

**ОРДЕНА ЛЕНИНА АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ**

Препринт ИГФМ-75

А. А. ДРОЗДОВСКАЯ

**РАВНОВЕСИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МИНЕРАЛОВ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Киев — 1975

ОРДЕНА ЛЕНИНА АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

Препринт ИГФМ-75

550.4

А.А. ДРОЗДОВСКАЯ

РАВНОВЕСИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МИНЕРАЛОВ
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

1652

Киев-1975



УДК 550.41

Препринт "Равновесия железорудных минералов в гидротермальных условиях" содержит в себе результаты термодинамического анализа минеральных равновесий в окисных, силикатных и карбонатных железисто-кремнистых породах при взаимодействии их с гидротермальными растворами.

Приведенные в препринте физико-химические данные могут представлять интерес для геологов и геохимиков, изучающих процессы метаморфизма и метасоматоза железистых пород и связанного с этими процессами рудообразования.

Подробное изложение методической части может оказаться полезным для лиц, желающих овладеть методом термодинамического анализа гидротермальных равновесий.

Ответственный редактор

академик АН УССР

Я. Н. Б е л е в ц е в

Ответственный за выпуск

канд. геол.-мин. наук С.И. Рыбалко

ПРЕДИСЛОВИЕ

В теории рудообразования большое место отводится вопросам миграции отдельных элементов и отложения их из гидротермальных растворов. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют во многих случаях представить упрощённые физико-химические модели рудообразующих процессов. Начальным этапом при построении таких моделей обычно является термодинамический анализ минеральных равновесий.

В задачу настоящего исследования входит решение одной из частных проблем гидротермального рудообразования — определение условий равновесия железорудных минералов в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. Полученные физико-химические данные могут быть использованы при рассмотрении низкотемпературного прогрессивного метаморфизма железистых кварцитов (начало фации зелёных сланцев), наложенного (регрессивного) гидротермального метаморфизма, метасоматоза и связанного с этими процессами рудообразования.

Для анализа минеральных равновесий в водных растворах при повышенных температурах использована система термодинамических констант, вычисленных в так называемой "единой водородной шкале". Этот метод был разработан Г.Б. Наумовым и И.Л. Ходаковским (1966) на основе использования допущения о равенстве нулю при любой температуре величины свободной энергии образования водородного иона.

Сущность термодинамического анализа заключается в расчетном определении общего энергетического эффекта всех реакций, реализуемых в данной физико-химической системе при заданной температуре. Методика расчетов аналогична определению энергетических эффектов реакций при стандартной температуре (Гаррелс, Крайст, 1968). Отличием является использование в расчетах величин свободных энергий образования соединений при повышенных температурах — ΔG_m^0 .

Следует отметить, что в расчётах гидротермальных равновесий определённые трудности вызывает изменение при повышенных температурах

турах многих свойств воды — плотности, вязкости, диэлектрической проницаемости, константы ионизации и т.п. Соответственно меняется и характер взаимодействия воды с твердыми фазами. Все эти изменения при анализе минеральных равновесий в гидротермальных условиях следует учитывать. Особое внимание при этом следует уделять изменению растворимости твердых фаз в гидротермальных растворах.

Степень достоверности оценки изменения растворимости соединений с повышением или понижением температуры гидротермальных вод может определить обоснованность той или иной гипотезы в теории рудообразования. Так, до недавнего времени на основании допущения о равенстве нулю изменения теплоемкости химических реакций ($\Delta C_p = 0$) в геологии господствовала гипотеза о значительном увеличении растворимости большинства минералов при повышении температуры водных растворов. В итоге одной из главных причин отложения минералов из гидротермальных вод считалось понижение их температуры. Однако, широкое развитие экспериментальных исследований при высоких температурах позволило выявить более сложный характер изменения растворимости минералов, в частности во многих случаях установлены экстремумы растворимости.

Поэтому в настоящей работе вычислению исходных термодинамических констант предшествовало тщательное сопоставление и согласование практически всех опубликованных экспериментальных данных по устойчивости соединений железа в водных растворах при повышенных температурах. К сожалению в настоящее время известно весьма ограниченное количество экспериментальных определений устойчивости соединений железа в водных растворах с повышенной температурой. Число публикаций по минеральным равновесиям в системах с железом в гидротермальных условиях также невелико (Павлов, 1967; Калинин, Кашик, 1968; Барнс, Чаманский, 1970; Шербань, Широких, 1971; Колонин, Птицын, 1974), и результаты таких определений, базирующихся на различных исходных данных и различных методических предположениях, часто не согласуются между собой.

Нами выполнен анализ минеральных равновесий в гидротермальных условиях для идеализированных систем $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, по ассоциациям устойчивых соединений железа отвечающих железисто-кремнистым породам преимущественно окисного, карбонатного и силикатного состава. В заключение произведено также определение минеральных равновесий в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, по ассоциации устойчивых соединений железа отвечающей железисто-кремнистым породам сложного окисно-карбонатно-

силикатного состава.

В процессе определения равновесий железорудных минералов в гидротермальных условиях по сравнению с существующей методикой были произведены некоторые изменения, в частности разработана упрощенная методика определения карбонатных равновесий, а также предложена и обоснована замена общепринятой характеристики кислотно-щелочного режима водных растворов - pH величиной показателя кислотности pR, определяемого соотношением активностей ионов водорода и гидроксила.

МЕТОДИКА РАСЧЁТА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ

Используемая методика термодинамического анализа основана на определении энергетического эффекта реакций, протекающих в данной физико-химической системе. Практически такое определение сводится к расчёту величин свободной энергии и констант равновесия реакций в заданных условиях по уравнению:

$$\Delta G_T \text{ реакции} = \Delta G_T^0 \text{ продуктов реакции} - \Delta G_T^0 \text{ реагирующих веществ} \quad (I)$$

а также к графическому выражению полученных данных на соответствующих диаграммах.

Расчет термодинамических констант соединений железа
при повышенных температурах

В большинстве имеющихся справочников приводятся величины свободных энергий образования соединений из простых веществ для стандартных условий $-\Delta G_{298}^0$. Поэтому для проведения анализа гидротермальных равновесий железорудных минералов необходимо было рассчитать величины свободных энергий образования соединений железа для температур, в которых существуют гидротермальные растворы, $-\Delta G_T^0$.

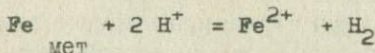
Для твердых соединений железа величины ΔG_T^0 рассчитаны Ю.П. Мельником (1972). Для растворенных соединений железа, а также для растворенных форм уголекислоты и жидкой воды определение величин ΔG_T^0 производили по рациональной методике расчёта термодинамических констант (Мельник, 1972).

Исходными данными при определении величин ΔG_T^0 ионов железа послужили согласованные термодинамические константы для стандартных условий, рассчитанные нами ранее (Мельник, 1972). К сожалению в связи с отсутствием данных по устойчивости гидроксокомплексов желе-

за при повышенных температурах такое определение оказалось возможным произвести только для двух простых ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Исходные данные для расчёта ΔG_T^0 жидкой воды и растворённых форм углекислоты, а также величины a , b и c (постоянные уравнения температурной зависимости теплоёмкости) для всех использованных в расчётах соединений заимствованы из справочника Г.Б.Наумова, Б.Н. Рыженко и И.Л.Ходаковского (1971).

Порядок расчёта величин свободных энергий образования при повышенных температурах проиллюстрирован на примере определения ΔG_T^0 иона Fe^{2+} .

По реакции образования иона Fe^{2+} из металлического железа



величина $\Delta G_{\text{Fe}^{2+}, T}^0$ определяется из уравнения, связывающего изменение свободной энергии с энтальпией образования ΔH_T^0 и изменением энтропии ΔS_T^0 :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad (2)$$

В практических расчетах это уравнение целесообразно использовать в несколько преобразованном виде:

$$\Delta G_{\text{Fe}^{2+}, T}^0 = \Delta H_{298}^0 + [(H_T - H_{298})_c - \sum (H_T - H_{298})_a] - T(S_{T,c}^0 - S_{T,a}^0) \quad (3)$$

где ΔH_{298}^0 - стандартная энтальпия образования соединения (с), в данном примере - иона Fe^{2+} .

$H_T - H_{298}$ - приращение энтальпии при нагревании соединения (с) и элементов (простых веществ), из которых оно образуется (э) от 298 до $T^0\text{K}$.

S_T^0 - энтропия соединения и элементов при $T^0\text{K}$.

Приращение энтальпии и энтропия участвующих в реакции элементов и соединения рассчитываются из уравнений:

$$H_T - H_{298} = a(T-298) + b\left(\frac{T^2 - 298^2}{2}\right) - c \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + a \cdot 2,303 \frac{T}{298} + b \frac{T-298}{1000} - c \cdot 50000 \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2}\right) \quad (5)$$

где S_{298}^0 - стандартная энтропия соединения или простого вещества
 a, b, c - постоянные, характерные для данного вещества, определяются экспериментально, входят в уравнение температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении

$$C_p^0 = a + bT - cT^{-2}$$

(6)

Для растворенных соединений можно пользоваться линейным уравнением $C_p^0 = bT$, позволяющим производить расчёты с точностью, вполне приемлемой для геологических построений (Наумов и др., 1971).

Практически для расчётов предварительно составляется таблица исходных термодинамических констант для соединения и простых веществ (табл. I).

Т а б л и ц а I

Исходные термодинамические константы для расчёта
(Наумов и др., 1971, Мельник, 1972)

вещество константа	элементы			соединение
	Fe мет	H ₂	H ⁺	Fe ²⁺
ΔH_{298}^0 ккал/моль	0,00	0,00	0,00	-22,13
S_{298}^0 кал/моль.град.	6,49	31,21	0,00	-26,70
a	3,04	6,52	-	-
b	7,58	0,78	-	26,40
c	0,60	-0,12	-	-

Используя табулированные значения температурных множителей (Мельник, 1972, стр. 10) по уравнениям (4) и (5) рассчитываем значения $H_T - H_{298}$ и S_T^0 для соединений и всех простых веществ. Подставляя эти значения в уравнение (3), определяем величину свободной энергии образования иона Fe^{2+} для заданной температуры.

Например, для 500°K определение величины $\Delta G_{Fe^{2+}, 500}^0$ произведено путём следующих вычислений. Вначале для $Fe_{мет}$, H_2 и Fe^{2+} рассчитываются величины приращения энтальпий при нагревании от 298 до 500°K и величины энтропий при 500°K.

Для $Fe_{мет}$:

$$H_{500} - H_{298} = 3,04 \cdot 202 + 7,58 \cdot 80,6 - 0,60 \cdot 136 = 1143,4 \text{ ккал/моль}$$

$$S_{500}^0 = 6,49 + 3,04 \cdot 0,52 + 7,58 \cdot 0,2 - 0,60 \cdot 0,36 = 9,4 \text{ кал/моль.град.}$$

Для H_2 :

$$H_{500} - H_{298} = 6,52 \cdot 202 + 0,78 \cdot 80,6 + 0,12 \cdot 136 = 1396 \text{ ккал/моль}$$

$$S_{500}^0 = 31,21 + 6,52 \cdot 0,52 + 0,78 \cdot 0,2 + 0,12 \cdot 0,36 = 34,8 \text{ кал/моль.град.}$$

Для Fe^{2+} :

$$H_{500} - H_{298} = 26,40 \cdot 80,6 = 2127,8 \text{ ккал/моль}$$

$$S_{500}^0 = -26,70 + 26,40 \cdot 0,2 = -21,42 \text{ кал/моль.град.}$$

Все полученные данные подставляем в уравнение (3):

$$\Delta G_{500}^{\circ} = -22130 + [2127,8 - (1143,4 - 1396)] - 500[-21,42 - (9,4 - 34,8)] =$$

$$= -21689,6 \text{ ккал/моль} = -21,69 \text{ ккал/моль}$$

Таким образом, рассчитанная величина свободной энергии образования иона Fe^{2+} при 500°K составляет $-21,69 \text{ ккал/моль}$. Аналогичным путём рассчитаны все термодинамические константы, необходимые для определения соотношений между соединениями железа в заданной системе. Результаты произведенных вычислений сведены в табл. II.

Т а б л и ц а II

Величины свободных энергий образования растворённых, твердых и газообразных соединений в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при температурах $298-600^{\circ}\text{K}$.

соединение	состояние	ΔG° ккал/моль при $T^{\circ}\text{K}$			
		298	400	500	600
Fe^{2+}	р-р	-21,54	-21,51	-21,69	-22,31
Fe^{3+}	р-р	-3,76	-1,08	+1,22	+3,25
Fe	ТВ	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha\text{-FeOOH}$	ТВ	-117,04	-111,29	-	-
Fe_2O_3	ТВ	-176,76	-170,16	-163,85	-157,68
Fe_3O_4	ТВ	-241,58	-233,42	-226,08	-218,10
FeCO_3	ТВ	-162,40	-156,50	-150,78	-145,13
$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	ТВ	-1069,90	-1041,60	-1013,90	-
$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	ТВ	-2141,00	-2088,60	-2037,20	-1985,80
SiO_2	ТВ	-204,76	-201,31	-195,95	-191,62
CO_2	газ	-94,24	-94,32	-94,39	-94,46
$\text{H}_2\text{CO}_3^{\circ}$	р-р	-148,94	-143,30	-138,90	-135,76
HCO_3^-	р-р	-140,26	-131,24	-121,54	-111,11
CO_3^{2-}	р-р	-126,17	-112,65	-96,82	-77,96
H_2	газ	0,00	0,00	0,00	0,00
H_2O	р-р	-56,69	-52,79	-49,10	-45,56
H^+	р-р	0,00	0,00	0,00	0,00
O_2	газ	0,00	0,00	0,00	0,00
C (графит)	ТВ	0,00	0,00	0,00	0,00

Термодинамические константы, сведенные в таблице II, рассчитаны для водных растворов с температурой 298, 400, 500 и 600°К. При необходимости определения соотношений между железорудными минералами при других температурах следует вначале рассчитать по вышеописанной методике величины свободных энергий образования всех соединений для каждой заданной температуры.

Расчёт гидротермальных равновесий железорудных минералов

Соотношения между железорудными минералами в водных растворах с повышенной температурой определяются из соответствующих реакций путём анализа зависимостей между переменными составляющими каждой реакции в условиях равновесия. Эти переменные составляющие обычно представляют собой такие физико-химические параметры гидротермальных равновесий, как активность реагирующих веществ, окислительно-восстановительный потенциал, а также кислотность и карбонатность водных растворов.

Количественные значения всех этих параметров могут быть определены из уравнений констант равновесия или стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реакций, протекающих в конкретных гидротермальных условиях:

$$\lg K_{P,T} = - \frac{\Delta G_T}{2,303 RT} \quad (7)$$

$$E_T^O = \frac{\Delta G_T}{n \cdot F}$$

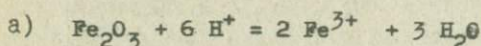
где ΔG_T - величина свободной энергии реакции при T°К

R - универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал/моль.гр.

n - число участвующих в реакции электронов

F - число Фарадея, равное 23061 кал/г-эв.

В качестве примера составления уравнений зависимости между отдельными переменными ниже приведен анализ реакции растворения гематита с образованием иона Fe^{3+} (что предположительно соответствует окислительным условиям) и с образованием иона Fe^{2+} (аналогично - восстановительным условиям).



Из выражения константы равновесия этой реакции

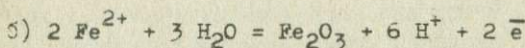
$$K_{O,T} = \frac{a_{Fe^{3+},T}^2}{a_{H^+,T}^6}$$

можно определить активность окисленных форм растворённого железа и кислотность гидротермальных вод в условиях равновесия с гематитом по уравнениям:

$$\lg a_{\text{Fe}^{3+},T} = 0,5 \lg K_{p,T} - 3 \text{pH}_T \quad (10)$$

$$\text{pH}_T = 0,17 \lg K_{p,T} - 0,33 \lg a_{\text{Fe}^{3+},T} \quad (11)$$

Для реакции растворения гематита в восстановительных условиях



из выражений окислительно-восстановительного потенциала

$$E_{h,T} = E_{h,T}^0 + \frac{2,303 RT}{nF} \frac{a_{\text{H}^+,T}}{a_{\text{Fe}^{2+},T}^2} \quad (12)$$

можно определить кислотность, окислительно-восстановительный потенциал и активность восстановленных форм растворённого железа по уравнениям:

$$\lg a_{\text{Fe}^{2+},T} = \frac{E_{h,T}^0 - E_{h,T}}{1,99 \cdot 10^{-4} T} - 3 \text{pH}_T \quad (13)$$

$$\text{pH}_T = \frac{E_{h,T}^0 - E_{h,T}}{5,97 \cdot 10^{-4} T} - 0,33 \lg a_{\text{Fe}^{2+},T} \quad (14)$$

$$E_{h,T} = E_{h,T}^0 - 5,97 \cdot 10^{-4} T \cdot \text{pH}_T - 1,99 \cdot 10^{-4} T \lg a_{\text{Fe}^{2+},T} \quad (15)$$

Аналогичным путем определяются зависимости между переменными составляющими всех реакций, реализуемых в заданной системе (табл. I). Полученные количественные данные представлены графически в форме диаграмм соотношений между полями устойчивости соединений железа в координатах, соответствующих этим переменным.

В настоящей работе приведены диаграммы полей устойчивости соединений железа в координатах кислотность- E_h при постоянных значениях T и a_{Fe} , E_h-T при постоянном значении a_{Fe} и заданной кислотности, a_{Fe} -кислотность при постоянных значениях E_h и T и a_{Fe} - T при постоянных значениях E_h и заданной кислотности.

В качестве характеристики кислотно-щелочного режима гидротермальных вод вместо общепринятой величины pH в настоящей работе использован коэффициент кислотности, представляющий собой отношение активностей ионов водорода и гидроксидов. Обоснование необходимости такой замены приводится ниже.

Реакции и уравнения, отражающие соотношения между соединениями железа в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$

№ ре-ак-ций	Уравнение реакции	Условия равновесия	E° (для обменных реакций), E° вольт (для окислительно-восстановительных реакций) при T°K			
			298	400	500	600
I	2	3	4	5	6	7
	<u>Система I: $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$</u> <u>а - обменные реакции</u>					
1.1	$\text{FeOON} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$p_{\text{H}_2\text{T}} = 0,331 g_{\text{p}, \text{T}} - 0,331 g_{\text{aFe}^{3+}, \text{T}}$	+0,08	-2,56		
1.2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$p_{\text{H}_2\text{T}} = 0,171 g_{\text{p}, \text{T}} - 0,331 g_{\text{aFe}^{3+}, \text{T}}$	+0,60	-5,25	-8,30	-10,00
	<u>б - окислительно-восста-новительные реакции</u>					
1.3	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	$E_{\text{hT}} = E_{\text{T}}^{\text{O}}$	+0,77	+0,88	+1,00	+1,11
1.4	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{FeOON} + 3\text{H}^+ + \bar{e}$	$E_{\text{hT}} = E_{\text{T}}^{\text{O}} - 5,97 \cdot 10^{-4} p_{\text{H}_2\text{T}} - 1,99 \cdot 10^{-4} T g_{\text{aFe}^{2+}, \text{T}}$	+0,77	+0,68		
1.5	$2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$E_{\text{hT}} = E_{\text{T}}^{\text{O}} - 5,97 \cdot 10^{-4} p_{\text{H}_2\text{T}} - 1,99 \cdot 10^{-4} T g_{\text{aFe}^{2+}, \text{T}}$	+0,79	+0,68	+0,59	+0,51
1.6	$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$E_{\text{hT}} = E_{\text{T}}^{\text{O}} - 7,96 \cdot 10^{-4} p_{\text{H}_2\text{T}} - 2,98 \cdot 10^{-4} T g_{\text{aFe}^{2+}, \text{T}}$	+1,08	+0,92	+0,78	+0,67
1.7	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$	$E_{\text{hT}} = E_{\text{T}}^{\text{O}} - 9,95 \cdot 10^{-5} T g_{\text{aFe}^{2+}, \text{T}}$	-0,47	-0,47	-0,47	-0,48
1.8	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\bar{e}$	$E_{\text{hT}} = E_{\text{T}}^{\text{O}} - 1,99 \cdot 10^{-4} p_{\text{H}_2\text{T}}$	-0,08	-0,12	-0,16	-0,19
1.9	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{FeOON} + \text{H}^+ + \bar{e}$	$E_{\text{hT}} = E_{\text{T}}^{\text{O}} - 1,99 \cdot 10^{-4} p_{\text{H}_2\text{T}}$	+0,17	+0,22	-	-
1.10	$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$E_{\text{hT}} = E_{\text{T}}^{\text{O}} - 1,99 \cdot 10^{-4} p_{\text{H}_2\text{T}}$	+0,21	+0,22	+0,24	+0,26

Продолжение таблицы III

1	2	3	4	5	6	7
	Система 2: $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$					
	<u>а - обменные реакции</u>					
2.1	$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH}_T = 0,171 \text{gK}_{\text{p,T}} - 0,51 \text{g a}_{\text{Fe}^{2+},\text{T}}$	+29,68	+19,27	+13,78	-
2.2	$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+ = 7\text{Fe}^{2+} + 8\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH}_T = 0,071 \text{gK}_{\text{p,T}} - 0,51 \text{g a}_{\text{Fe}^{2+},\text{T}}$	+74,26	+47,30	+32,86	+24,46
	<u>б - окислительно-восстановительные реакции</u>					
2.3	$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{FeOOH} + 4\text{SiO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$\text{Eh}_T = \text{E}_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{TpH}_T$	+0,19	+0,17	+0,16	-
2.4	$2\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SiO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\text{Eh}_T = \text{E}_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{TpH}_T$	+0,20	+0,17	+0,13	-
2.5	$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{Eh}_T = \text{E}_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{TpH}_T$	+0,20	+0,15	+0,10	-
2.6	$3\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + 24\text{SiO}_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^-$	$\text{Eh}_T = \text{E}_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{TpH}_T$	+0,14	+0,11	+0,08	+0,05
2.7	$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{SiO}_2 = \text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	$\text{Eh}_T = \text{E}_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{TpH}_T$	-0,17	-0,21	-0,24	-
2.8	$7\text{Fe} + 8\text{H}_2\text{O} + 8\text{SiO}_2 = \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 14\text{H}^+ + 14\text{e}^-$	$\text{Eh}_T = \text{E}_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{TpH}_T$	-0,15	-0,20	-0,24	-0,27

1	2	3	4	5	6	7
	Система 3: $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$					
	а - обменные реакции					
3.1	$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\text{pH}_T = 0,51 \lg K_{\text{p}, T} + 0,51 \lg a_{\text{Fe}^{2+}, T} + 0,51 \lg P_{\text{CO}_2}$	+7,38	+6,62	+6,32	+6,26
	б - окислительно-восстановительные реакции					
3.2	$\text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E_{\text{h}, T} = E_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{pH}_T - 1,99 \cdot 10^{-4} \lg P_{\text{CO}_2}$	+0,33	+0,16	-	-
3.3	$2\text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_{\text{h}, T} = E_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{pH}_T - 1,99 \cdot 10^{-4} \lg P_{\text{CO}_2}$	+0,35	+0,15	-0,04	-0,23
3.4	$3\text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_{\text{h}, T} = E_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{pH}_T - 2,98 \cdot 10^{-4} \lg P_{\text{CO}_2}$	+0,42	+0,13	-0,16	-0,44
3.5	$\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E_{\text{h}, T} = E_T^0 - 1,99 \cdot 10^{-4} \text{pH}_T - 9,95 \cdot 10^{-5} \lg P_{\text{CO}_2}$	-0,25	-0,20	-0,16	-0,11
	Система 4: $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$					
4.1	$3\text{FeCO}_3 + 4\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3\text{CO}_2$	$\lg P_{\text{CO}_2, T} = 0,331 \lg K_{\text{p}, T}$	-7,56	+0,61	+5,23	-
4.2	$7\text{FeCO}_3 + 8\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 7\text{CO}_2$	$\lg P_{\text{CO}_2, T} = 0,141 \lg K$	-16,74	-0,94	+11,41	+19,39

Выражение кислотности водных растворов при повышенных температурах

В физической химии для характеристики кислотно-щелочного режима различных сред чаще всего используют величину рН. Для водных растворов величина рН представляет собой отрицательный логарифм активности ионов водорода (Бейтс, 1972; Измайлов, 1966) и количественно определяется соотношением ионов водорода и гидроксила. Это соотношение может быть рассчитано из константы реакции диссоциации воды:

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} &= \text{H}^+ + \text{OH}^- \\ K_{w,T} &= \frac{a_{\text{H}^+,T} \cdot a_{\text{OH}^-,T}}{a_{\text{H}_2\text{O},T}} \end{aligned} \quad (16)$$

В разбавленных растворах активность воды равна единице, тогда

$$-\lg a_{\text{H}^+,T} = \text{pH}_T = \lg a_{\text{OH}^-,T} - \lg K_{w,T} \quad (17)$$

Экспериментально определение рН производится путём электрометрического измерения электродвижущих сил между двумя электродами — стандартным и обратимым по отношению к иону водорода.

Существует несколько способов количественного выражения измеренных величин электродвижущих сил в гальваническом элементе, иначе говоря, существует несколько так называемых рациональных шкал, числовые индексы которых характеризуют определённую кислотность раствора.

