

ОХН

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Авт.
В-16

ВАЛЯШКО
~~Владимир Михайлович~~

УДК 541.123+541.135

ПОЛНЫЕ ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 1982

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук,
член-корреспондент АН СССР А. А. Маракушев

доктор химических наук,
профессор Г. Б. Равич

доктор химических наук,
профессор Л. В. Пучков

Ведущее предприятие:

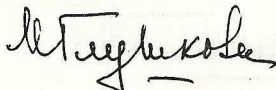
Институт химии неводных растворов АН СССР,
г. Иваново

Защита состоится "18" января 1983 г. в II часов
на заседании Специализированного Совета Д. 002.37.01 при Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: П17071, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "8" января 1982 г.

Ученый секретарь Специализированного
Совета, кандидат химических наук



М. А. Глушкова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Одним из перспективных направлений развития современной науки и техники, позволяющим повышать эффективность существующих промышленных процессов, создавать принципиально новые производства и использовать не доступные ранее полезные ископаемые и новые источники энергии, является применение высоких температур и давлений. Важным аспектом этого направления является то, что применение высоких параметров способствует экономному и производительному использованию как водных, так и топливных ресурсов Земной коры, с ограниченностью запасов которых впервые в своей истории сталкивается человечество.

Уже в настоящее время интенсивно развиваются новые гидрометаллургические методы гидротермального обогащения руд цветных металлов и глинозема, осуществляющие более полное и эффективное извлечение полезных компонентов при значительно меньших расходах воды.

Основой развития современной тепловой и атомной энергетики, таких новых источников энергии, как гелио- и геотермальные источники, МГД генераторы, является использование водных систем при высоких параметрах.

Применение высокотемпературных растворов привело к созданию новой отрасли промышленности - гидротермальный синтез и рост кристаллов.

Генезис большинства рудных полезных ископаемых связан с гидротермальными растворами, поэтому решение задачи научно обоснованного поиска и прогнозирования месторождений в значительной степени связано с возможностью физико-химического моделирования природных водных систем в широком интервале параметров путем машинного термодинамического расчета химических реакций, протекающих в Земной коре.

К важнейшим сегодняшним потребителям сведений о поведении водных систем при высоких температурах и давлениях следует отнести также промышленные производства по опреснению и очистке вод, перспективные разработки в области электрохимических источников тока и гомогенных атомных реакторов, фундаментальные проблемы космохимии и ряд других отраслей современной науки и техники.

Совершенно очевидно, что масштабы использования промышленных процессов, протекающих при высоких параметрах, будут непрерывно

расширяться по мере истощения дешевых полезных ископаемых и традиционных источников энергии. Объективность и глобальный характер этих причин позволяет с полной уверенностью утверждать, что в недалеком будущем потребность в физико-химических данных по высокотемпературным водным системам существенно увеличится.

Свидетельством этого является создание специальных научных программ по сбору, получению и оценке численных данных по физико-химическим свойствам водных систем в широком интервале температур и давлений, которые осуществляются в рамках как национальных (США, Геотермальная национальная программа; СССР, Координационный план по физико-химическим свойствам водных систем АН СССР и Госстандарта СССР), так и международных (МАСВП, Стандартизация численных данных по свойствам воды и водных растворов при высоких параметрах; ИЮПАК, Проект справочника по растворимости) организаций.

Таким образом, анализ состояния и тенденций развития современной науки и техники со всей убедительностью указывает на актуальность и перспективность научных исследований в области физической химии водных систем при высоких параметрах.

Для каких бы практических целей не предполагалось использовать систему, первым этапом ее физико-химического исследования является установление фазового состояния вещества при интересующих параметрах. Особенно важно осуществление этого этапа для изучения и использования водно-солевых систем при высоких параметрах, при которых, как показывает имеющийся экспериментальный материал, их фазовые ассоциации весьма разнообразны, отличны от равновесий при низких температурах и чрезвычайно сложны для экспериментального определения.

В то же время, современный уровень развития физики и физической химии не позволяет рассчитывать макроскопические свойства водно-солевых систем, исходя из молекулярных характеристик, переходить от свойств чистых компонентов к их смесям и предсказывать фазовые равновесия.

В связи с этим основной целью настоящей работы является исследование в широком интервале параметров влияния температуры, давления и состава на изменение фазовых равновесий в водно-солевых системах и выяснение взаимосвязи установленных закономерностей с особенностями молекулярного строения вещества.

