

Р. А. ПЕКРАСОВА

ОЦЕНКА РАСТВОРИМОСТЕЙ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 7 II 1975)

Одной из главных проблем теории рудообразования является изучение состава и свойств гидротермальных растворов. Однако экспериментальные работы в этом направлении лимитируются тем обстоятельством, что при 300–500°С и давлениях порядка 1000 атм., т. е. в условиях наиболее интересных для рудообразования, обычные физико-химические методы исследования растворов (электропроводность, спектроскопия, метод меченых атомов и др.) технически чрезвычайно сложны (^{1–3}). Известные методы определения растворимостей по потере веса (^{5, 6}) или путем отбора проб (^{7, 8}) содержат неопределенности, с трудом поддающиеся оценке и связанные с кинетикой изменений, происходящих в момент выведения системы из условий опыта (закалка или пробоотбор). В связи с этим важное значение имеют косвенные подходы к изучению состояния гидротермальных растворов.

Нами предлагается графический метод оценки концентраций компонентов в растворах, равновесных с твердыми фазами различного состава, по диаграммам типа состав системы — состав твердых фаз. Метод построения диаграмм изложен в работах (^{9, 10}). Способ снятия концентраций компонентов в растворах непосредственно с диаграмм можно проиллюстрировать, используя изученное нами сечение в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $t=300^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}}=1000$ атм. и отношения массы воды ($m_{\text{H}_2\text{O}}=7950$ мг) к сумме масс остальных компонентов ($m_k=100$ мг), равное 79,5 (рис. 1). Расчет основан на двух экспериментально установленных фактах: 1) концентрации La_2O_3 в растворах исчезающе малы при любых отраженных на диаграмме условиях, т. е. La_2O_3 целиком входит только в твердую фазу; 2) концентрация B_2O_3 в равновесных растворах ниже насыщенных концентраций этого компонента при нормальной температуре и при остывании не происходит сброса этого компонента из раствора (⁹). Последнее позволяет анализировать B_2O_3 в конденсированном растворе после опыта и сравнивать измеренные концентрации с расчетными.

Расчет производится по разности между заданным количеством (массой) вещества в системе ($m_{\text{общ}}$) и связанным в твердую фазу (m_k) при реакции с La_2O_3 . Информация, нанесенная на диаграмму, отражает состав равновесных твердых фаз при изменении состава системы. В пределах однородных полей устойчивости расчеты в любых точках диаграммы аналогичны, но меняются для каждого поля устойчивости. Фазовые границы на диаграмме, таким образом, являются границами действия тех или иных формул.

Введем обозначения величин, участвующих в расчете.

N_L , N_s , N_B — мол. % соответственно La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3 , являющиеся координатами диаграммы. Из них только две величины являются независимыми переменными ввиду соотношения:

$$N_L + N_s + N_B = 100, \quad (1)$$

M_L , M_S , M_B — молекулярные веса La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3 . m_L , m_S , m_B — массы La_2O_3 , SiO_2 и B_2O_3 , связанные постоянством суммы при ее постоянном отношении к массе H_2O :

$$m_L + m_S + m_B = m_k (\text{const}), \quad (2)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}/m_k = \kappa (\text{const}). \quad (3)$$

Массы компонентов ($m_{\text{общ}}$), заданные в произвольной точке диаграммы, определяются через ее координаты (4) с учетом (2):

$$\begin{aligned} m_L &= (M_L \cdot N_L) / \Sigma_k \cdot m_k, \\ m_S &= (M_S \cdot N_S) / \Sigma_k \cdot m_k, \end{aligned} \quad (4)$$

$$m_B = (M_B \cdot N_B) / \Sigma_k \cdot m_k,$$

где

$$\Sigma_k = M_L \cdot N_L + M_S \cdot N_S + M_B \cdot N_B. \quad (5)$$

Количество SiO_2 или B_2O_3 , связанное с La_2O_3 в твердой фазе, удобно определять через весовые коэффициенты, представляющие собой грамм-молекулярные отношения окислов в соединениях. Так, для силиката $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ весовой коэффициент кремнезема по окиси лантана соответствует:

$$K_L^S = 2M_S/M_L, \quad (6)$$

что характеризует также соотношение этих окислов и в стилуэллите $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

Количество компонента, перешедшее в раствор, определяем по разности масс: $m_{\text{р-р}} = m_{\text{общ}} - m_{\text{тв}}$.