В геологической практике обычно используется водородная шкала потенциалов, основанная на произвольно установленной нулевой точке отсчёта. За нулевую точку отсчёта при всех температурах принят потенциал обратимого стандартного водородного электрода, находящегося в контакте с газообразным водородом при парциальном давлении его, равном одной атмосфере, и погруженного в раствор, активность водорода в котором равна единице. От этого условного нуля и отсчитываются числовые индексы водородной шкалы, выраженные в единицах рН.

Протяжённость водородной шкалы определяется величиной константы диссоциации воды и в стандартных условиях составляет 14 единиц. С изменением температуры константа диссоциации воды изменяется, а, следовательно, изменяется и протяжённость водородной шкалы.

Степень изменения константы диссоциации воды от температуры определяется уравнением (Наумов и др., 1971):

$$pK_{w, P_0, T} = \frac{4466,2}{T} - 5,941 + 0,016638T \quad (18)$$

Графическое выражение этого уравнения (рис.1) свидетельствует о

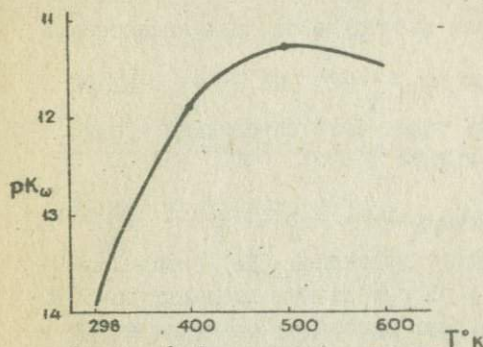


Рис.1. Зависимость константы диссоциации воды от температуры

значительной зависимости константы диссоциации воды, а, следовательно, и связанного с нею кислотно-щелочного режима водных растворов от температуры.

В соответствии с температурной зависимостью константы диссоциации воды (уравнение 18) протяжённость водородной шкалы при 400, 500 и 600 градусах Кельвина состав-

ляет 11,88, 11,31 и 11,49 единиц.

Таким образом, сравнение pH водных растворов с различной температурой не позволяет оценивать их фактическую кислотность, поскольку численно равные значения pH при разных температурах характеризуют различный кислотно-щелочной режим. Отсюда следует и обратный вывод: одинаковый кислотно-щелочной режим водных растворов различной температуры нельзя характеризовать одинаковыми величинами pH.

Однако, в геологической литературе кислотность гидротермальных вод и устойчивость в них минералов характеризуются исключительно величинами pH (Павлов, 1967; Дьячкова, Ходаковский, 1968; Калинин, Кашик, 1968; Барнс, Чаманский, 1970; Наумов, Ходаковский, 1972; Колонин, Птицын, 1974). В некоторых работах величину pH используют даже при сравнении каких-либо свойств минералов (например, растворимости) в растворах с разной температурой, что приводит к логически необоснованным выводам.

Именно поэтому при интерпретации результатов анализа процессов гидротермального минералообразования становится очевидной необходимость использовать вместо pH какую-либо величину, которая смогла бы характеризовать одинаковые кислотно-щелочные свойства растворов при любой температуре.

Исходя из физико-химического смысла понятия pH наиболее подходящим для этой цели представляется коэффициент кислотности, предло-

женный Д.Джирибальдо(Giribaldo, 1938) и равный отношению активности ионов водорода к активности ионов гидроксила вне зависимости от константы диссоциации воды:

$$R = \frac{a_{H^+}}{a_{OH^-}} \quad (19)$$

По аналогии с pH целесообразно ввести показатель кислотности

$$pR = -\lg R = pH + \lg a_{OH^-} \quad (20)$$

Температурная зависимость pR от pH может быть определена путём совместного решения уравнений (17) и (20):

$$pR_T = 2 pH_T - pK_{w,T} \quad (21)$$

Величина константы диссоциации воды в уравнении (21) и определяет различия в соотношениях между pR и pH при разных температурах. По уравнению (21) можно легко пересчитать зависящие от температуры величины pH, полученные расчётным или экспериментальным путём, на не зависящие от температуры величины pR, равные значения которых будут характеризовать одинаковый кислотно-щелочной режим водных растворов при любой температуре.

Пересчитанные таким путём количественные соотношения между pH и pR для температур 298, 400, 500 и 600°K приведены в таблице IV. Графически эти соотношения представлены серией прямых с углом наклона в 45° (рис.2).

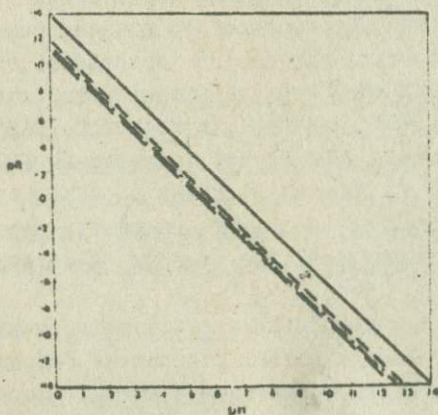


Рис. 2. Соотношения между величинами pH и pR для различных температур

Условные обозначения: ————— 298°K
 ————— 400°K
 ————— 500°K
 ————— 600°K

Т а б л и ц а I V

Соотношения между pH и pR для растворов с различной температурой

pH при T°K \ pR	-14	-12	-10	-8	-6	-4	-2	0	+2	+4
298	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00
400	-1,06	-0,06	0,94	1,94	2,94	3,94	4,94	5,94	6,94	7,94
500	-1,34	-0,34	0,66	1,66	2,66	3,66	4,66	5,66	6,66	7,66
600	-1,26	-0,26	0,74	1,74	2,74	3,74	4,74	5,74	6,74	7,74

продолжение таблицы IV

pH при T°K \ pR	+6	+8	+10	+12	+14
298	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00
400	8,94	9,94	10,94	11,94	12,94
500	8,66	9,66	10,66	11,66	12,66
600	8,74	9,74	10,74	11,74	12,74

Подобными пересчётами следует пользоваться при сравнительных определениях изменений каких-либо характеристик в условиях постоянства кислотности гидротермальных растворов - при определении изменения растворимости минералов, соотношений между минералами и т.п.

О невозможности использования в этих случаях величин pH убедительно свидетельствует диаграмма (рис.3) зависимости кислотности водных растворов от температуры. Характер кривых изменения показателя кислотности от температуры

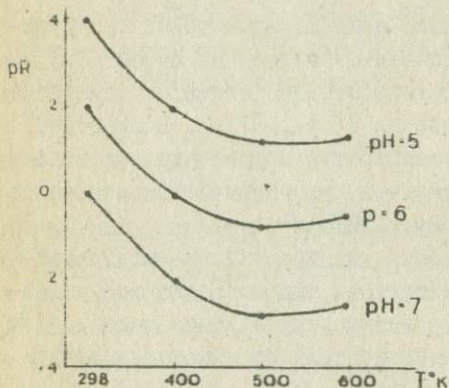


Рис 3. Изменение показателя кислотности растворов от температуры при $pH \cdot Const$

показывает, что с повышением температуры кислотно-щелочные свойства растворов с одинаковыми значениями pH в значительной степени меняются.

В соответствии с изложенным интерпретация результатов наших исследований произведена на основе использования в качестве характеристики кислотно-щелочного режима гидротермальных растворов показателя кислотности pR. С этой целью для реакций, приведенных в табл. III, сначала

рассчитывались величины рН, а затем по уравнению (2I) определялись соответствующие этим величинам значения показателей кислотности, которые и были использованы во всех графических построениях в качестве числовых индексов координаты, характеризующей кислотность гидротермальных растворов.

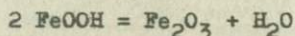
РАВНОВЕСИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Анализ преобразований железорудных минералов в гидротермальных условиях представляет собой последующий этап в цикле исследований, посвященных определению условий образования и характера процессов изменения хомогенных осадочных железисто-кремнистых пород. В соответствии с ранее проведенными определениями условий осадконакопления (Мельник и др., 1973а) и характера диагенетических превращений (Мельник и др., 1973б) в настоящей работе произведен анализ соотношений между устойчивыми соединениями в условно выделенных группах пород, по составу формально отвечающих осадочным фациям железистой формации по Г.Джеймсу (James, 1954). В качестве исходных железорудных минералов, составляющих эти группы пород, приняты: окислы и гидроокислы - гетит FeOOH , гематит Fe_2O_3 и магнетит Fe_3O_4 , карбонат - FeCO_3 , силикаты - миннесотит - $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и грюнерит $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Для каждой группы пород определены соотношения между соединениями железа в широком диапазоне рН (от -14 до +14) и Eh (от +1,0 до -1,0в) в диапазоне температур от 298 до 600°K при давлении насыщенного пара над водой.

Окисные железисто-кремнистые породы

Первичные железисто-кремнистые осадки, из которых образуются окисные железисто-кремнистые породы, состоят из метастабильных аморфных гидроокислов двух- и трехвалентного железа, а также тонкодисперсного гидромагнетита (Мельник и др., 1973а). В процессе диагенеза в условиях нормальных температур и давлений метастабильные осадки преобразуются до устойчивых кристаллических минералов - гетита и магнетита (Мельник и др., 1973б).

Таким образом, в первично-осадочных породах, не подвергавшихся воздействию высоких температур, из гидроокислов трехвалентного железа стабилен гетит, а из полуторных окислов железа - магнетит. При повышении температуры происходит дегидратация гетита с образованием гематита по реакции:



В соответствии с этой реакцией переход гетита в гематит при общем

давлении в 1 атм осуществляется при 100°C. С повышением давления в системе температура перехода гетита в гематит возрастает – в соответствии с P-T кривой реакции дегидратации гетита (рис.4) с

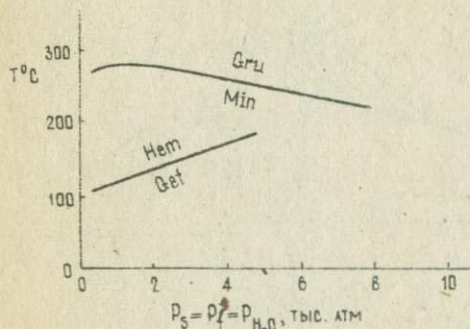
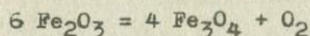


Рис. 4. P-T кривые реакции дегидратации минералов железистых кварцитов.

увеличением давления от 1 до 4-х тысяч атмосфер температура перехода гетита в гематит возрастает от 100 до 180°C. Следовательно образование гематита за счёт дегидратации гетита должно осуществляться ещё до начала регионального метаморфизма, в условиях низкотемпературных гидротермальных равновесий.

При взаимодействии с гидротермальными растворами окисные железисто-кремнистые породы претерпевают определённые изменения. Анализ соотношений между минералами

окисных железисто-кремнистых пород в зависимости от кислотности, окислительно-восстановительного потенциала и температуры гидротермальных растворов (реакции I.I-I.IO, табл.Ш, рис.5,6) показывает, что с повышением температуры граница между полями высших и полупроцентных окислов железа смещается в область более восстановительных условий. Это смещение обусловлено изменением свойств жидкой воды при повышении температуры и идентично смещению нижней границы её устойчивости (рис.6). Отсюда вытекает вывод о независимости равновесия магнетит-гематит от температуры. В соответствии с реакцией



при постоянных значениях температуры и давления в системе величина парциального давления (фугитивности) кислорода должна быть также постоянной. Расчёты показывают, что эта величина чрезвычайно мала – в условиях фации зелёных сланцев она колеблется от 10^{-30} до 10^{-15} атм, т.е. кислорода в таких условиях в системе практически нет. Следовательно, простое повышение температуры в системе также не может обеспечить переход гематита в магнетит и магнетита в гематит.