В диссертации защитаются следующие основные положения:

I. Различные типы фазовых диаграмм (отличающиеся набором и последовательностью осуществления гетерогенных равновесий) всегда

могут быть преобразованы один в другой путем непрерывной топологической трансформации отдельных геометрических элементов. Установление законов топологической трансформации позволяет осуществить исчерпывающее описание всех возможных вариантов фазовых равновесий в широком интервале параметров и последовательность их осуществления в реальных системах.

2. Переходная область концентраций от раствора к расплаву, соответствующая изменению системы молекулярных связей в водных растворах электролитов, является общим свойством жидких фаз в широком интервале параметров и отвечает составам растворов, определенным из анализа поведения физико-химических свойств водно-солевых систем.

3. Возникновение расслаивания и смена знака температурного коэффициента растворимости в высокотемпературных водно-электролитных системах связаны с изменением молекулярного строения жидких фаз и осуществляются при концентрациях переходной области, что позволяет прогнозировать концентрационные характеристики соответствующих элементов топологических схем фазовых диаграмм водно-солевых систем.

Научная новизна работы. Получены новые численные данные по фазовым равновесиям в 5 двойных и 7 тройных водно-солевых системах в широком интервале температур (до $400-500^{\circ}\text{C}$ ($673-773\text{ K}$) в солевых, до 750°C (1023 K) в силикатной системах) и давлений (до $1500-2000\text{ кг/см}^2$ ($150-200\text{ МПа}$) в солевых, до 5000 кг/см^2 (500 МПа) в силикатной системах).

Установлены новые типы полных фазовых диаграмм двойных и тройных систем, состоящих из компонентов разной летучести, в результате экспериментального исследования равновесий в системах $\text{BaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{KLiSO}_4-\text{H}_2\text{O}$.

Впервые экспериментально доказано существование метастабильных равновесий расслаивания в бинарных системах 2-ой ($\rho-Q$) группы путем перевода этих равновесий в стабильное состояние при увеличении компонентности системы.

Впервые получены РТХ параметры критической поверхности трехкомпонентной водно-силикатной системы $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ и построена количественная фазовая диаграмма в интервале температур $150-1800^{\circ}\text{C}$ ($423-2073\text{ K}$) и давлений от давления пара до 10000 кг/см^2 (1000 МПа).

Установлен принцип непрерывной топологической трансформации фазовых диаграмм, рассматривающий топологические схемы диаграмм

состояния как этапы непрерывного процесса изменения формы (РТХ параметров) отдельных элементов диаграммы.

Предложен метод вывода полных фазовых диаграмм двойных систем, позволяющий получить исчерпывающее описание всех возможных вариантов диаграмм состояния.

Предложена систематика основных типов полных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем, включающая, как все известные типы диаграмм состояния, так и ряд неизвестных ранее вариантов диаграмм, выведенных методом непрерывной топологической трансформации.

Предложен метод вывода полных фазовых диаграмм тройных систем (не образующих промежуточных химических соединений), исходя из диаграмм состояния пограничных двойных систем и используя систематику основных типов полных фазовых диаграмм двойных систем.

Впервые методом ИК спектроскопии в области валентных колебаний НДО исследованы водные растворы $NaClO_4$ и $LiCl$ в широком интервале концентраций при температурах до $250-350^\circ C$ (623-723 K) и давлениях до 2800 кг/см^2 (280 МПа) и показано, что существенные изменения состояния молекул воды при добавках электролита завершаются при концентрациях 10-15 мол %.

Получены новые численные данные по электропроводности водных растворов хлоридов, нитратов и сульфатов Li , Na , K , Rb , Cs и перхлоратов Li , Mg , а также хлоридов Mg , Al , Ga , In и нитрата Mg в интервале концентраций от 0,25-0,5 мол % до насыщения при температурах $18-25^\circ C$ (291-358 K).

Концепция переходной области, рассматривающая изменение водоподобной системы молекулярных связей в разбавленных растворах на расплавоподобное строение концентрированных растворов, распространена на высокотемпературные жидкие фазы, отличающиеся ослабленными водородными связями между молекулами воды.

Впервые определены концентрации переходной области раствор-расплав в гидротермальных системах с 1-1, 1-2, 2-1 и 2-2 электролитами и установлено возникновение расслаивания и смены знака температурного коэффициента растворимости в переходной области составов, что позволяет прогнозировать концентрационные характеристики высокотемпературных равновесий растворимости и расслаивания на топологических схемах полных фазовых диаграмм водно-электролитных систем.