Для SiO_2 $m_{\text{тв}}$ определяется одинаково для поля силиката-2 (f') и стилуэллита (e) через массу La_2O_3 , для которого $m_{\text{тв}} = m_{\text{общ}} = m_L$:

$$m_S^{p=p} = m_S - m_L \cdot k_L^S. \quad (7)$$

Выполнив подстановки в соответствии с (4) и (6), получаем

$$m_S^{p=p} = \frac{M_S \cdot m_k}{\Sigma_k} \cdot (N_S - 2N_L), \quad (8)$$

откуда легко получить выражение равновесной концентрации SiO_2 , отнесенной к единице объема конденсированной H_2O с плотностью 1, если этот объем найти из (3):

$$C_S(f', e) = \frac{M_S \cdot 1000}{\kappa} \frac{(N_S - 2N_L)}{\Sigma_k} \text{ (мг/мл)}. \quad (9)$$

Как видим, в выражение (9) помимо молекулярных весов компонентов входят только координаты точек на диаграмме и величина κ , характеризующая относительное количество воды в системе. Размерность концентрации обратна размерности κ . Вид формулы (9) показывает, что при $N_S = 2N_L$ концентрация равна нулю, что мы и наблюдаем в действитель-

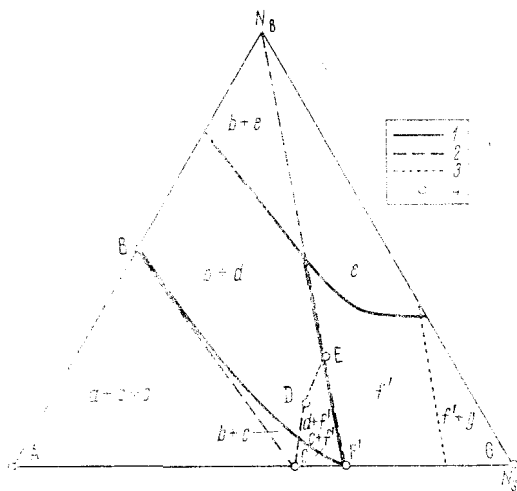


Рис. 1. Диаграмма фазовых соотношений в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 300° и 1000 атм. Составы твердых фаз: А — $\text{La}(\text{OH})_3$; В — LaBO_3 ; С — $7\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$; D — $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 0,8\text{B}_2\text{O}_3$; E — LaBSiO_5 (стиллуэллит); F — $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; G — SiO_2 I — границы устойчивости фаз; 2, 3 — границы избыточных фаз; 4 — стехиометрические составы фаз

ности (⁹, ¹⁰) — это соответствует границе появления двухфазных (по твердой фазе) полей при $2N_L=N_S$. Расчет концентрации B_2O_3 в растворах для поля силиката-2 очень прост, поскольку все заданное m_B переходит в раствор; для поля борат+стилуэллит ($b+e$) (из-за равенства весовых коэффициентов борного ангидрида по окиси лантана в стилуэллите и борате) концентрация B_2O_3 в равновесном растворе описывается иной формулой. Выражение аналогично (9), эти концентрации равны:

$$C_B(f') = \frac{M_B \cdot 1000}{\kappa} \frac{N_B}{\Sigma_k} \text{ (мг/мл)}, \tag{10}$$

$$C_B(e, b+e) = \frac{M_B \cdot 1000}{\kappa} \frac{N_B - N_L}{\Sigma_k} \text{ (мг/мл)}. \tag{11}$$

Чтобы избежать использования трех переменных, входящих в Σ_k согласно (5), можно закрепить отношение двух из них, например:

$$k_L = N_S/N_L. \tag{12}$$

Тогда все переменные N_L , N_S и N_B можно выразить через одну из них, в частности, через N_B , используя (12) и (1). Уравнения (9) — (11) примут следующий вид:

$$C_S(f', e) = \frac{M_S \cdot 1000}{\kappa} \frac{(100 - N_B) (k_L - 2) \text{ (мг/мл)}}{100 (k_L M_S + M_L) + N_B [k_L (M_B - M_S) + (M_B - M_L)]}; \tag{13}$$

$$C_B(f') = \frac{M_B \cdot 1000}{\kappa} \frac{N_B (k_L + 1)}{100 (k_L M_S + M_L) + N_B [k_L (M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мг/мл}; \tag{14}$$

$$C_B(e, b+e) = \frac{M_B \cdot 1000}{\kappa} \frac{N_B (k_L + 2) - 100}{100 (k_L M_S + M_L) + N_B [k_L (M_B - M_S) + (M_B - M_L)]} \text{ мг/мл}. \tag{15}$$

В табл. 1 приводится пример расчета концентраций SiO_2 и B_2O_3 в растворах по формулам (13) — (15) и сопоставление результатов с прямыми оп-

Таблица 1

Концентрация B_2O_3 и SiO_2 в растворах, равновесных с твердыми фазами, в системе $La_2O_3-SiO_2-B_2O_3-H_2O$ при $t=300^\circ C$, $P_{общ} = 1000$ атм, $\kappa=79,5$