Из сказанного вытекает вывод об очень высокой устойчивости ассоциации гематит-магнетит в условиях гидротермальных равновесий:

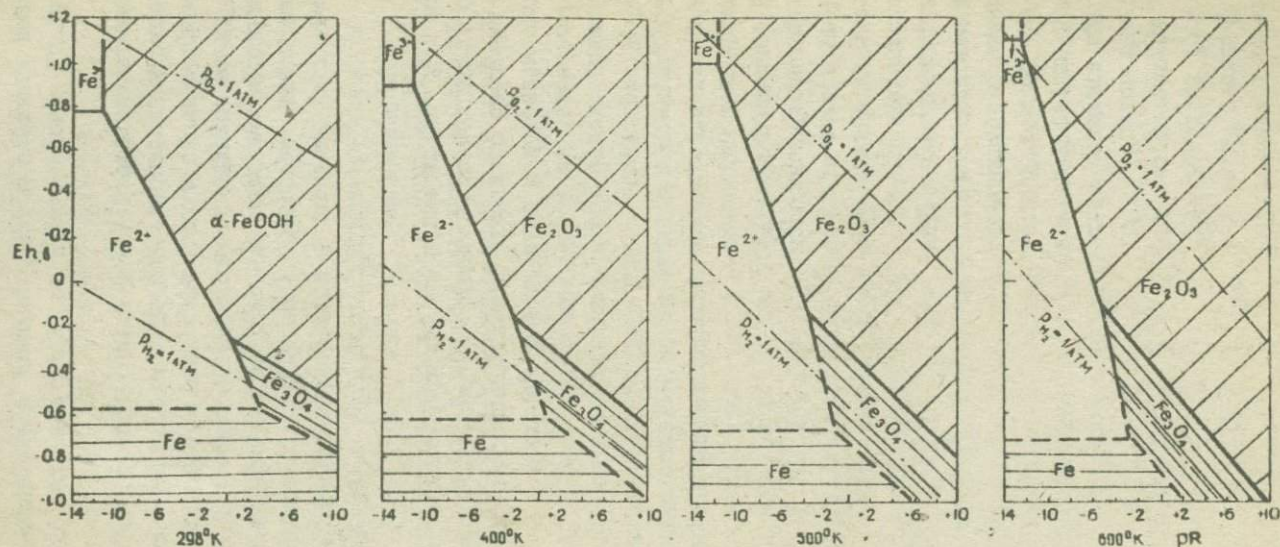


Рис. 5. Соотношения между минералами железа в окисных железисто-кремнистых породах в условиях гидротермальных равновесий ($\alpha_{Fe} = 10^{-4}$ г-ион/л). Система $FeO-Fe_2O_3-H_2O$.

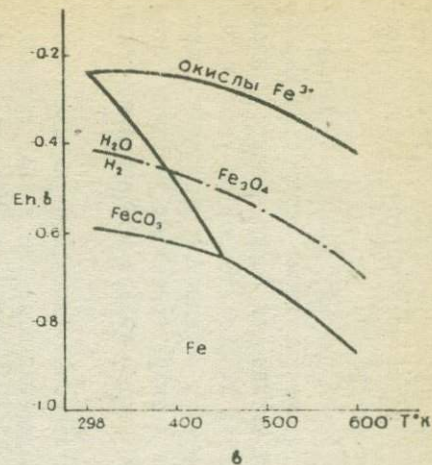
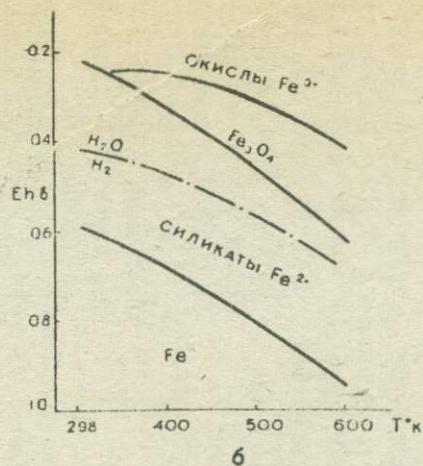
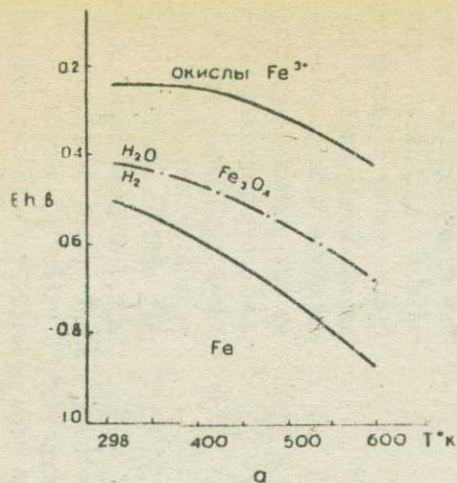


Рис 6. Зависимость величины окислительно-восстановительного потенциала, соответствующего равновесию различных минеральных пар в нейтральных гидротермальных растворах от температуры.

а - в системе $FeO-Fe_2O_3-H_2O$

б - в системе $FeO-Fe_2O_3-SiO_2-H_2O$

в - в системе $FeO-Fe_2O_3-CO_2-H_2O$

пара гематит-магнетит представляет собой простейшую буферную минеральную систему, устойчивость которой объясняется большой окислительно-восстановительной ёмкостью буфера.

Устойчивость отдельных минералов окисных железисто-кремнистых пород при взаимодействии с гидротермальными растворами характеризуется величиной равновесной активности растворённого железа. Поскольку для повышенных температур имеются данные об устойчивости лишь двух простых ионов — Fe^{2+} и Fe^{3+} , количественную оценку растворимости железорудных минералов в гидротермальных условиях производили из уравнений реакций их растворения с образованием только этих двух ионов.

Равновесие между окисным и закисным железом (при равенстве активностей ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}) осуществляется при весьма высоких значениях Eh, так даже для стандартных условий равновесная величина Eh составляет +0,77в, с увеличением же температуры она становится ещё выше и при 600°К достигает значения +1,107в. Графически зависимость величин Eh равновесия ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} от температуры представлена на рис.7. В соответствии с этим графиком условия,

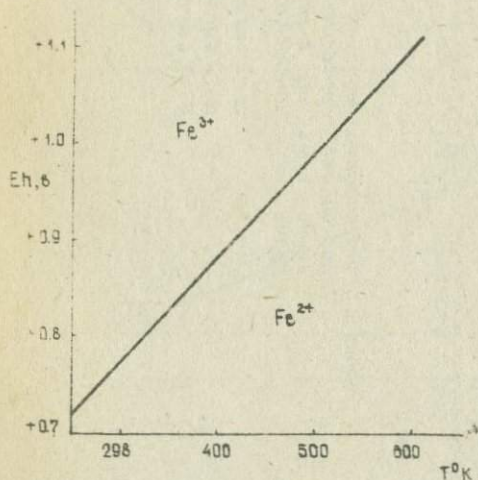


Рис. 7. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала равновесия Fe^{2+} и Fe^{3+} от температуры.

в которых растворение минералов железа происходит с образованием ионов Fe^{3+} , мы называем окислительными, а с образованием ионов Fe^{2+} — восстановительными.

Такое предварительное условие, необходимое для интерпретации полученных результатов,² принято в связи с отсутствием в геологической литературе чётких критериев для оценки окислительно-восстановительных условий природных сред. По данным анализа существующих представлений (Сташук, 1968) для характери-

стики окислительно-восстановительных условий процессов формирования осадочных горных пород используется 5 видов параметров:

1) количественное соотношение форм окисного и закисного железа;

- 2) количественное соотношение различных форм серы;
- 3) количество остаточного органического вещества;
- 4) парагенетические взаимоотношения минералов железа;
- 5) результаты непосредственных электрометрических измерений.

Определение растворимости окисных минералов железа от температуры, кислотности и окислительно-восстановительного состояния среды (реакции I.I - I.6, табл. III) производили из уравнений:

$$\lg a_{\text{Fe}^{3+}, T} = \lg K_{p, T} - 3pH_T \quad (22)$$

$$\lg a_{\text{Fe}^{3+}, T} = 0,51 \lg K_{p, T} - 3pH_T \quad (23)$$

$$\lg a_{\text{Fe}^{2+}, T} = 5,02 \cdot 10^3 \frac{(E_T^0 - E_{H,T})}{T} - 3pH_T \quad (24)$$

$$\lg a_{\text{Fe}^{2+}, T} = 3,36 \cdot 10^3 \frac{(E_T^0 - E_{H,T})}{T} - 2,67 pH_T \quad (25)$$

Анализ зависимости активности железа от температуры в окислительных средах при постоянной кислотности (рис. 8а) показывает наличие экстремума в области температур порядка 400°K. Интересно отметить, что общая растворимость высших окислов железа в окислительных низко- и среднетемпературных гидротермах изменяется незначительно - в пределах полупорядка: например, для сред с показателем кислотности -II (что в стандартных условиях соответствует $pH = 3$), активность железа в растворах, находящихся в равновесии с гетитом и гематитом, при 298, 400 и 500°K составляет $10^{-4,4}$, $10^{-4,0}$ и $10^{-4,5}$ г-ион/л соответственно. И лишь в высокотемпературных гидротермах растворимость гематита падает более резко и на каждые 100 градусов повышения температуры составляет 1,5 порядка.

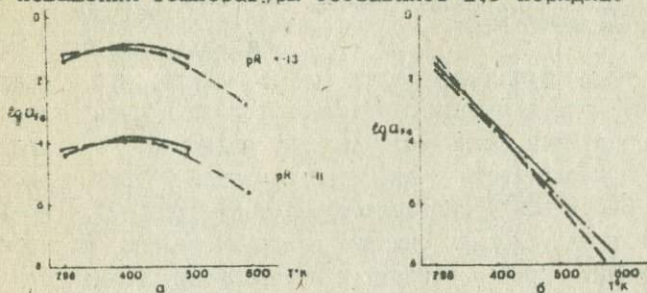


Рис. 8. Зависимость растворимости окислов железа от температуры гидротермальных растворов: а - в окислительных условиях (при постоянной кислотности), б - в восстановительных условиях (при $Eh = 0.24$ и $pH = 2$)

Условные обозначения:

— $\alpha\text{-FeOOH}$
 --- Fe_2O_3
 - · - Fe_3O_4

В восстановительных условиях растворимость окисных минералов железа с повышением температуры закономерно уменьшается (рис.8б). Падение растворимости на каждые 100 градусов повышения температуры составляет для гематита 2,7 порядка и для магнетита - 2 порядка.

Но более всего на растворимость окисных минералов железа влияет кислотность гидротермальных вод: уменьшение кислотности как в окислительных, так и в восстановительных средах ведёт к значительному понижению растворимости (рис.9). Степень падения раство-

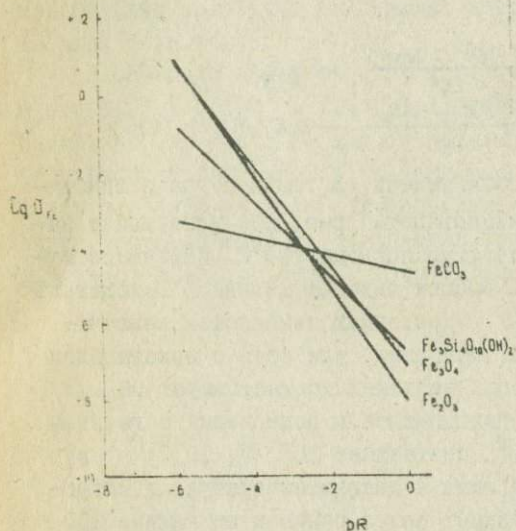


Рис.9. Зависимость растворимости минералов железа от кислотности гидротермальных растворов ($T^{\circ}=500^{\circ}\text{K}$, $Eh=0$).

римости окисных минералов железа определяется количеством ионов водорода, необходимых для образования в процессе растворения одного иона железа. Так, в соответствии с количеством участвующих в реакциях I.1, I.2 и I.6 (табл. III) ионов водорода изменение растворимости на единицу показателя кислотности (что в стандартных условиях соответствует половине единицы pH) составляет для гематита 1,5 порядка, для магнетита - 1,3 порядка.

Из диаграмм соотношений между окисными минералами железа в гидротермальных водах (рис.5) видно, что в окислительных условиях эти минералы растворимы только в очень кислых средах. Так, для заданной активности железа, равной 10^{-4} г-ион/л величина показателя кислотности равновесия гематита с водным раствором при 298, 400, 500 и 600°K составляет -11,2, -11,0, -11,4 и -12,2. В восстановительных условиях окисные минералы железа растворяются не только в кислых, но и в близких к нейтральным средах: при такой же активности железа в водах и $Eh=0$ величина показателя кислотности равновесия гематита с водным раствором для аналогичных температур составит уже -2,4, -3,5, -4,7 и -6,0 соответственно.

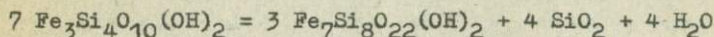
Полученные в этом разделе данные свидетельствуют о том, что при взаимодействии окисных железистых пород с гидротермальными растворами изменение первичных минеральных ассоциаций происходит

только в условиях низких (до 100°C) температур, когда происходит дегидратация гетита с образованием гематита. В более высокотемпературных условиях сохраняется устойчивой гематит-магнетитовая ассоциация. Содержание гематита и магнетита в этой ассоциации может колебаться в широких пределах в зависимости от парциального давления кислорода: привнос кислорода способствует повышению содержания в системе гематита, привнос восстановителей, поглощающих кислород, влечет за собой повышение содержания в системе магнетита.

Силикатные железисто-кремнистые породы

Первичные силикатные железисто-кремнистые осадки наряду с силикатами двухвалентного железа могли содержать также гидроокислы трёхвалентного железа (Мельник и др., 1973а). В процессе диагенетических превращений метастабильные гидроокислы железа превращаются в устойчивый гетит, а тонкодисперсные силикаты образуют кристаллические разности (Мельник и др., 1973б).

При взаимодействии силикатных железисто-кремнистых пород с гидротермальными водами состав первичных минеральных ассоциаций меняется. Помимо образования гематита в результате дегидратации гетита в низкотемпературных условиях, в среднетемпературных условиях происходит дегидратация миннесотаита с образованием грюнерита по реакции:



Согласно термодинамическим расчётам такой переход при низких и умеренных давлениях осуществляется при температурах 250–280°C (рис. 4)

Исчезновение миннесотаита в породах может свидетельствовать о начале метаморфизма в условиях фации зелёных сланцев – грюнерит является типичным минералом железисто-кремнистых пород, метаморфизованных как в условиях зеленосланцевой, так и амфиболитовой фаций. Иначе говоря, грюнерит является устойчивым минералом, начиная с ранних этапов регионального метаморфизма.

Анализ соотношений между минералами силикатных железисто-кремнистых пород в зависимости от кислотности, температуры и окислительно-восстановительного потенциала водных растворов (реакции 2.1–2.8, табл. III, рис. 6б, 10) показывает, что с повышением температуры до величин порядка 100°C в системе появляется магнетит, и по мере дальнейшего увеличения температуры поле его стабильности растёт за счет уменьшения поля силикатов двухвалентного железа. В высоко-

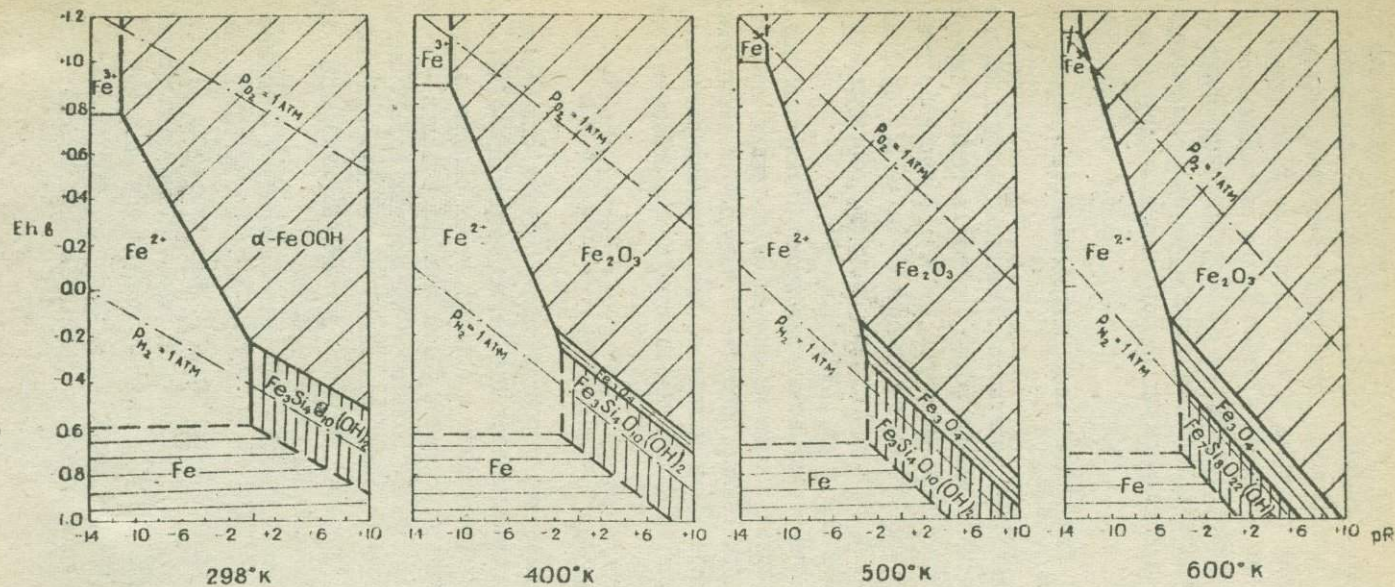


Рис. 10. Соотношения между минералами железа в силикатных железисто-кремнистых породах (система $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) в условиях гидротермальных равновесий ($a_{\text{Fe}} = 10^{-4}$ г-ион/г)

температурных гидротермальных условиях силикаты двухвалентного железа устойчивы уже только в сильно восстановительных средах у нижней границы поля устойчивости жидкой воды, о чём наглядно свидетельствует диаграмма соотношений окислов и силикатов железа в координатах Eh-T (рис.6б).

Возможность реализации процесса замещения силикатов железа в гидротермальных условиях магнетитом объясняется тем, что чистая вода при повышенных температурах является окислителем по отношению к силикатам двухвалентного железа (реакции 2.5 и 2.6, табл.Ш) Образование магнетита в силикатных железисто-кремнистых породах при повышенных температурах служит термодинамическим обоснованием неравновесности гематита с силикатами Fe^{2+} , что хорошо согласуется с петрографическими данными.

Растворимость силикатов двухвалентного железа в гидротермальных условиях может быть количественно оценена из реакций 2.1 и 2.2 (табл.Ш) и соответствующих им уравнений: зависимости активности двухвалентного железа от кислотности и температуры водных растворов;

$$\lg a_{Fe^{2+},T} = 0,33 \lg K_{p,T} - 2pH_T \quad (26)$$

$$\lg a_{Fe^{2+},T} = 0,14 \lg K_{p,T} - 2pH_T \quad (27)$$

Из этих уравнений следует, что растворимость силикатов Fe^{2+} в гидротермальных растворах уменьшается как с понижением их кислотности, так и с повышением температуры. Падение растворимости силикатов Fe^{2+} при уменьшении показателя кислотности на единицу составляет I порядок (рис.9). Падение растворимости силикатов Fe^{2+} от температуры в соответствии с диаграммой зависимости активности растворённого железа от T^0K (рис.II) на каждые 100 градусов составляет примерно 1,3 порядка.

Сравнивая зависимость уменьшения растворимости окисных и силикатных минералов железа в восстановительных гидротермальных средах от температуры (рис.8б, II), можно видеть, что степень падения растворимости окисных минералов железа при повышении температуры гидротермальных вод превышает степень падения растворимости силикатных минералов в 1,5-2 раза.

Таким образом, при взаимодействии силикатных железисто-кремнистых пород с гидротермальными водами меняется состав их первичных минеральных ассоциаций. Если в нормальных условиях устойчивы только гетит и силикаты двухвалентного железа, то с повышением температуры в ассоциации появляется магнетит, доля которого увеличивается по мере увеличения температуры за счёт замещения им силикатов.

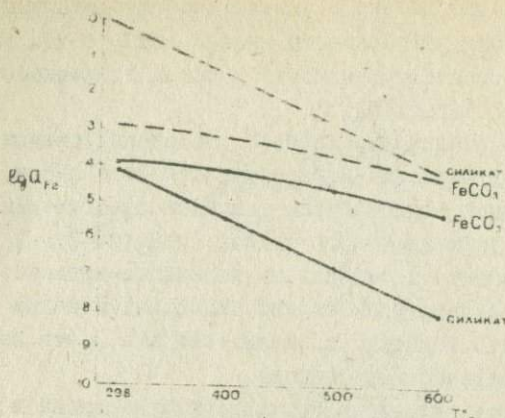


Рис. 11. Зависимость растворимости карбонатов и силикатов Fe^{2+} от температуры водных растворов с заданной кислотностью

Условные обозначения

— pH 0
 --- pH 4

Карбонатные железисто-кремнистые породы

Карбонатные железисто-кремнистые породы образуются при диагенезе первичных окисно-карбонатных осадков, состоящих из аморфных гидроокислов трёхвалентного железа и тонкодисперсных сидерита и гидромагнетита (Мельник и др., 1973а; Мельник и др., 1973б).

Определение устойчивости карбонатов и соотношений их с другими минералами железа методически значительно сложнее, чем определение устойчивости окисных и силикатных минералов, поскольку в расчётах помимо используемых ранее четырёх переменных параметров — кислотности, окислительно-восстановительного потенциала, активности растворенного железа и температуры, необходимо учитывать ещё четыре переменных параметра — активности трёх устойчивых форм растворенной уголекислоты ($H_2CO_3^*$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) и парциальное давление (фугитивность) газообразной CO_2 . В связи с этим представляется необходимым подробно изложить используемую методику определения гидротермальных карбонатных равновесий.

По аналогии с предложенной Р.М. Гаррелсом (Гаррелс, Крайст, 1968) методикой определения равновесий карбонатов соотношения между газообразной уголекислотой и её растворёнными формами в гидро-

термальных водных растворах должны определяться из уравнений:

$$K_{\text{CO}_2, \text{T}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3^0, \text{T}}}{f_{\text{CO}_2, \text{T}}} \quad (28)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3^0, \text{T}} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-, \text{T}} \cdot a_{\text{H}^+, \text{T}}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3^0, \text{T}}} \quad (29)$$

$$K_{\text{HCO}_3^-, \text{T}} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}, \text{T}} \cdot a_{\text{H}^+, \text{T}}}{a_{\text{HCO}_3^-, \text{T}}} \quad (30)$$

При анализе устойчивости карбоната железа в гидротермальных условиях нами использован вариант расчёта равновесий в системе $\text{FeCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при постоянном внешнем давлении CO_2 , что по Р.М.Гаррелсу соответствует второму случаю определения равновесий карбонатов.

В настоящей работе определены параметры растворимости FeCO_3 в гидротермальных растворах в диапазоне давлений углекислоты от ничтожных значений (10^{-7} атм) до 100 атм. Определение всех переменных параметров производили из уравнений констант равновесия углекислоты в водных растворах (28–30), уравнения константы диссоциации воды (16), а также из уравнений константы реакции растворимости FeCO_3 и электрической нейтральности системы:

$$K_{\text{FeCO}_3, \text{T}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}, \text{T}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}, \text{T}}}{a_{\text{FeCO}_3, \text{T}}} \quad (31)$$

$$2 a_{\text{Fe}^{2+}, \text{T}} + a_{\text{H}^+, \text{T}} = 2 a_{\text{CO}_3^{2-}, \text{T}} + a_{\text{HCO}_3^-, \text{T}} + a_{\text{OH}^-, \text{T}} \quad (32)$$

Уравнение (32) составлено с допущением о близости коэффициентов активности каждого члена уравнения к единице (Гаррелс, Крайст, 1968).

Таким образом, мы имеем систему уравнений, простейший путь решения которой заключается в том, чтобы выразить все уравнения через минимальное число неизвестных, например через a_{H^+} и f_{CO_2} . Исходными данными для определения всех переменных послужили количественные значения констант (табл.У), вычисленные для соответствующих реакций по уравнению (7).

В качестве примера приведём расчет количественных соотношений между соединениями в системе $\text{FeCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 400°K . С этой целью производится подстановка численных значений констант для 400°K

(табл.У) в уравнения (16) и (28-31) так, чтобы выразить все переменные параметры через активность ионов водорода и фугитивность углекислоты.

Таблица У

Значения констант уравнений (16) и (28-31) при 298-600°K

№ уравнений	рК	T°K			
		298	400	500	600
16	pK_w	14,00	11,88	11,31	11,49
28	$pK_{CO_2}^o$	1,46	2,08	2,00	1,55
29	$pK_{H_2CO_3^o}$	6,36	6,60	7,58	8,99
30	$pK_{HCO_3^-}$	10,33	10,15	10,80	12,08
31	pK	10,77	12,21	14,08	16,35

Из уравнения (16) при $a_{H_2O, T} = 1$

$$a_{OH^-, 400} = \frac{K_{w, 400}}{a_{H^+, 400}} = \frac{10^{-11,88}}{a_{H^+, 400}} \quad (33)$$

Из уравнения (28)

$$a_{H_2CO_3^o, 400} = K_{CO_2, 400} \cdot f_{CO_2} = 10^{-2,08} \cdot f_{CO_2} \quad (34)$$

Из уравнений (29) и (33)

$$a_{HCO_3^-, 400} = \frac{K_{H_2CO_3^o, 400} \cdot a_{H_2CO_3^o, 400}}{a_{H^+, 400}} = \frac{10^{-6,6} \cdot 10^{-2,08} \cdot f_{CO_2}}{a_{H^+, 400}} = \frac{10^{-8,68} \cdot f_{CO_2}}{a_{H^+, 400}} \quad (35)$$

Из уравнений (30) и (34)

$$a_{CO_3^{2-}, 400} = \frac{K_{HCO_3^-, 400} a_{HCO_3^-, 400}}{a_{H^+, 400}} = \frac{10^{-10,15} \cdot 10^{-8,68} \cdot f_{CO_2}}{a_{H^+, 400} \cdot a_{H^+, 400}} = \frac{10^{-18,83} \cdot f_{CO_2}}{a_{H^+}^2, 400} \quad (36)$$