Новые результаты, методы и положения, защищенные в диссертации, составляют основу нового научного направления - исследование водно-солевых систем в широком интервале параметров с использова-

нием топологических схем полных фазовых диаграмм и взаимосвязи их строения с молекулярной перестройкой раствор-расплав.

Практическая ценность работы. Экспериментальное определение параметров существования концентрированных растворов сульфатов, хлоридов, фторидов, вольфраматов и молибдатов натрия и калия позволяет использовать эти жидкие фазы в качестве высокотемпературных растворителей и сред для гидротермального синтеза и перекристаллизации монокристаллов.

Численные данные по растворимости вольфрамата натрия в высокотемпературных растворах фторида, карбоната и фосфата натрия использованы в работах Московского института стали и сплавов по совершенствованию содового метода и созданию новых фторидных и фосфатных технологий гидрометаллургической переработки шеелитовых концентратов.

Получение количественной фазовой диаграммы системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$ в области кристаллизации кварца позволило определить условия гидротермального синтеза кварца в отсутствие "тяжелой" фазы и рекомендовать оптимальные режимы работы промышленных установок с целью повышения эффективности использования оборудования и улучшения качества продукции на заводе "Кристалл" (предварительная оценка экономического эффекта 300 тыс. рублей в год) и во Всесоюзном институте минерального сырья (ВНИИСИМС).

Данные по растворимости фторида натрия в воде и растворах хлоридов позволили объяснить высокотемпературные условия генезиса хорошо растворимого при низких температурах минерала виллиомита (NaF), встречающегося в щелочных магматических породах.

Исследование фазовых равновесий в системах $K_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$ и $SiO_2-Na_2O-H_2O$, подтвердивших топологическую схему полной диаграммы состояния тройной системы, характеризующуюся переходом метастабильной области расщепления в стабильную при увеличении числа компонентов, позволяет рекомендовать схему этой фазовой диаграммы в качестве наиболее общей модели последовательности фазовых превращений в геологических процессах охлаждения магматических расплавов и формирования природных гидротермальных растворов.

Разработка методов вывода полных фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных систем позволяет значительно сократить объем экспериментальных исследований при изучении высокотемпературных равновесий, сводя постановку эксперимента к решению задачи выбора одного из нескольких теоретически возможных вариантов диаграмм

состояния и направленного определения параметров интересующих равновесий в уже известном типе фазовой диаграммы.

Установление общности состояния переходной области растворов и определение концентраций этой области для различных типов электролитов позволяет прогнозировать характер поведения физико-химических свойств жидких фаз в широком интервале параметров и получить первые численные характеристики топологических схем полных фазовых диаграмм водно-электролитных систем.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на следующих Международных и Всесоюзных совещаниях, симпозиумах и семинарах:

- Международный геохимический конгресс (Москва, 1971 г.);
- Международная конференция по электрохимии водных растворов электролитов при высоких температурах и давлениях (Суррей, Англия, 1973 г.);
- I, II Международные симпозиумы по взаимодействию вода-порода (Прага, Чехословакия, 1974 г.; Страсбург, Франция, 1977 г.);
- X Международная конференция по свойствам водяного пара (Мюнхен, ФРГ, 1979 г.);
- У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу (Москва, 1976 г.);
- IX, X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (Иркутск, 1973 г.; Киев, 1978 г.);
- II, IV Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама (Нальчик, 1974 г.; Ташкент, 1980 г.);
- I, II Всесоюзный симпозиум по экспериментальному исследованию эндогенного рудообразования (Новосибирск, 1977 г.; Черноголовка, 1981 г.);
- IV, V Всесоюзная Менделеевская дискуссия (Иваново, 1975 г.; Ленинград, 1978 г.);
- Ежегодные совещания экспериментаторов в ГЕОХИ АН СССР (1965-1981 г.г.);
- I, II Всесоюзное совещание по химии и технологии редких и рассеянных элементов (Ереван, 1978 г., 1981 г.);
- 39-е Курнаковское чтение (Москва, 1980 г.).

