ характеризуются такими величинами рН, которые колеб-

Таблица 1

Реакция	Актив- ность	Температура			
		25°	100°	250°	350°
$S^{2-} + 2O_2 = SO_4^{2-}$	a	-73,3	-61,3	-37,0	-27,9
	a'	-75,8	-63,8	-39,5	-30,4
$HS^- + 2O_2 = SO_4^{2-} + H^+$	a	-73,3+/-69,8	-56,1+/-53,6	-37,9+/-36,1	-29,9+/-28,2
	a'	-75,8+/-72,3	-58,6+/-56,1	-40,4+/-38,6	-32,5+/-30,7
$HS^- + 2O_2 = HSO_4^-$	a	-67,2	-51,7	-34,2	-25,9
	a'	-69,7	-54,2	-36,7	-28,4
$H_2S + 2O_2 = SO_4^{2-} + 2H^+$	a	-69,6+/-62,6	-53,6+/-47,0	-36,9+/-29,3	-29,5+/-21,0
	a'	-72,1+/-65,1	-56,1+/-49,5	-39,4+/-31,8	-32,0+/-23,0

лются в пределах 11,4—12,4. Поэтому наличие в гидротермальных системах ионов HS^- и S^{2-} указывает на заметную щелочность растворов.

Вполне очевидно, что подобная самопроизвольная эволюция сульфидной гидротермальной системы не может не сказаться на процессах рудотложения и околорудного метасоматоза. Действительно, обзор литературы (1, 2, 5, 7) и результаты исследований показывают, что существует обширный класс сульфидных, тиосульфидных и гидросульфидных комплексных соединений, устойчивых в щелочных и отчасти в нейтральных растворах с отрицательными значениями Eh . К таким соединениям относятся AuS^- , AgS^- , CuS^- , BiS_3^{2-} , SbS_3^{2-} , SbS_3^{2-} , $Sb_2S_2^{2-}$, $Sb_2S_4^{2-}$, MoS_4^{2-} , WS_4^{2-} , CdS_2^{2-} , ZnS_3^{2-} , HgS_2^{2-} , CuS_2^{2-} , AsS_2^- , SnS_3^{2-} , $HCdS_2^-$, $HZnS_2^-$, $HPbS_2^-$, $HHgS_2^-$, $HCuS_2^-$, $HAsS_2$, $HAgS$, HSb_2S_4 и ряд соединений других металлов с серой. Помимо этого в щелочных растворах легко транспортируется и множество комплексных кислородных соединений, например SiO_3^{2-} , $HSiO_3^-$, WO_4^{2-} и др. Распад же этих комплексов, как показали ранние исследования (7), с образованием сульфидов, самородных металлов, кварца и ряда околорудных метасоматитов возможен преимущественно в результате роста кислотности в зонах минералообразования. А так как подобный рост кислотности первично щелочных гидротерм может происходить в результате самопроизвольно протекающих окислительно-восстановительных реакций в системе сульфидная сера — вода, то механизм эволюции флюидных сульфидных систем при формировании околорудных пород и сульфидно-сульфатных руд получает удовлетворительное толкование.

Помимо вышеупомянутых соотношений между полями устойчивости воды, H_2SO_4 и H_2S и продуктов их диссоциации, сходные соотношения наблюдаются и при анализе диаграммы $Eh - pH$ (рис. 1) для воды и углерода. Здесь, как и в рассмотренном выше случае, поле устойчивости угольной кислоты и продуктов ее диссоциации (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) располагается преимущественно в поле устойчивости воды, тогда как поля устойчивости различных углеводородов, сероуглерода и других соединений углерода (карбида и др.) располагаются в основном ниже поля устойчивости воды, совпадая в общем виде с полем устойчивости сероводородной кислоты и продуктов ее диссоциации. В связи с этим, с одной стороны, соединения углерода, устойчивые в восстановительной обстановке, в зависимости от температуры и давления могут также подвергаться окислению водой с появлением в системе CO_2 , растворение которого в воде будет способствовать росту кислотности. С другой стороны, толщи карбонатных пород могут служить природными окислителями для сульфидных гидротермальных систем, способствуя появлению серной и тиосульфидной кислот.

