

ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ГИББСА ДЛЯ СУЛЬФАТОВ МЕДИ ПРИ ПОМОЩИ ЗАДАЧ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

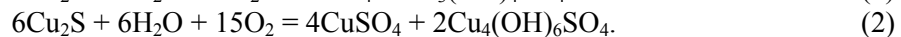
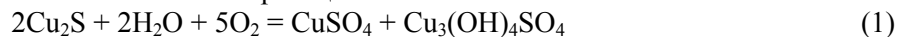
Ерёмин О.В., Винниченко С.В., Юргенсон Г.А. (ИПРЭК СО РАН)

root@cinr.chita.su

Исследование минералогии Удоканского месторождения показало, что в условиях низких температур окисление сульфидов меди (халькопирит, борнит, халькозин) сопровождается появлением кристаллогидратных комплексных сульфатов: гидроантлеритов и гидроброшантитов, удоканита, фиброферрита, бескалиевого ярозита и др. [1]. Для большинства таких минералов отсутствуют какие-либо термодинамические данные.

Расчёт термодинамических равновесий методами выпуклого программирования позволяет проводить оценки физико-химических свойств веществ [2]. Воспользуемся этой возможностью для расчёта стандартных потенциалов Гиббса сульфатов меди.

Запишем две независимые химические реакции в системе Cu-S-O-H:



Расчёты равновесных составов x^* , в предположении однокомпонентных газовой и водной фаз, можно представить как задачи линейного программирования [3]:

$$x^* = \min\{g(x) = \sum_{i=1..5} \Delta_f G_i^0 x_i, Ax = b, x \geq 0\}, \quad (*)$$

где $\Delta_f G_i^0$ - стандартные потенциалы образования Гиббса веществ, участвующих в реакциях (1,2), x_i - их мольные количества, A - стехиометрическая матрица, b - вектор материального баланса.

Прямой задаче (*) соответствует сопряжённая с ней двойственная:

$$y^* = \max\{d(y) = \sum_{j=1..4} b_j y_j, A^t y \leq \Delta_f G^0\}, \quad (**)$$

где штрих – индекс транспонирования.

Из тождественности прямой и двойственной задач ($x^* = y^*$) следует, что компоненты y^* соответствуют вкладу химических элементов в значение свободной энергии Гиббса веществ, присутствующих при равновесии в реакциях (1,2). Выделим пару невырожденных двойственных решений соответствующих реакциям (1,2):

$$y^* = (y^*_H, y^*_S, y^*_O, y^*_{Cu}):$$

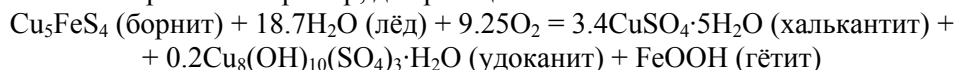
$$y^*_1 = (-45534, -68690, -146114, -8755) \text{ Дж/моль},$$

$$y^*_2 = (-46189, -79170, -144804, -3515) \text{ Дж/моль}.$$

Основываясь на вышеприведённых решениях, проведём расчёты потенциалов по формуле $A^t y^* = \Delta_f G^0$ для простых и основных сульфатов меди (см. табл.).

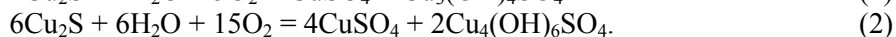
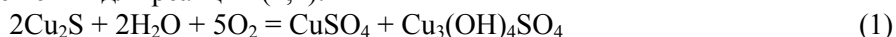
В верхней левой части таблицы содержатся величины $\Delta_f G^0$ из литературных источников [4-6]. В правой части расположены расчётные данные для реакций (1,2). Жирным шрифтом выделены значения, использованные в оптимизационных задачах, и равные им, полученные из двойственных решений. Расхождения расчётных значений с литературными данными не превышают 2 % для простых сульфатов и 1% для основных сульфатов меди. Расхождение оценок между собой не более 0.5 %.

Полученные величины $\Delta_f G^0$ могут быть использованы для анализа геохимических процессов с участием этих минералов. Например, для реакции:



$\Delta_f G^0$ составляет -2925 ± 83 кДж/моль, что обосновывает возможность её протекания в зоне криогенеза. Подобный процесс образования минеральных ассоциаций наблюдался в рудах Удоканского месторождения.

Таблица. Значения стандартных потенциалов Гиббса сульфатов меди из [4-6] и оценки из двойственных решений для реакций (1,2):



Химическая формула (минерал)	$\Delta_f G^0$ (Дж/моль)			Расчёт $\Delta_f G^0$ для реакций (1,2) (Дж/моль)	
	[4]	[5]	[6]	(1)	(2)
Cu_2S (халькозин)	-86200	-86900 -85600		-86200	-86200
CuSO_4 (халькоцианит)	-661900	-661700 -662300	-661700 -662310	-661900	-661900
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пойтевинит)	-918220	-917100 -918100	-918110 -918042	- 899081	- 899081
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (бонатит)	-1400170	-1400000	-1399884 -1399960	-1373443	-1373443
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (халькантит)	-1880060	-1879900 -1879600	-1879578 -1879796	-1847805	-1847805
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (антлерит)		-1446000 -1445600		-1446000	-1432900
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (брошантит)		-1818400 -1817100		-1838050	-1818400
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (познякит)	-2044300	-2044000		-2075231	-2055581
H_2O (жидк.)			-237181	-237181	-237181
$\text{Cu}_8(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (удоканит)				-4183131	-4150381
$\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (лангит, роуволфит)				-2312412	-2292762
$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ктенасит)				-1920362	-1907262
$\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (бутит)				-2322167	-2322167

Литература

1. Юргенсон Г.А. Особенности минералогии и формирования зоны окисления в условиях многолетнемёрзлых пород. Проблемы рудообразования, поисков и оценки минерального сырья // Материалы Всесоюзной конференции, посвящённой 100-летию акад. С.С.Смирнова. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1996. СС. 127-160.
2. Карнов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии // Новосибирск: Наука. 1981. 247 с.
3. Ерёмин О.В., Юргенсон Г.А. Термодинамические модели окисления сульфидных руд в зоне криоминералогенеза как задачи линейного программирования (Удоканское месторождение) // Изв. вузов. Геология и разведка. 2001. №6. СС.153-156.
4. Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. Tsukuba Ibaraki 305. Japan. 1988. V.83. PP. 27-118.
5. Wood T.L., Garrels R.M. Thermodynamic values at low temperature for natural inorganic materials // Oxford University Press. 1987. 265 p.
6. Mercury L., Vieillard Ph., Tardy Y. Thermodynamics of ice polymorphs and «ice-like» water in hydrates and hydroxides // Appl. Geochem. 2001. 16. PP. 161-181.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/mineral-1.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна