ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Hg – H₂O, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ВАЛЕНТНЫХ ФОРМ РТУТИ И ИХ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Алехин Ю.В., Фяйзуллина Р.В., Бычков Д.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, E-mail: alekhin@geol.msu.ru

АННОТАЦИЯ: Методом Ф.А. Скрейнемакера выполнен анализ совместной устойчивости фаз и валентных форм ртути в системе Hg – H₂O в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T$ для интервала температур от -50 до +360°C. Анализ равновесий валентных форм показал, что для состава флюидных фаз ключевым является неавтономность оксидной пленки как фазы на поверхности жидкой ртути. Их одновременное участие в геохимических процессах и цикле ртути демонстрирует особенности миграции и распределения валентных форм ртути в атмосфере, гидросфере и литосфере.

1. ВВЕДЕНИЕ

Общеизвестны валентные состояния ртути: Hg(0), Hg(I) и Hg(II), доминирование которых в природных обстановках определяется именно окислительно-восстановительными условиями. Поэтому выбор летучести кислорода как определяющего интенсивного параметра, наряду с температурой, при анализе фазовых соотношений был неизбежным. В рассмотрение включены 6 фаз: L₁ – жидкая ртутная фаза, L₂ – жидкая водная фаза, G – газ, I – лед воды, S₀ – твердая элементарная ртуть и S₁ – оксид Hg(II), монтроидит, кристаллическая фаза состава HgO. Рассмотрена фаза состава Hg₂O (S₂), гемиоксид ртути (I), и причины ее неустойчивости, а также природа термодинамической неустойчивости твердой фазы Hg(OH)₂. Не было необходимости при анализе устойчивости прибегать к методам полного топологического анализа [1, 2], – достаточно было использовать имеющиеся базы термодинамических величин и хорошо известные константы равновесий форм ртути. Поэтому анализ мультисистемы из 6 фаз был аналогичен нашему детальному исследованию [2] системы H₂O – CO₂, лишь с одним радикальным отличием. В двухкомпонентной системе H₂O – CO₂ все фазовые равновесия анализировались в *P-T*-координатах, и не было поводов изучать компоненты при других валентных состояниях, включая, углеводороды, элементарный углерод, CO и CH₄. Решалась конкретная задача устойчивости соединения CO₂·6H₂O, клатратного газгидрата углекислоты, что впервые в мировой практике позволило показать [1-3] неизбежность образования и устойчивость этой ледяной фазы на полярных шапках Марса. Возврат к этому подходу вызван громкими публикациями [10 и др.] о содержаниях ртути в вечной мерзлоте, в ледяных покровах Земли, при отсутствии хороших версий о природе этих поступ-

лений, фазовых формах связывания (иммобилизации) и реальности вторичной эмиссии.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ совместной устойчивости фаз и валентных форм ртути в системе Hg – H₂O в координатах $\lg f_{O_2} - 1/T$ для интервала температур от -50 до +360°C был выполнен методом Ф.А. Скрейнемакера [9]. Для мультисистемы Hg – H₂O ключевой задачей стал анализ составов фаз и доминирующих растворенных комплексов при моновариантном равновесии L₁L₂G (рис. 1), где обе жидкие фазы меняют состав при изменении f_{O_2} и температуры. В воде главными являются формы Hg_{р-р}⁰, нейтральные гидроксокомплексы Hg₂(OH)₂⁰ и Hg(OH)₂⁰ при полном доминировании комплекса – Hg(I).