Отдельные результаты докладывались на Ежегодных конференциях ИОНХ АН СССР (1969-1981 г.г.); научных семинарах ИЭМ АН СССР (1979 г.), ВНИИСИМС (1975, 1979 г.г.), Кафедры физики высоких давлений МГУ (1980 г.), ГИАП (1981 г.), Кафедры физической химии ЛТИЦБП (1982 г.), Кафедры неорганической химии Ивановского химико-техно-

логического института (1982 г.), НТС завода "Кристалл" (1980 г., 1981 г.); расширенных заседаниях Комиссии по свойствам водных систем в широком интервале параметрах при СНК КОДАТА и МАСВП (Новосмоковск, 1979 г.; Ростов-на-Дону, 1980 г.; Москва, 1981 г.); научном семинаре проф. Э.У.Франка (Университет Карлсруэ, ФРГ, 1976 г.); научном семинаре проф. Г.М.Шнайдера (Рурский университет, г.Бохум, ФРГ, 1976 г.); научном семинаре проф. В.Люка (Марбургский университет, ФРГ, 1976 г.); научном семинаре проф. Г.Уздовского (Геттингенский университет, ФРГ, 1976 г.).

Публикации. Содержание диссертации отражено в 52 публикациях в научных журналах (Ж.неорг.химии, Докл.АН СССР, Ж.Коорд.химии, Геохимия, Ж.физ.химии, *Ber. Bunsen. Gesel. Phys. Chem., Z. Naturforschung*) и в сборниках международных и всесоюзных соещаний.

В 15 публикациях (без соавторов) изложены основные положения, защищаемые в диссертации. Вместе с тем на основе развитого автором подхода и для его подтверждения в диссертации широко используются данные, полученные и опубликованные совместно с М.И. Равичем, М.А.Урусовой, И.Н.Лепешковым, А.К.Лященко, И.А.Кириленко, Е.Е.Виноградовым (ИОНХ АН СССР), А.П.Жидиковой, Л.Н.Когарко, И.Л.Ходаковским (ГЕОХИ АН СССР), Г.В.Евдокимовой, А.Н.Зеликманом, Н.Н.Раковой (Московский институт стали и сплавов), М.Бубаком, Э.У.Франком (Университет Карлсруэ, ФРГ), М.Г.Валяшко (МГУ им. М.В.Ломоносова), Л.И.Ивановой (ИЭМ АН СССР), а также результаты кандидатских работ К.Г.Кравчука и А.А.Иванова, выполненных под руководством автора.

Всем своим соавторам приношу искреннюю признательность за активное и плодотворное сотрудничество.

Автор благодарит членов-корреспондентов АН СССР Ю.А.Буслаева, В.А.Жарикова, Г.А.Крестова, профессоров И.Р.Кричевского, В.Люка, О.И.Мартынову, А.Ю.Намиота, О.Я.Самойлова, Г.М.Шнайдера, докторов наук Б.П.Голубева, И.П.Иванова, С.Д.Малинина, Б.Н.Рыженко, И.Д.Рябчикова, Г.М.Сафронова, Г.В.Юхневича, старших научных сотрудников Ю.П.Алешко-Ожевского, Ю.В.Алехина, И.И.Янтипову-Карагаеву, М.Н.Буслаеву, Е.Г.Валяшко, А.С.Вигдорова, В.Е.Горбатого, В.И.Зарембо, М.Я.Зельвенского, Л.Д.Кригмана, Г.Г.Лихоидова, Р.К.Мазитова, Н.Г.Сретенскую, В.М.Шмонова, К.И.Шмуловича, а также А.Ф.Борину, И.В.Закирова, С.Н.Львова, Д.Н.Максимова за полезные дискуссии, советы, замечания и помощь в преодолении научных и технических

ких проблем, неоднократно возникавших как в ходе исследовательских работ, так и при написании диссертации.

Выполнение этой работы в значительной степени стало возможным благодаря содействию и поддержке, которую автор неизменно получал от заведующего лабораторией, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора, доктора химических наук И.Н.Лепешкова, со стороны своих ближайших коллег М.А.Урусовой, К.Г.Кравчука, А.А.Иванова, В.А.Кецко и В.В.Казакова, а также всего коллектива Лаборатории химии и технологии природных солей ИОНХ АН СССР, которым автор приносит свою глубокую благодарность.

С особой признательностью автор вспоминает своего учителя — профессора, доктора химических наук Марка Ильича Равича, под чьим влиянием формировались научные интересы автора, выбор тематики и направления исследований, обобщенных в настоящей работе.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения, общих выводов, списка цитированной литературы (451 ссылка) и приложения, где в табличном виде представлены, полученные с участием автора численные данные, относящиеся ко всем разделам работы, и свидетельства о практическом использовании результатов исследований.