Из уравнений (31) и (35) при $a_{FeCO_3, T} = 1$

$$a_{Fe^{2+}, 400} = \frac{K_{FeCO_3, 400}}{a_{CO_3^{2-}, 400}} = \frac{10^{-12,21} \cdot a_{H^+}^2, 400}{10^{-18,83} \cdot f_{CO_2}} = \frac{10^{+6,62} \cdot a_{H^+}^2, 400}{f_{CO_2}} \quad (37)$$

В общем случае равновесная активность растворенного железа в условиях взаимодействия сидерита с водными растворами при повышенных температурах определяется из уравнения:

$$a_{\text{Fe}^{2+}, T} = \frac{K_{\text{FeCO}_3, T} \cdot a_{\text{H}^+}^2, T}{K_{\text{CO}_2, T} \cdot K_{\text{H}_2\text{CO}_3^0, T} \cdot K_{\text{HCO}_3^-, T} \cdot f_{\text{CO}_2, T}} \quad (38)$$

Полученные значения активностей растворённых компонентов в системе $\text{FeCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ подставляем в уравнение электрической нейтральности (32):

$$2 a_{\text{Fe}^{2+}, 400} + a_{\text{H}^+, 400} = 2 a_{\text{CO}_3^{2-}, 400} + a_{\text{HCO}_3^-, 400} + a_{\text{OH}^-, 400}$$

$$2 \cdot 10^{+6,62} \frac{a_{\text{H}^+}^2, 400}{f_{\text{CO}_2}} + a_{\text{H}^+, 400} = 2 \cdot 10^{-18,83} \frac{f_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2, 400} + 10^{-8,68} \frac{f_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+, 400}} + \frac{10^{-11,88}}{a_{\text{H}^+, 400}}$$

Логарифмируем цифру 2 и приводим все выражения к общему по $a_{\text{H}^+, 400}$ знаменателю:

$$\frac{10^{+0,3} \cdot 10^{+6,62} \cdot a_{\text{H}^+}^4, 400}{f_{\text{CO}_2}} + a_{\text{H}^+}^3, 400 = 10^{+0,3} \cdot 10^{-18,83} \cdot f_{\text{CO}_2} +$$

$$+ 10^{-8,68} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}^+, 400} + 10^{-11,88} \cdot a_{\text{H}^+, 400}$$

Окончательно это уравнение имеет вид:

$$10^{+6,92} \frac{a_{\text{H}^+}^4, 400}{f_{\text{CO}_2}} + a_{\text{H}^+}^3, 400 - 10^{-8,68} f_{\text{CO}_2} a_{\text{H}^+, 400} - 10^{-11,88} a_{\text{H}^+, 400} - 10^{-18,53} f_{\text{CO}_2} = 0 \quad (39)$$

Член правой части равенства принимаем равным нулю, поскольку при нём стоит коэффициент с ничтожным по сравнению с остальными коэффициентами значением. Задаваясь значениями f_{CO_2} , можно уравнение упростить. Например, для $f_{\text{CO}_2} = 10^{+2}$ атм получается уравнение четвёртой степени с одним неизвестным:

$$10^{+4,92} \cdot a_{\text{H}^+}^4, 400 + a_{\text{H}^+}^3, 400 - 10^{-6,68} \cdot a_{\text{H}^+, 400} - 10^{-11,88} \cdot a_{\text{H}^+, 400} = 0$$

При приведении подобных членов можно пренебречь последним членом левой части уравнения:

$$10^{+4,92} \cdot a_{\text{H}^+}^4, 400 + a_{\text{H}^+}^3, 400 - 10^{-6,68} \cdot a_{\text{H}^+, 400} = 0 \quad (40)$$

Решение этого уравнения с помощью метода проб и ошибок (Гаррелс, Крайст, 1968) даёт величину активности иона водорода в данной системе при 400°K, равную $10^{-3,88}$ г-ион/л. Подставляя эту величину и заданное значение фугитивности углекислоты в уравнения 33-37, рассчитываем значения остальных переменных параметров: $a_{\text{Fe}^{2+}, 400} = 10^{-3,14}$

г-ион/л; $a_{\text{H}_2\text{CO}_3,400} = 10^{-0,08}$ г-ион/л; $a_{\text{HCO}_3^-,400} = 10^{-2,8}$ г-ион/л; $a_{\text{CO}_3^{2-},400} = 10^{-9,07}$ г-ион/л; $a_{\text{OH}^-,400} = 10^{-8}$ г-ион/л. Величина pH, рассчитанная из уравнения (17), составляет 3,88, а соответствующий этой величине pH показатель кислотности (уравнение 21) равен -4,12.

Таким образом, равновесие сидерита с водным раствором при температуре 400°K устанавливается в условиях достижения в растворе активности растворённого железа, равной $10^{-3,14}$ г-ион/л и показателе кислотности -4,12.

Аналогичным путём были произведены расчёты переменных параметров для систем $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{FeO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при температурах 298, 400, 500 и 600°K и вариациях фугитивности углекислоты от 10^{+2} до 10^{-7} атм. Результаты расчётов сведены в таблицах У1 и УП и графически представлены на диаграммах (рис.12, 13).

Т а б л и ц а У1

Зависимость кислотности гидротермальных растворов
от летучести углекислоты (система $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$)

Кислотность в единицах	Т°K	f_{CO_2}									
		-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7
pH	298	2,91	3,41	3,91	4,41	4,91	5,41	5,91	6,41	6,80	6,97
	400	3,34	3,84	4,34	4,84	5,32	5,74	5,91	5,98	5,99	5,99
	500	3,79	4,29	4,79	5,26	5,56	5,64	5,64	5,64	5,64	5,64
	600	4,27	4,77	5,24	5,60	5,72	5,74	5,74	5,74	5,74	5,74
pR	298	-8,18	-7,18	-6,18	-5,18	-4,18	-3,18	-2,18	-1,18	-0,40	-0,06
	400	-5,20	-4,20	-3,20	-2,20	-1,24	-0,40	-0,06	0,08	0,10	0,10
	500	-3,73	-2,73	-1,73	-0,79	-0,13	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03
	600	-2,95	-1,95	-1,01	-0,29	-0,07	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01

Анализ зависимости кислотности гидротермальных растворов от фугитивности углекислоты показывает, что с увеличением f_{CO_2} кислотность растворов понижается. При этом следует отметить, что минимальная величина f_{CO_2} , при которой начинает снижаться кислотность, и степень понижения кислотности при насыщении растворов одним и тем же количеством углекислоты в свою очередь зависят от температуры. Так, если в стандартных условиях кислотность растворов начинает понижаться даже при ничтожных величинах f_{CO_2} (порядка 10^{-7} атм), то с повыше-

Т а б л и ц а У I

Соотношения между кислотностью и активностью растворённого железа в условиях равновесия FeCO_3 с гидротермальными растворами при фиксированных значениях летучести углекислоты (система $\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$)

кислотность, активность Fe^{2+}	$T^{\circ}\text{K}$	$p^{\text{r}}\text{CO}_2$									
		-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7
pH	298	3,83	4,50	5,17	5,83	6,50	7,17	7,83	8,49	9,09	9,54
	400	3,88	4,53	5,20	5,87	6,52	7,13	7,57	7,93	8,27	8,60
	500	4,10	4,75	5,40	6,04	6,57	6,97	7,30	7,64	7,97	8,30
	600	4,45	5,08	5,74	6,26	6,67	7,12	7,35	7,69	8,02	8,35
pR	298	-6,34	-5,00	-3,66	-2,34	-1,00	0,34	1,66	2,98	4,18	5,08
	400	-4,22	-2,82	-1,48	-0,14	1,16	2,38	3,26	3,98	4,66	5,32
	500	-3,11	-1,81	-0,51	0,77	1,83	2,63	3,29	3,94	4,63	5,29
	600	-2,59	-1,33	-0,01	1,03	1,85	2,55	3,21	3,89	4,55	5,21
$\text{pa}_{\text{Fe}^{2+}}$	298	2,28	2,62	2,96	3,28	3,62	3,96	4,28	4,60	4,80	4,80
	400	3,14	3,44	3,78	4,12	4,42	4,64	4,52	4,24	3,92	3,58
	500	3,90	4,20	4,50	4,78	4,84	4,64	4,30	3,98	3,64	3,30
	600	4,63	4,89	5,21	5,25	5,07	4,77	4,43	4,11	3,77	3,43

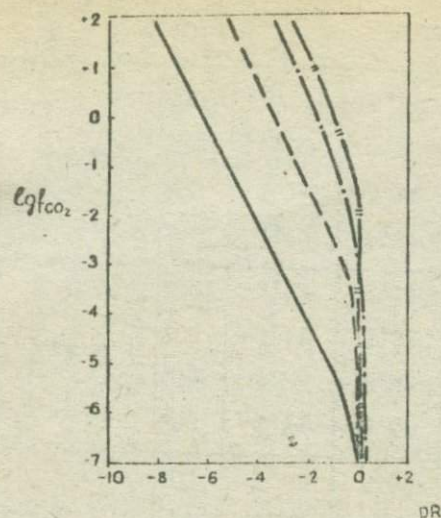


Рис. 12. Зависимость кислотности гидротермальных растворов от летучести углекислоты

Условные обозначения:

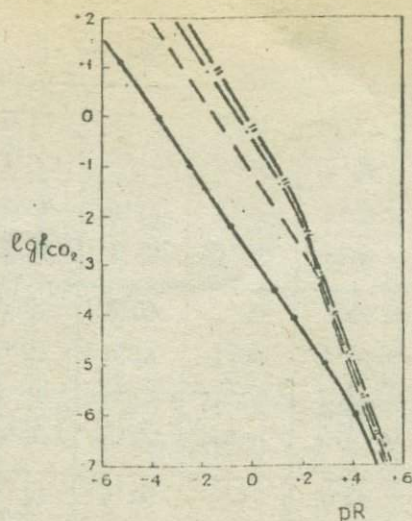
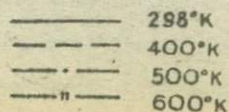
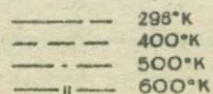


Рис. 13. Соотношения между активностью железа, летучестью CO_2 и кислотностью в растворах, находящихся в равновесии с FeCO_3 при повышенных температурах:

Условные обозначения:



нием температуры кислотность растворов начинает понижаться уже при значительно более высоких величинах f_{CO_2} (рис.12): при 400, 500 и 600°K эти величины равны соответственно 10^{-4} , 10^{-2} и 10^{-1} атм.

Для системы $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в рассмотренном интервале температур отмечается характерная особенность - влияние углекислоты на соотношение ионов водорода и гидроксила в водных растворах прекращается в средах с нейтральной реакцией ($\text{pH}=0$).

В системе $\text{FeO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ равновесие сидерита с водой в зависимости от фугитивности углекислоты может устанавливаться в широком диапазоне значений pH - от кислых до слабощелочных сред. Однако, анализ зависимости кислотности растворов в данной системе от фугитивности углекислоты свидетельствует также об уменьшении влияния f_{CO_2} на кислотность с повышением температуры. Так, например, если равновесие сидерита с нейтральным водным раствором в стандартных условиях устанавливается при $f_{\text{CO}_2} = 10^{-2,8}$ атм., то для поддержания такого равновесия при температурах 400, 500 и 600°K потребуется наличие в системе значительно более высоких содержаний углекислоты (в выражениях $f_{\text{CO}_2} = 10^{-1,1}$, $10^{-0,4}$ и 10^0 атм соответственно).

Перегибы кривых зависимости кислотности водных растворов от f_{CO_2} в системе $\text{FeO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ свидетельствуют о прекращении влияния внешнего давления углекислоты на кислотность при значениях f_{CO_2} , соответствующих этим перегибам (рис.13а). Части кривых, расположенные ниже указанных перегибов, характеризуют соотношения между f_{CO_2} и pH при диссоциации сидерита в чистых водах.

Из расчётных определений устойчивости сидерита в гидротермальных растворах (табл.УП, рис.13б) вырисовывается сложная зависимость его растворимости от температуры, кислотности и карбонатности среды. Анализ зависимости растворимости ($a_{\text{Fe}^{2+}}$) от этих факторов показывает, что в области кислых сред, где проявляется влияние внешнего давления углекислоты на кислотность растворов во всем рассмотренном диапазоне температур, с уменьшением кислотности растворимость сидерита уменьшается.

В промежуточной области близких к нейтральным сред, где кислотность растворов зависит одновременно от фугитивности углекислоты и от степени диссоциации воды, происходит изменение характера растворимости сидерита - от понижения к увеличению - на рис. 13б видны изгибы изотерм растворимости. Следует отметить, что область кислотности, в которой происходит изменение характера растворимости сидерита, с повышением температуры водных растворов сдвигается от слабощелочных сред к нейтральным.

В щелочной области растворимость сидерита растет, что объясня-

няется снижением активности ионов CO_3^{2-} . Однако, для реализации этого процесса в природе необходимо постоянное удаление карбонатного иона.