Наличие в водной фазе всех трех валентных состояний при атмосферном $f_{O_2} = 0,208$ и хорошо изученная [7] склонность ртутных минеральных фаз образовывать структуры с ковалентной парой –Hg–Hg–, а миналов HgO и Hg₂O – иметь высокое сродство к Hg⁰, заставляет рассматривать L₁ как разбавленный раствор в Hg⁰(ж) этих миналов. Такую версию мы развиваем впервые, а отсутствие экспериментальных и структурных данных по составу фазы L₁ заставляет прибегнуть как к топологическому анализу, так и к решению хорошо известного уравнения Гиббса-Дюгема для сосуществующих жидких фаз L₁L₂ при переменной летучести кислорода. Равновесие заканчивается в невариантной точке с параметрами весьма близкими к тройной точке воды ($T = -0,01^\circ\text{C}$ и $\lg P = -2,236$) для $\Pi_1 L_2 G$, и устойчивость трех водных фаз с жидкой ртутью не вызывает сомнений (рис. 1). Вторая такая же невариантная точка: S₀ $\Pi_1 L_1 G$, – аналог тройной точки для ртути с прекрасно известными табулированными *P-T*-параметрами ($T = -38,8344^\circ\text{C}$, $\lg P_{\text{атм}} =$

твердых фаз: $I + S_0 \rightarrow G$ вплоть до самых низких температур и летучестей кислорода при быстро уменьшающихся давлениях паров над этими твердыми фазами.

Рис. 1. Топологическая схема для системы $\text{Hg} - \text{H}_2\text{O}$.

Таблица. Величины свободных энергий образования

Фаза	$\Delta G_f^{\circ}_{298,15}$, ккал/моль	Источник
Hg ⁰ (ж)	0	
HgO(кр) гекс.	-13,95	ТКВ
HgO(кр) крас.	-14,015	по растворимости фаз (>6 мкм)
HgO(кр) желт.	-13,986	по растворимости фаз (<4 мкм)
Hg ₂ O ⁰	-21,5	Карапетьянц, 1955
Hg ₂ O [⊖]	-13,002	Хим. энциклопедия. Т.4. 1995.
Hg [⊖] (p-p)	10,9256	Алехин и др., 2011
Hg ₂ (OH) ₂ ⊖дисс.	-38,488	согласовано по (Наумов и др., 1971)
Hg(OH) ₂ ⊖дисс.	-65,71	согласовано по (Наумов и др., 1971)
Hg ₂ (OH) ₂ (тв)	-70,6774	согласовано по (Наумов и др., 1971)
Hg ₂ ²⁺ ⊖	36,70	согласовано по (Наумов и др., 1971)
Hg ²⁺ ⊖	39,30	согласовано по (Наумов и др., 1971)
HgOH ⁺ ⊖	-12,50	согласовано по (Наумов и др., 1971)

Все результаты топологического анализа основаны на термодимических данных частиц и фаз в согласованной системе (таблица).

Расчет баланса форм и составов жидких фаз для равновесия L_1L_2G . С использованием данных стандартных энергий образования рассчитано соотношение моляльностей трех доминирующих валентных форм: $Hg^0(p-p)$, $Hg_2(OH)_2^0$ и $Hg(OH)_2^0$ при хорошо известном, многократно (рис. 2) изученном значении валовой растворимости ($\lg m^\Sigma$). Этот расчет через стандартные значения свободной энергии образования должен быть проведен по реакции:

но с учетом летучести O_2 ($0,5 \lg f_{O_2} = -0,341$). В этом случае молярные количества форм равны $\lg m(Hg^0(p-p)) = -8,01$ [5]; $\lg m(Hg(OH)_2^0) = -8,351$ и $\lg 2m(Hg_2(OH)_2^0) = -6,518$.

Новой задачей является подход к проблеме неустойчивости газового гидрата $\text{Hg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то есть клатратного соединения ртути. На предварительном этапе затруднителен выбор между этим газгидратом и клатратом $\text{Hg}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при близких величинах энтальпий образования по правилам супрамолекулярной химии [9] и небольших значениях энтальпий распада клатратов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Все валентные формы, распространенные в природных водах, контрастно различаются своей растворимостью и миграционной подвижностью. Элементарная ртуть из-за низкой растворимости [7] (растворимость элементарной ртути в форме $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ при 25°C составляет $0,977 \cdot 10^{-8}$ моль/л или 1,96 мкг/л, но при суммарной (валовой) растворимости суммы трех валентных форм над жидкой ртутью 61,14 мкг/л), то есть в водной фазе доминирует ртуть в виде нейтрального гидроксокомплекса $\text{Hg}(\text{I})$ состава $\text{Hg}_2(\text{OH})_2^0$, и в подчиненном количестве присутствуют $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$ и $\text{Hg}^0(\text{p-p})$. Полагают, что в атмосфере в газообразном состоянии, первая доминирует в виде паров Hg^0 , являясь главным исходным источником, транзитной формой появления других подвижных и депонированных форм, что, строго говоря, не доказано.