Диссертация изложена на 288 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц (включая 35 таблиц в приложении) и иллюстрирована 134 рисунками.

Размещение материала в тексте соответствует логике развиваемого в работе научного направления, поэтому изложение основного содержания диссертации будет даваться параллельно с представлением соответствующих разделов.

✱

✱

✱

Существующие представления о гетерогенных равновесиях основываются на классических трудах Дж.В.Гиббса и работах голландских физико-химиков школы И.Д.Ван дер Ваальса, в которых были сформулированы понятия о компонентах и фазах, термодинамические условия равновесия и правило фаз, показано, что вполне общим аналитическим описанием фазового состояния системы является уравнение состояния.

Крупнейший вклад в развитие учения о гомогенных и гетерогенных равновесиях внесли исследования Н.С.Курнакова и его учеников по топологии и метрике химических диаграмм, создавшие новое на-

правление общей и физической химии — физико-химический анализ. Очевидно, что основные принципы физико-химического анализа распространяются целиком и полностью на фазовые диаграммы, являющиеся типичным примером химических диаграмм.

Фазовые диаграммы (или диаграммы состояния), представляющие собой графический (геометрический) образ зависимости фазового состава системы от параметров состояния, могут быть получены либо путем теоретических построений, либо в результате экспериментального исследования реальных систем.

Существующие теоретические методы построения фазовых диаграмм, рассмотренные в Главе I, достаточно строги и базируются на таких фундаментальных характеристиках вещества, как уравнение состояния, правило фаз и молекулярные модели фаз. Поэтому результаты соответствующих теоретических построений являются вполне корректными и надежными.

Однако, отсутствие всеобщего и полного уравнения состояния, несовершенство правила фаз в области критических равновесий и недостаточная разработанность методов статистической физики для расчета систем, состоящих из большого числа сложных молекулярных образований, не позволяет, используя указанные методы, получить исчерпывающее теоретическое описание всех возможных вариантов фазовых равновесий и последовательности их осуществления в реальных системах.

Таким образом, прямые экспериментальные исследования остаются не только единственным надежным способом определения фазового состояния конкретных систем, но и важнейшим путем познания новых фазовых равновесий и их возможных комбинаций.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПОЛНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

(по экспериментальным данным)

Н.С. Курнаковым было введено представление о топологии химических диаграмм, как о наиболее общих чертах их строения, характеризующихся числом и относительным расположением геометрических элементов диаграммы вне зависимости от величины (размеров) этих элементов.

Соответственно, топологические схемы фазовых диаграмм, построенные в безразмерной системе координат, описывают набор и последовательность гетерогенных равновесий как совокупность и взаимо-

расположение геометрических образов этих равновесий в РТХ пространстве.

Общеизвестным примером топологических схем являются "рыбки" твердых растворов (равновесие ж-тв) или эвтектический тип диаграммы плавкости.

Топологические схемы диаграмм состояния являются весьма высоким уровнем обобщения, позволяющим, сопоставляя разнородные по своей химической природе вещества, обнаруживать общие закономерности их поведения.

Водно-солевые системы принадлежат к огромному классу систем, состоящих из компонентов разной летучести, к которым относится большинство органических и неорганических систем, образованных компонентами с различными температурами плавления и давления^{ми} пара.

Как показано в работах М.И.Равича и ряда других исследователей, топология фазовых диаграмм всех систем летучий-нелетучий однообразна. Поэтому весьма ценную информацию о равновесиях, возможных в водно-солевых системах в широком интервале параметров, можно получить не только исследуя непосредственно водно-солевые равновесия, но и используя (на уровне топологических схем) экспериментальные и теоретические данные по гораздо более широкому кругу систем, состоящих из компонентов разной летучести.

Этому посвящена Глава 2, в которой, с использованием литературных данных по фазовым равновесиям в двух- и трехкомпонентных органических, водно-органических, газовых системах, выделены основные типы топологических схем полных фазовых диаграмм.

Полными фазовыми диаграммами (или полными диаграммами состояния) называются диаграммы, описывающие все возможные в системе равновесия с участием газовых, жидких и твердых фаз во всем интервале параметров, где существуют гетерогенные равновесия некристаллических фаз.