Кривые растворимости сидерита при высоких температурах в области кислых сред, создаваемых высокими внешними давлениями углекислоты, выполаживаются. Такое выполаживание кривых свидетельствует об уменьшении влияния углекислоты на растворимость сидерита в высокотемпературных гидротермальных растворах.

Из анализа полученных данных следует, что устойчивость сидерита в гидротермальных условиях достаточно высока: общая активность Fe^{2+} в условиях равновесия с растворами при нормальных значениях температуры и давления не превышает 10^{-3} г-ион/л; при повышении же температуры растворимость сидерита меняется незначительно — на каждые 100 градусов повышения температуры растворимость FeCO_3 падает всего на 0,3 порядка. По сути из всех рассмотренных железорудных минералов сидерит является наиболее устойчивым в условиях гидротермальных равновесий.

Характерно, что сидерит наиболее устойчив не только к изменению температуры гидротермальных растворов, но и к изменению их кислотности: в соответствии с диаграммой зависимости активности растворенного железа от кислотности гидротермальных растворов падение растворимости сидерита при уменьшении pH на единицу составляет около полупорядка.

Анализ соотношений сидерита с другими минералами железа в системе $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (рис.14) показывает, что поле устойчивости сидерита в интервале температур от 298 до 600°K занимает небольшую площадь диаграммы в области слабокислых и нейтральных сред. С изменением температуры гидротермальных растворов общая площадь поля устойчивости сидерита меняется незначительно. При этом следует отметить сдвиг границы равновесия сидерита с растворенным железом при повышении температуры в область кислых сред, так, например, при активности растворенного железа, равной 10^{-4} г-ион/л (рис.14) в результате повышения температуры от 298 до 600°K эта граница сдвигается от $\text{pH} = +0,5$ до $\text{pH} = -6$.

Следует обратить внимание и на то, что одновременно происходит также сдвиг границы равновесия между сидеритом и магнетитом в область более восстановительных сред — на рис.6в в координатах $\text{Eh}-\text{pH}$ приведена диаграмма соотношений между окисными и карбонатными минералами железа в гидротермальных условиях, из которой видно, что в нейтральных средах ($\text{pH} = 0$) величина Eh равновесия сидерит-магнетит становится окислителем по отношению к сидериту.

Окислительно-восстановительная обстановка, ограничивающая об-

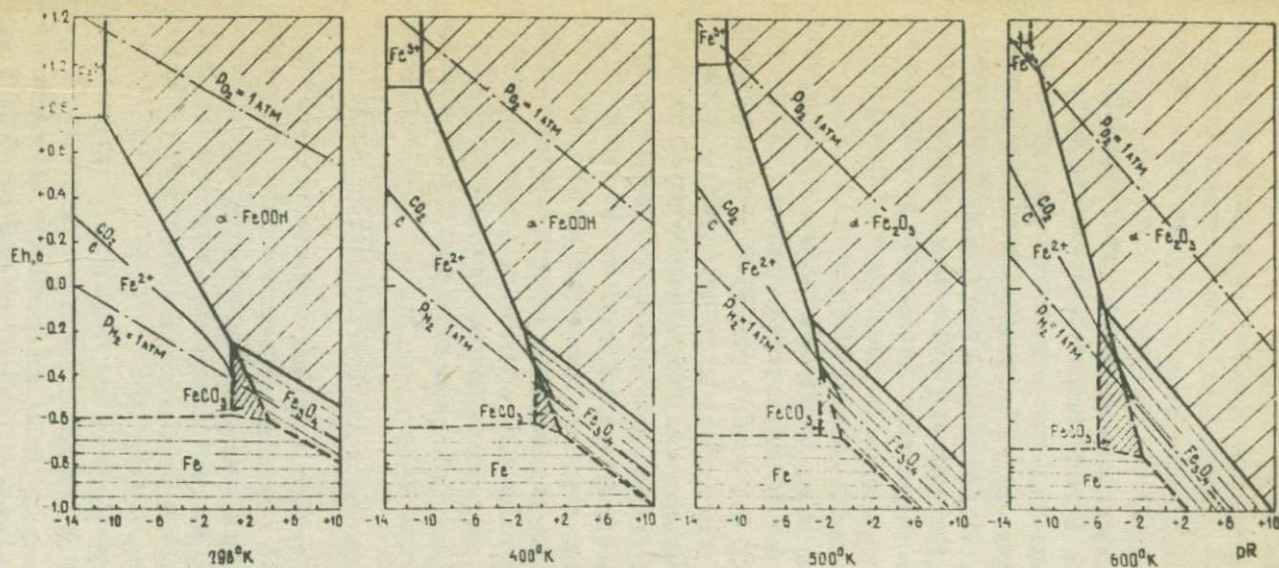


Рис. 14. Соотношения между минералами железа в карбонатных железисто-кремнистых породах (система $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$) в условиях гидротермальных равновесий ($a_{\text{Fe}} = 10^{-4}$ г-ион/л).

тит при повышении температуры от 298 до 450°K уменьшается от значения -0,23 до -0,65 вольт.

О реальности протекания в гидротермальных условиях реакции 3,4 (табл. III) свидетельствуют и результаты экспериментального изучения окисления сидерита водой в интервале температур 190 - 450°K при $p_{H_2O} = 1$ атм. (Мельник, 1966).

Окислительно-восстановительная обстановка, ограничивающая область существования сидерита в гидротермальных условиях, также определяется сочетанием нескольких переменных параметров - температуры, кислотности и карбонатности растворов. Например, при активности растворённого железа 10^{-4} г-ион/л до 500°K сидерит устойчив лишь при значениях E_h , не превышающих -0,3 ÷ -0,4 вольт. И только при 600°K поле устойчивости сидерита расширяется до нейтральной окислительно-восстановительной среды (верхней границе поля устойчивости сидерита соответствует $E_h = 0$, рис. I4).

Из диаграмм соотношений между минералами железа в карбонатных железисто-кремнистых породах в условиях гидротермальных равновесий (рис. I4) видно, что до 500°K всё поле, а при 600°K - большая часть поля сидерита расположена ниже границы равновесия между твёрдым графитом и газообразной углекислотой. Это свидетельствует об устойчивости в гидротермальных условиях парагенезиса сидерита с графитом.

Подводя итоги анализа преобразований карбонатных железисто-кремнистых пород в условиях гидротермальных равновесий, можно сделать вывод о том, что область устойчивости сидерита ограничивается очень узкими интервалами окислительно-восстановительных потенциалов и кислотности, близкими к нейтральным средам. При взаимодействии этих пород с гидротермальными растворами первичный минеральный состав их практически не изменяется.

Окисно-силикатно-карбонатные железисто-кремнистые породы

В природных условиях значительная часть железисто-кремнистых пород представлена не чисто окисными, силикатными или карбонатными разностями, а смешанной окисно-силикатно-карбонатной железисто-кремнистой формацией. Поэтому анализ соотношений между железорудными минералами в таких породах сводится к комплексному рассмотрению всех реакций, приведенных в таблице III.

Поскольку в предыдущих разделах уже приведены результаты определения соотношений между окисными, окисными и силикатными, а также окисными и карбонатными железорудными минералами, в настоящем разделе представляется необходимым определить соотношения только между сидеритом и силикатами двухвалентного железа.

В соответствии с реакциями 4.1 и 4.2 (табл. III) равновесие сидерита с силикатами Fe^{2+} определяется температурой и парциальным давлением (фугитивностью) углекислоты в системе. В стандартных условиях равновесие между сидеритом и миннесотаитом устанавливается при P_{CO_2} равном $10^{-2,52}$ атм. С повышением температуры до 400, 500 и 600°K равновесная фугитивность углекислоты возрастает до значений $10^{+0,2}$, $10^{+1,74}$ и $10^{+2,71}$ атм соответственно (рис. 15).

Из количественных соотношений f_{CO_2} и температуры построена Р-Т диаграмма равновесия сидерита с силикатами двухвалентного железа в гидротермальных растворах. (рис. 16). В соответствии с диаграммой в низко- и среднетемпературных гидротермальных условиях (до 250–280°C) миннесотаит и сидерит могут устойчиво существовать только при сравнительно невысоких давлениях углекислоты (до 100 атм). В высокотемпературных (более 250–280°C) гидротермах в результате дегидратации миннесотаита в породах появляется грюнерит. Ассоциация сидерит-грюнерит может устойчиво существовать уже при значительно более высоких давлениях углекислоты (более 200 атм). Величины P_{CO_2} и температура устойчивого существования этой ассоциации соответствуют Р – Т условиям фации зеленых сланцев.

Однако, следует отметить, что равновесие грюнерита и сидерита определяется главным образом не температурой, а давлением углекислоты или карбонатностью гидротермальных растворов.

При низкой карбонатности сидерит замещается железистыми силикатами. Этому замещению способствует также и разница в степени падения растворимости сидерита и силикатов железа с повышением температуры (рис. 11). Именно за счёт более резкого падения растворимости силикатов по сравнению с сидеритом равновесие в системе смещается в сторону силикатов. И лишь увеличение карбонатности растворов может привести к обратному процессу.

Интересной в связи с этим представляется и диаграмма соотношений между силикатами и сидеритом в зависимости от кислотности и температуры гидротермальных растворов (рис. 17), на которой виден сдвиг границы между полями сидерита и силикатов Fe^{2+} с повышением температуры в область кислых сред. Однако, при более высоких температурах сдвиг этот уменьшается: так, если при повышении температуры от 298 до 400°K граница равновесия сидерит-силикат смещается в сторону кислых сред на 1,5 единицы рН, то дальнейшее повышение температур от 400 до 500°K и от 500 до 600°K смещает эту границу уже на 1 и 0,7 единиц рН соответственно.

Суммируя результаты определения соотношений между всеми рассмотренными железорудными минералами, можно говорить об условиях устой-

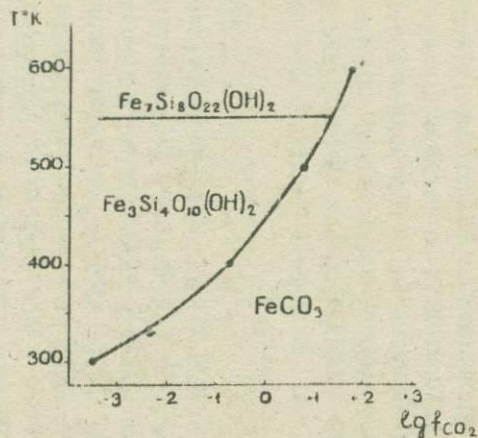


Рис. 15. Соотношения между сидеритом и силикатами железа в зависимости от фугитивности CO_2 и температуры гидротермальных растворов

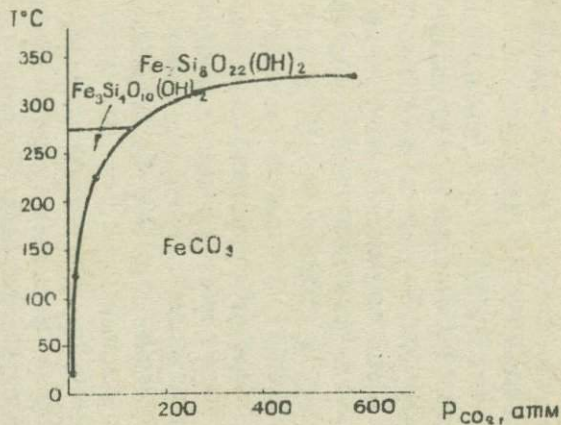


Рис. 16. P-T-диаграмма соотношения сидерита с силикатами железа в гидротермальных условиях

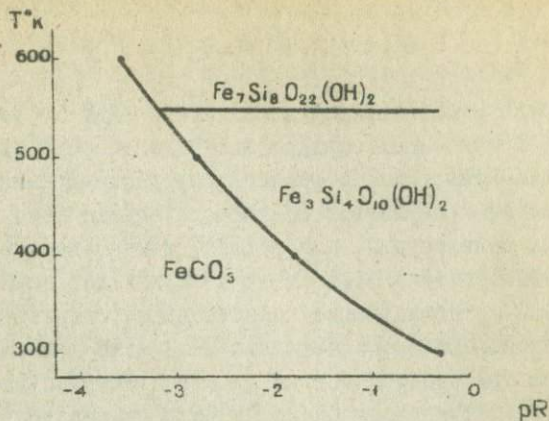


Рис. 17. Соотношения между карбонатами и силикатами железа в зависимости от температуры и кислотности гидротермальных растворов.

чивого существования различных минеральных ассоциаций в гидротермальных условиях.

При температурах до 100°C и давлениях углекислоты не менее 10^{-2} атм устойчива гетит-миннесотаит-сидеритовая ассоциация. С увеличением температуры выше 100°C устойчива уже магнетит-миннесотаит-сидеритовая ассоциация, причём, доля магнетита в ней растёт по мере повышения температуры за счёт уменьшения количества силикатов. При температурах, соответствующих фации зелёных сланцев и давлениях углекислоты выше одной атмосферы устойчива магнетит-грюнерит-сидеритовая ассоциация.

Существование сидерита в этих ассоциациях определяется давлениями углекислоты, понижение давления приводит к замещению сидерита магнетитом и силикатами, повышение влечёт за собой замещение магнетита и силикатов сидеритом.

Информация о количественных параметрах, определяющих устойчивость разных ассоциаций в гидротермальных условиях, может быть получена в каждом конкретном случае из приведенных в этой работе расчётных и графических данных. Анализ этих данных позволит судить об эволюции минерального состава железисто-кремнистых пород в условиях взаимодействия их с гидротермальными растворами.

Настоящая работа представляет собой один из этапов в цикле исследований, посвящённых определению условий образования и последующих изменений хемогенных осадочных железисто-кремнистых пород. В приложении приведены результаты расчётного определения условий равновесия основных железорудных минералов (гётита, гематита, магнетита, сидерита, миннесотаита и грюнерита) в водных растворах с температурой от 298 до 600°K, позволяющие количественно оценить физико-химические параметры процессов преобразования железисто-кремнистых пород различного состава при взаимодействии их с гидротермальными водами.

Решение задачи произведено путём последовательного анализа устойчивости отдельных минералов в зависимости от температуры, окислительно-восстановительного состояния, кислотности и карбонатности водных растворов. На основе полученных данных для железисто-кремнистых пород преимущественно окисного, силикатного и карбонатного, а также сложного окисно-силикатно-карбонатного состава определены соотношения и характер преобразований железорудных минералов в гидротермальных условиях.

Расчётные определения производили с использованием термодинамического метода анализа разбавленных водных растворов, разработанного Г.Б.Наумовым и И.Л.Ходаковским (1966) применительно к повышенным температурам. Нами в методику внесены некоторые изменения, позволившие произвести определение соотношений между минералами железа в условиях постоянной кислотности гидротермальных растворов.

С этой целью нами предложена и обоснована замена общепринятой характеристики кислотности водных растворов — pH величиной показателя кислотности. Такая замена оказалась необходимой в связи с тем, что численно равные значения pH при разных температурах характеризуют разный кислотно-щелочной режим: в соответствии с физико-химическим смыслом понятия pH соотношение ионов водорода и гидроксидов в растворе определяется температурной зависимостью константы диссоциации воды. Показатель же кислотности, представляющий собой соотношение активностей ионов водорода и гидроксидов вне зависимости от константы диссоциации воды, позволяет характеризовать одинаковый кислотно-щелочной режим при любых температурах.

В работе приведено детальное изложение методики расчёта гидротермальных равновесий, иллюстрированное примерами определения величин изотермических потенциалов соединений железа, определения

зависимостей между различными переменными параметрами и т.д.

Проведенное исследование носит общий характер - все расчёты выполнены в отрыве от какого-либо конкретного геологического объекта. Поэтому полученные результаты могут быть использованы для решения различных геологических задач преимущественно в сопоставлении с данными других методов исследования. В то же время эти результаты могут быть использованы и самостоятельно при рассмотрении теоретических вопросов гидротермального рудообразования.

Основные выводы, полученные из данных проведенного исследования, кратко могут быть сформулированы так:

1. С повышением температуры гидротермальных растворов происходит дегидратация водных минералов железа:

а - гетит дегидратируется с образованием гематита при 100°C (при давлении, равном давлению насыщенного пара над водой в 1 атм). С повышением давления до 4-х тысяч атмосфер температура дегидратации гетита увеличивается до 180°C ;

б - миннесотаит дегидратируется с образованием грюнгерита в интервале температур $250 - 280^{\circ}\text{C}$, повышение давления в системе изменяет верхний температурный предел существования миннесотаита в незначительной степени.

2. В гидротермальных условиях весьма высокой устойчивостью обладает гематит-магнетитовая ассоциация - ни повышение температуры, ни изменение окислительно-восстановительного состояния или кислотно-щелочного режима водных растворов не могут привести к полному исчезновению одного из этих минералов. С термодинамических позиций такая высокая устойчивость гематит-магнетитовой ассоциации в гидротермальных условиях объясняется буферными свойствами этой системы, обладающей большой окислительно-восстановительной емкостью.

3. В окисно-силикатных железисто-кремнистых породах ассоциация железистых силикатов с окислами трёхвалентного железа устойчива только в условиях устойчивого существования гетита - при более высоких температурах в системе появляются полудторные окислы железа, и по мере повышения температуры доля магнетита в системе увеличивается за счёт замещения им силикатов железа. Именно этим объясняется термодинамическая неравновесность гематита с силикатами железа в средне- и высокотемпературных гидротермальных условиях.

4. В окисно-карбонатных железистых породах сидерит может устойчиво существовать лишь в узком интервале окислительно-восстановительных потенциалов и показателей кислотности, характерных для близких к нейтральным сред. Конкретные величины окислительно-восстановительных потенциалов и показателей кислотности, ограничивающих область устой-

чивости сидерита, определяются сочетанием нескольких переменных параметров — температуры, карбонатности вод и содержания в них растворённого железа: в низко- и среднетемпературных гидротермах (величины температур порядка 130 и 230°C) сидерит устойчив в средах, близких по кислотности к нейтральным при отрицательных значениях Eh (менее -0,3в.). В высокотемпературных гидротермах (температура порядка 330°C) область устойчивости сидерита расширяется в сторону кислых сред и нейтральных (близких к 0) и даже положительных значений Eh.

5. В гидротермальных условиях устойчив парагенезис сидерита с графитом.

6. Соотношения между сидеритом и силикатами железа в окисно-карбонатно-силикатных железисто-кремнистых породах в гидротермальных условиях регулируются главным образом карбонатностью водных растворов. Используя в качестве характеристики карбонатности растворов летучесть угольной кислоты, можно количественно предсказать направленность реакций между сидеритом и силикатами железа в гидротермальных условиях: равновесие между этими минералами осуществляется в низкотемпературных гидротермах при величинах летучести угольной кислоты, равных десяткам атмосфер, в среднетемпературных — сотням и в высокотемпературных — тысячам атмосфер. При более высоких значениях летучести угольной кислоты по сравнению с равновесными сидерит замещает силикаты железа, при более низких — наоборот, происходит замещение сидерита силикатами железа.

7. Устойчивость практически всех рассмотренных железорудных минералов в гидротермальных условиях с повышением температуры увеличивается. Лишь для высших окислов железа в низко- и среднетемпературных гидротермах устанавливается экстремум растворимости.

Используя количественные определения растворимости отдельных железорудных минералов, можно сделать вывод о зависимости устойчивости их по отношению к изменению температуры и кислотно-щелочного режима гидротермальных растворов:

а — при изменении температуры растворов в окислительных условиях (предполагается, что минералы растворяются с образованием преимущественно ионов трехвалентного железа) растворимость высших окислов железа в низко- и среднетемпературных гидротермах колеблется незначительно (в пределах полупорядка), и лишь в высокотемпературных гидротермах на каждые 100 градусов повышения температуры растворимость высших окислов железа падает на 1,3 порядка.

В восстановительных условиях (предполагается, что минералы растворяются преимущественно с образованием ионов двухвалентного железа) во всём интервале температур существования жидких гидротерм растворимость железорудных минералов на каждые 100 градусов повышения температуры

уменьшается: для высших окислов железа на 2,7 порядка, магнетита - на 2, силикатов железа - на 1,3 и сидерита - на 0,3-0,5 порядка.

б - При изменении кислотно-щелочного режима гидротермальных растворов растворимость минералов железа изменяется в следующих пределах: при уменьшении кислотности растворов на две единицы (в стандартных условиях это соответствует изменению pH на одну единицу) растворимость высших окислов железа уменьшается на 3 порядка, магнетита - 2,6, силикатов железа - 2 и сидерита на один порядок.

8. Из данных количественных определений растворимости железорудных минералов по уменьшению устойчивости в гидротермальных условиях их можно расположить в следующий ряд: сидерит — силикаты железа — полурторные окислы железа — высшие окислы и гидроокислы железа.

9. Из полученных расчётных данных представляется возможность оценить для определенных температурных интервалов устойчивость минеральных ассоциаций в различных по составу железистых породах: в окисных - до 100-180°C устойчива гетит-магнетитовая, при более высоких температурах - гематит-магнетитовая ассоциация; в окисно-силикатных - до 100-180°C устойчива гетит-миннесотаитовая, от 100-180 до 250-280°C - гематит-магнетит-миннесотаитовая и при более высоких температурах - гематит-магнетит-грюнеритовая ассоциация; в окисно-карбонатных - до 100 - 180°C - гетит-магнетит-сидеритовая, при более высоких температурах - гематит-магнетит-сидеритовая ассоциация; в окисно-силикатно-карбонатных породах - до 100-180°C устойчива гетит-миннесотаит-сидеритовая, от 100-180 до 250-280°C - гематит-магнетит-миннесотаит-сидеритовая и при более высоких температурах - гематит-магнетит-грюнерит-сидеритовая ассоциация.

ЛИТЕРАТУРА

Барнс Г.Л., Чаманский Г.К. Растворимость и перенос рудных минералов. В кн: "Геохимия гидротермальных рудных месторождений". Изд. "Мир", М., 286, 1970.

Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Изд. "Химия", Л., 1972.

Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. Изд. "Мир", М., 1968.

Дьячкова И.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамические равновесия в системах $S-H_2O$, $Se-H_2O$, $Te-H_2O$ в интервале температур 25-300°C и их геохимические интерпретации. - Геохимия, II, 1358, 1968.

Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. "Химия", М., 1966

Калинин А.С., Кашик С.А. К вопросу о формах растворённого железа в гидротермальных растворах. - ДАН СССР, 182, № 1, 190, 1968.

Колонин Г.Р., Птицын А.Б. Термодинамический анализ условий гидротермального рудообразования. Изд. "Наука". Сибирское отделение, Новосибирск, 1974.

Мельник Ю.П. Теоретическое и экспериментальное изучение условий образования и устойчивости магнетита в метаморфических железистых породах и рудах Криворожских месторождений. В кн: "Проблемы теории и эксперимента в рудообразовании". Изд. "Наукова Думка", Киев, 58, 1966.

Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Изд. "Наукова Думка", Киев, 1972.

Мельник Ю.П., Дроздовская А.А., Воробьёва Е.А., Новые экспериментальные и расчётные данные об условиях отложения докембрийских железисто-кремнистых осадков. - Геологический журнал, 33, вып. 2, 12, 1973а.

Мельник Ю.П., Дроздовская А.А., Воробьёва Е.А., Калинин А.М. Новые экспериментальные и расчётные данные о диагенезе железистых осадков. - Геологический журнал,

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах. I. Термодинамические расчёты минеральных равновесий с учётом водной фазы в единой водородной шкале. - Геохимия, 7, 795, 1968.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). Атомиздат, М., 1971.

Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамические потенциалы ионов в водных растворах при повышенных температурах. - ДАН СССР, 170, 886, 1966.

Наумов Г.Б., Ходаковский И.Л. Термодинамический анализ факторов образования минералов гидротермальных месторождений. - Геохимия, 12, 1561, 1972.

Павлов А.Л. Влияние парциального давления кислорода и температуры на образование ферритов магния и железа в парагенезисе с гематитом. - Геология и геофизика, 1, 33, 1967.

Самойлов В.С., Алехин Ю.В., О режиме кислотности гидротермальных растворов. В кн: "Ежегодник 1970 Сиб.ГеоХи", 193 - 200, Иркутск, 1971.

Щербань И.П., Широких И.Н. Экспериментальные исследования устойчивости кремнисто-сидеритовой и кремнисто-анкеритовой минеральных ассоциаций в гидротермальных условиях. - ДАН СССР, 196, № 1, 187, 1971.

G i r i b a l d o D. Ventajas del pH sobre el pH en la Expresion de la Reaction. - A collection of Papers from Anales Fac Quim y Farm, 2, Montevideo, 1938.

J a m e s H.L. Sedimentary facies of ironformation. - Economic Geology, 49, 3, 1954.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

стр.

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
МЕТОДИКА РАСЧЁТА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАВНОВЕСИЙ	5
Расчёт термодинамических констант соединений же- леза при повышенных температурах	5
Расчёт гидротермальных равновесий железорудных минералов	9
Выражение кислотности водных растворов при повы- шенных температурах	14
РАВНОВЕСИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	18
Окисные железисто-кремнистые породы	18
Силикатные железисто-кремнистые породы	25
Карбонатные железисто-кремнистые породы	28
Окисно-силикатно-карбонатные железисто-кремнистые породы	38
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	42

БФ-23051

ГКП КГЭ зак. №911-500экз.

1652