Считается, что в природных водах преобладающей валентной формой является ион двухвалентной ртути, однако это далеко не очевидно, в особенности для ситуации существования источника эмиссии нуль-валентной формы, что следует из анализа электрохимической реакции редокс-диспропорционирования:

Положительное (но малое) значение стандартной ЭДС (0,043В) этой реакции указывает на то, что ионы Hg_2^{2+} в присутствии элементарной формы (например, жидкой ртути) способны легко переходить в ионные димеры: Hg_2^{2+} . А небольшое значение E^0 для жидкой ртути в уравнении Нернста:

$$E = E^0 - \frac{RT}{n} \ln \frac{[\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{Hg}^0(\text{ж})]}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

и именно при наличии жидкой ртути, когда $a(\text{Hg}^0) = 1$, однозначно указывает на реальную возможность преобладания в водах любой из двух других валентных форм: Hg_2^{2+} и Hg^{2+} .

Сдвиг равновесия при наличии нуль-валентной формы легко осуществляется как в природной обстановке, так и при техногенном воздействии. Этот эффект неизбежен и при начальном отсутствии нуль-валентной формы в виде $\text{Hg}^0(\text{p-p})$. Любой сдвиг равновесия в сторону образования $\text{Hg}(\text{II})$ в присутствии $\text{Hg}(\text{I})$ приводит к генерации $\text{Hg}(0)$, которая либо накапливается в капельной жидкой фазе, либо в виде газопаровой фазы поступает в атмосферу. Также при связывании $\text{Hg}(\text{II})$ в хорошо известные хлоридные комплексы, при наличии жид-

кой ртути требует соответствующего уменьшения концентрации иона Hg_2^{2+} при сдвиге равновесия диспропорционирования вправо с образованием жидкой ртути и иона Hg^{2+} . С учетом вышесказанного, при оценке геохимической ситуации важно определение не столько валового состава, сколько соотношений между различными валентными формами ртути, контролирующими тонкие механизмы геохимической миграции. Поэтому в практике аналитических работ необходимо иметь методы, позволяющие рассчитывать доли валентных форм, либо их определять. Неразрешимой является задача аналитического, (то есть препаративного) отделения окисленных форм ртути от элементарной формы в силу полной термодинамической лабильности всех окислительно-восстановительных и гидратационных равновесий. Отдельной проблемой экспериментальной геохимии при изучении цикла ртути является вопрос о том, насколько пары элементарной ртути в растворе и в газовой фазе могут быть гидратированы. По нашим данным, элементарная ртуть в форме $\text{Hg}^0(\text{p-p})$ практически нерастворима в воде. Есть основания считать, что значение в 2 мг/л несколько завышена, но в нормальных условиях окислительной обстановки при летучести кислорода 0,208 атм насыщение воды при контакте с жидкой ртутью обеспечивается именно гидроксокомплексами $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, и главное, $\text{Hg}_2(\text{OH})_2^0$ (до 60 мг/л). Во-первых, элементарная ртуть сама по себе, по своим собственным химическим свойствам должна бы быть близка к благородным металлам, у которых растворимость на 1,5-2 порядка ниже, но её близость к водороду в ряду напряжений демонстрирует двойственность поведения и обуславливает сравнительно высокую способность окисляться. Во-вторых, как мы видим (рис. 2), именно в области высоких температур, когда $\text{Hg}(0)$ начинает абсолютно преобладать над окисленными формами вследствие их полной термодиссоциации, зависимость $\lg m - 1/T$ становится предельно простой линейной функцией. а растворимость ртути вблизи комнатной температуры не дает этой зависимости, то есть концентрации завышены по сравнению с линейным законом, что связано с появлением уже аналитически значимых количеств окисленных форм ртути по сравнению с $\text{Hg}(0)$.