В связи с тем, что твердофазовые превращения (типа образования кристаллогидратов и твердых растворов) не характерны, а полиморфные превращения не специфичны для высокотемпературных водно-солевых систем, при выделении основных типов полных фазовых диаграмм принято упрощающее условие, предполагающее наличие полной несмешиваемости и эвтектический характер взаимодействия между твердыми фазами отдельных компонентов.

В пределах указанных ограничений все известное многообразие фазовых равновесий при различных параметрах в двойных системах, состоящих из компонентов разной летучести, может быть описано

8 основными типами топологических схем полных фазовых диаграмм (рис. I).

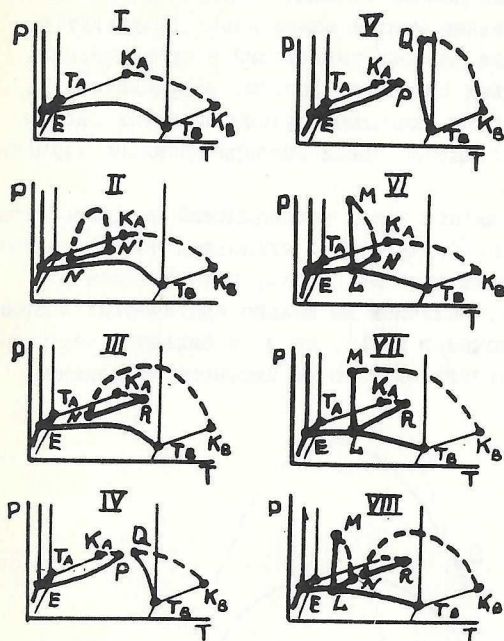


Рис. I. Топологические схемы P-T проекций 8 типов полных фазовых диаграмм двойных систем летучий (A) - нелетучий (B). Тонкие линии - моновариантные кривые однокомпонентных систем; жирные линии - моновариантные кривые двойных систем; пунктирные линии - моновариантные критические кривые двойных систем; T_A, T_B, K_A, K_B - тройные и критические точки компонентов A и B; E, L, M, N, R, Q - инвариантные точки двойной системы, соответствующие равновесиям: $ж-г-тв_A-тв_B$, $ж_1-ж_2-г-тв_B$, $ж_1-ж_2-тв_B$, $ж_1-ж_2-г$, $г-ж-тв_B$, $ж_1-г-ж_2$, $г/ж_1-ж/ж_2-тв_B$.

Для тройных систем, образованных летучим и двумя нелетучими компонентами, в современной литературе рассмотрено всего 5 основных типов полных диаграмм состояния, что, естественно, не описывает все известные варианты фазовых диаграмм реальных систем, исследованных в ограниченном интервале параметров.

Анализ литературных и наших* экспериментальных данных по вод-

* При участии автора осуществлены экспериментальные исследования высокотемпературных равновесий в 5 двойных ($NaF-H_2O, BaCl_2-H_2O, Na_2MoO_4-H_2O, Na_2WO_4-H_2O, KLiSO_4-H_2O$) и 7 тройных ($NaF-(KCl+NaCl)-H_2O; Na_2WO_4-NaF-H_2O; Na_2WO_4-Na_2CO_3-H_2O; Na_2WO_4-Na_3PO_4-H_2O; SiO_2-Na_2O-H_2O; K_2SO_4-KCl-H_2O; K_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$) водно-солевых систем.

но-солевым равновесиям в широком интервале параметров, осуществленный в Главе 3, полностью подтверждает закономерности строения основных типов топологических схем полных фазовых диаграмм, полученных при изучении, главным образом, органических систем. Однако, объем экспериментальных данных по водно-солевым системам при высоких параметрах существенно меньше аналогичных результатов, полученных при исследовании фазовых равновесий в органических, водно-органических и газовых системах. Поэтому не удивительно, что из 8 типов полных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем лишь 5 находят свое подтверждение среди экспериментально изученных водно-солевых систем.

В то же время в результате наших исследований высокотемпературных равновесий в системе $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ установлен новый девятый тип полной фазовой диаграммы двойных систем, отличающийся от схем, приведенных на рис. 1, наличием не только критических явлений в насыщенных растворах (точки p и Q), но и стабильного расслаивания жидких фаз вблизи критической точки летучего компонента (воды) (рис. 2).