В табл. 2 приведены результаты расчетов $Ig P_{O_2}$ некоторых равновесных реакций окисления углеродных соединений до CO_2 при условии, что парциальное давление или активность исходных углеродных соединений и P_{H_2} достаточно велика (1 атм., 1 мол/л), тогда как активность CO_2 , а также H_2SO_4 и $H_2S_2O_3$ по мере протекания реакции может возрастать с 10^{-6} до 10^{-1} мол/л.

Таблица 2

Реакция	Актив- ность CO ₂ , H ₂ CO ₃	Температура				
		25°	100°	250°	300°	350°
C + O ₂ = CO ₂ (раствор)	10 ⁻⁶	-73,7	-58,9	-42,1	-39,1	-34,2
CH ₄ + 2O ₂ = CO ₂ + 2H ₂ O	10 ⁻¹	-68,7	-53,9	-37,1	-34,1	-29,2
2CS ₂ + O ₂ + 6H ₂ O = H ₂ CO ₃ + + 4H ₂ SO ₄	10 ⁻⁶	-73,9	-57,9	-39,1		-30,4
CS ₂ + O ₂ + 4H ₂ O = H ₂ CO ₃ + + H ₂ S ₂ O ₃ + 2H ₂	10 ⁻¹	-71,4	-55,4	-36,6		-27,9
2CS ₂ + O ₂ + 6H ₂ O = H ₂ CO ₃ + + 4H ₂ SO ₄	10 ⁻⁶	-69,6	-52,6	-34,6		-26,2
CS ₂ + O ₂ + 4H ₂ O = H ₂ CO ₃ + + H ₂ S ₂ O ₃ + 2H ₂	10 ⁻⁶	-61,6	-50,3	-37,5		-31,5
CH ₃ OH + 1,5O ₂ = CO ₂ + 2H ₂ O	10 ⁻⁶	-83,8	-66,1	-46,1		-36,7
CH ₄ + 1,5O ₂ = CO + 2H ₂ O	10 ⁻¹	-80,4	-62,8	-42,8		-33,4
CO + 0,5O ₂ = CO ₂	10 ⁻⁶	-70,0	-54,9	-38,5		-30,7
	10 ⁻⁶	-106,0	-86,4	-61,8		-52,0

Из приведенных данных видно, что при определенной активности возникающих в системе продуктов окисления соединений углерода, углерода и серы вода в определенном температурном интервале также играет роль окислителя. И в этом общем случае окисление сульфидной серы и соединений углерода будет способствовать росту кислотности гидротерм вследствие появления в системе уголекислоты, серной, тиосерной и др. сероокислородных кислот. Вместе с тем, если сульфидные гидротермы попадают в зоны обводненных карбонатных пород, то за счет окислительных свойств воды и карбонатов окисление сульфидной серы будет также приводить к появлению анионов серной и тиосерной кислот, тогда как восстановление карбонатов будет способствовать появлению в системе углеводородов и свободного углерода. Действительно, в ряде сульфидных месторождений, локализованных в известняках, отмечается присутствие углеродистых соединений (например, антраколита) в пределах контуров рудных полей.

Помимо упомянутых выше факторов, влияющих на окисление сульфидной серы до сульфатной при метасоматозе, роль окислителей могут играть и различные кислородные и галоидные соединения металлов вмещающих толщ (например, Fe₂O₃, Mn₂O₃, Cr₂O₃ и др.), которые и определяют относительно высокие окислительные свойства системы по отношению к сульфидным гидротермам. Вполне очевидно, что к этим же системам следует отнести существенно галоидные гидротермы и вадозные воды, обогащенные кислородом воздуха.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
15 IX 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, В кн. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, М., 1955. ² Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст, Растворы, минералы, равновесия, М., 1968. ³ И. Б. Дьячкова, И. Л. Хадаковский, Геохимия, № 11 (1968). ⁴ О. И. Мартынова, В сборн. Водоподготовка, водный режим и хим. контроль на паросиловых установках, в. 1, М.—Л., 1964. ⁵ А. Л. Павлов, В сборн. Эндеогенные рудные месторождения, Пробл. № 7, «Наука», 1968. ⁶ Б. Н. Рыженко, Геохимия, № 2 (1963). ⁷ В. И. Смирнов, Геология полезных ископаемых, М., 1969. ⁸ У. Файф, Ф. Тернер, Дж. Ферхуген, Метаморфические реакции и метаморфические фации, ИЛ, 1962. ⁹ Г. Шарло, Методы аналитической химии, М.—Л., 1965. ¹⁰ M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Paris, 1963.