В-третьих, используя наши данные о растворимости Hg^0 в восстановительной обстановке и табулированные данные по давлению пара над жидкой ртутью, легко рассчитать константу

Генри. Согласно формуле $m = V \cdot p$, имеем $\lg V = 0,7$, т. е. величину близкую к константам для таких газов как уголекислота и сероводород, в то время как она должна бы быть близка к константам инертных газов. Приводимые в литературе завышенные значения константы Генри, близкие к константам сильно гидратируемых

сероводорода и уголекислого газа, связаны именно с завышением моляльной концентрации ртути в растворе из-за присутствия в, казалось бы, простом равновесии вода – жидкая ртуть именно доминирующих и лучше растворимых форм ртути других валентных состояний.

Рис. 2. Растворимость ртути как функция температуры.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ равновесий валентных форм показал, что для состава флюидных фаз ключевым является неавтономность оксидной пленки как фазы на поверхности жидкой ртути [8]. Их одновременное участие в геохимических процессах и цикле ртути демонстрирует особенности миграции и распределения валентных форм ртути в атмосфере, гидросфере и литосфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алехин Ю.В., Закиров И.В. Газгидрат CO_2 $5\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$ как наиболее вероятная твердая фаза полярных шапок Марса // Тезисы докладов на Съезде ВМО. – Ленинград, 1971. – С. 21.
2. Алехин Ю.В., Жариков В.А., Закиров И.В. Система $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ и атмосферы планет // Итоги науки и техники. Геохимия. Минералогия. Петрография. – Том 7. – М.: ВИНТИ, 1973. – С. 5-78.
3. Алехин Ю.В., Закиров И.В., Базилевский А.Т., Флоренский К.П. К вопросу о составе полярных шапок Марса // Геохимия, 1977. – № 9. – С. 1283-1287.

4. Алехин Ю.В., Лапицкий С.А., Ковальская Н.В., Бычков Д.А. Компьютерная программа расчета доли адсорбированной ртути при обработке аналитических данных о содержании ее термоформ, полученных на ртутном анализаторе «ИМГРЭ-900» // Прикладная геохимия. Вып. 5. «Компьютерные технологии», 2004. – Т. 5. – С. 224-242.
5. Алехин Ю.В., Загртденов Н.Р., Мухамадиярова Р.В. Равновесие $\text{Hg}^\circ(\text{ж}) - \text{Hg}^\circ(\text{p-p})$ и растворимость элементарной ртути в воде // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2011. № 6. – С. 61–63.
6. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
7. Магарилл С.А., Романенко Г.В. и др. Оксоцентрированные поликатионные комплексы – альтернативный подход к изучению кристаллохимических особенностей структур природных и синтетических оксосолей ртути // Журн. структ. химии, 2000. – Т.41. – №1. – С. 116-126.
8. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1966. – 512 с.
9. Скрейнмакерс Ф.А. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. – М.: ИЛ, 1948. – 215 с.
10. Schuster P.F., Schaefer K.M. et al. Permafrost Stores a Globally Significant Amount of Mercury // Geophysical Research Letter, 2018. – Vol. 45. – P. 1-9.

TOPOLOGICAL ANALYSIS OF PHASE EQUILIBRIA IN THE Hg – H₂O SYSTEM, THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE MAIN VALENCE FORMS OF MERCURY AND THEIR PREVALENCE IN NATURE

Alekhin Yu.V., Fiaizullina R.V., Bychkov D.A.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, E-mail: alekhin@geol.msu.ru

ABSTRACT: The analysis of the joint stability of phases and valence forms of mercury in the Hg – H₂O system in the $\lg f\text{O}_2 - 1/T$ coordinates for the temperature range from -50 to + 360°C was carried out by the F. A. Schreinemakers method. Analysis of equilibrium valence forms showed that for the composition of fluid phases, the non-autonomy of the oxide film as a phase on the surface of liquid mercury is key. Their simultaneous participation in geochemical processes and mercury cycle demonstrates the migration and distribution of valence forms of mercury in the atmosphere, hydrosphere and lithosphere.