Поля устойчивости тв. фаз	N _B	K _L = 2,0579			K _L = 2,2866			K _L = 2,5436			K _L = 2,96765		
		расчетные концентра- ции *, мг/мл		измер. конц. B ₂ O ₃ , мг/мл	расчетные концентра- ции, мг/мл		измер. конц. B ₂ O ₃ , мг/мл	расчетные концентра- ции, мг/мл		измер. конц. B ₂ O ₃ , мг/мл	расчетные концентра- ции, мг/мл		измер. конц. B ₂ O ₃ , мг/мл
		SiO ₂	B ₂ O ₃		SiO ₂	B ₂ O ₃		SiO ₂	B ₂ O ₃		SiO ₂	B ₂ O ₃	
		SiO ₂	B ₂ O ₃		SiO ₂	B ₂ O ₃		SiO ₂	B ₂ O ₃		SiO ₂	B ₂ O ₃	
(e)	60	0,0185	9,8181		0,0859	9,9217		0,1522	10,0234		0,2393	10,1651	10,20
	80	0,0336	7,5598		0,1571	7,7165		0,2803	7,8726		0,4545	8,0934	7,80
	70	0,0462	5,6779		0,2172	5,8569		0,3897	6,0373		0,6367	6,2957	
	65	0,0518	4,8499		0,2439	5,0323	5,15	0,4386	5,2170		0,7190	5,4832	5,60
	62	0,0569	4,0856		0,2686	4,2676	4,33	0,4841	4,4528	1,51	0,7963	4,7210	4,60
	55	0,0617	3,3779	3,31	0,2916	3,5565	3,50	0,5266	3,7390		0,8698	4,0048	4,10
(f')	50	0,0661	2,7208		0,3130	2,8936	3,02	0,5664	3,0709	3,10	0,9372	3,3303	3,45
	35	0,0776	2,5561	2,56	0,3694	2,6428		0,6719	2,7326		1,1212	2,8657	2,72
	30	0,0809	2,1225		0,3859	2,1977		0,7030	2,2758	2,14	1,1748	2,3921	2,30
	25	0,0841	1,7151	1,70	0,4015	1,7784	1,74	0,7325	1,8442	1,70	1,2266	1,9426	1,99
	20	0,0871	1,3318		0,4162	1,3826	1,31	0,7604	1,4358	1,30	1,2759	1,5155	1,50
	15	0,0898	0,9703	1,00	0,4301	1,0086	0,99	0,7868	1,0487		1,3228	1,1090	1,10
	10	0,0925	0,6289		0,4433	0,6345	0,55	0,8118	0,6813	0,61	1,3674	0,7219	0,72
	5	0,0950	0,3059		0,4558	0,3187	0,34	0,8357	0,3322		1,4100	0,3526	0,34
	0	0,0974	0,000	Не обн.	0,4676	0,0000	Не обн.	0,8583	0,0000		1,4507	0,0000	Не обн.

* Для расчетов брали молекулярные веса окислов: M_L = 325,8182; M_S = 60,0848; M_B = 69,6202.

ределениями B_2O_3 в растворах после опыта. Анализы растворов выполнены Т. К. Лебедевой объемным методом. Хорошая сходимость расчетных и измеренных концентраций B_2O_3 дает нам основание принимать расчетные значения по концентрациям SiO_2 , экспериментальная проверка которых в настоящее время затруднительна. Более того, расчетные данные значительно точнее, поскольку из них исключен ряд экспериментальных погрешностей: ошибка взвешивания, ошибка анализа и пр. Точность расчета зависит только от точности соблюдения основной предпосылки (нерастворимость La_2O_3) и точности нанесения на диаграмму фазовых границ. Последняя как раз включает в себя перечисленные экспериментальные ошибки и составляет ± 2 мол. %. Однако за пределами этой «зоны ошибок», идущей вдоль фазовых границ, точность расчета ограничивается только степенью округления и составляет в пересчете на концентрацию $\pm 0,0001$ мг/мл.

Предлагаемый способ дает возможность определить состав равновесных растворов в любых системах, содержащих по крайней мере один нерастворимый компонент, в первую очередь, в боратных, силикатных и боросиликатных системах с Ca и Mg, в которых фазовые соотношения изучены достаточно полно (¹¹).

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
21 VIII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Хитаров, В. Н. Рыженко, Е. В. Лебедев, Геохимия, № 1 (1963). ² И. В. Бабашов, Г. В. Бондаренко и др., Приборы и техн. эксп., № 2 (1970). ³ В. В. Иваненко, Л. А. Панфилова, В кн.: Тр. III совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, «Наука», 1970. ⁴ F. C. Krasek, G. W. Morey, H. E. Merwin, Am. J. Sci., v. 35, № 5 (1938). ⁵ G. C. Kennedy, Econ. Geol., v. 45, № 7 (1950). ⁶ С. Д. Маликин, В. Ф. Дернов-Пегарев, Геохимия, № 3 (1974). ⁷ Г. Е. Курильщикова, В. Л. Барсуков, Геохимия, № 1 (1970). ⁸ H. L. Barnes, S. B. Romberger, M. Stemprok, Econ. Geol., v. 62, 6 (1967). ⁹ Р. А. Некрасова, И. Я. Некрасов, В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования, «Наука», 1973. ¹⁰ R. A. Nekrasova, I. Ja. Nekrasov, Proc. of 24 Session of Intern. Geol. Congress, Section 14, Montreal, 1972. ¹¹ И. Я. Некрасов и др., Изучение высокотемпературных боратов, «Наука», 1970.