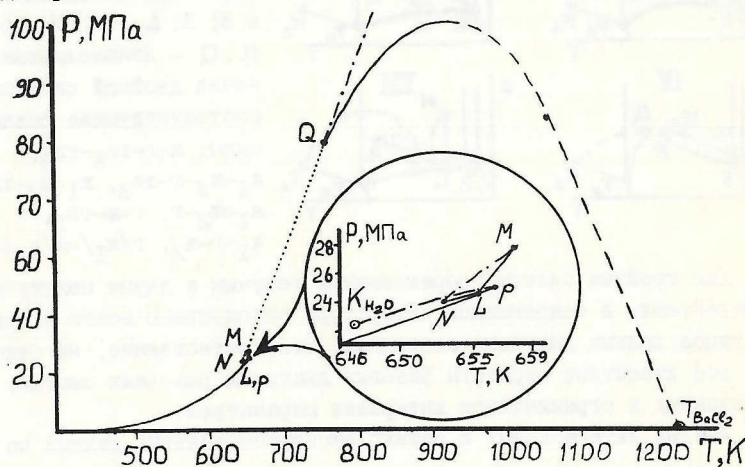


Рис. 2. P-T проекция фазовой диаграммы системы $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Сплошные линии – моновариантные кривые равновесий ж-г-тв, ж₁-ж₂-г, ж₁-ж₂-тв; пунктирная линия – интерполированный участок кривой трехфазного равновесия ж₁-ж₂-тв (ж-г-тв), заканчивающийся в тройной точке соли (T_{BaCl_2}); штрих-пунктирные линии – моновариантные критические кривые ж=г ($K_{\text{A}p}$) и ж₁=ж₂ (NM, луч

Q); точечная линия – метастабильный участок критической кривой $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$; остальные обозначения те же, что и на рис.1.

Это прямо свидетельствует о том, что существующие в литературе сведения не исчерпывают всех возможных вариантов строения полных диаграмм состояния бинарных систем летучий–нелетучий.

При изучении трехкомпонентной системы $K_2SO_4 - KLiSO_4 - H_2O$ также получен новый тип полной фазовой диаграммы, отличающийся от уже известных в литературе переходом метастабильных равновесий расслаивания в стабильные при введении в двухкомпонентную смесь третьего компонента (рис.3).

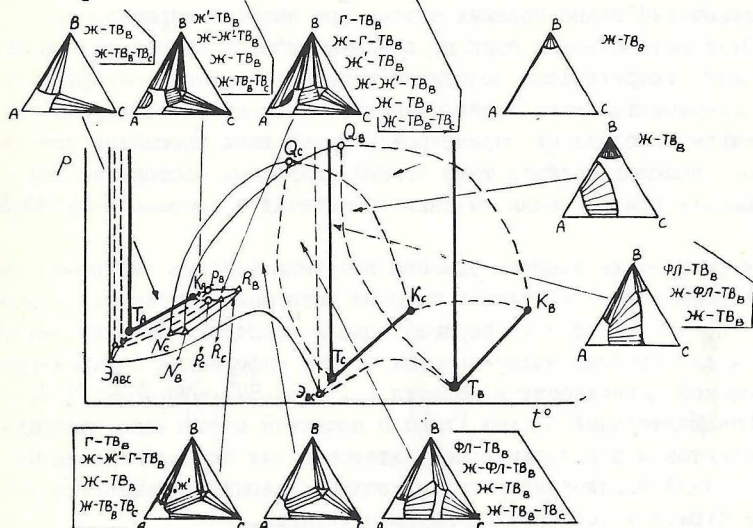


Рис.3. Топологическая схема P-T проекции полной фазовой диаграммы тройной системы летучий (A) – два нелетучих (B, C) и серия треугольных концентрационных схем.

Жирные линии – моновариантные кривые (ж–г, ж–тв) однокомпонентных систем; пунктирные линии – моновариантные кривые двойных систем; сплошные тонкие линии – моновариантные кривые тройной системы; $T_A, T_B, T_C, K_A, K_B, K_C$ – тройные и критические точки компонентов; p_C, p_B, Q_C, Q_B – критические точки систем A–C и A–B, соответствующие равновесиям $\Gamma = \mathcal{J} - \text{тв}_C / \text{тв}_B /$, $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2 - \text{тв}_C / \text{тв}_B /$; $\mathcal{E}_{ABC}, \mathcal{E}_{BC}$ – эвтектические точки систем A–B–C и B–C; N_C, N_B, R_C, R_B – критические точки тройной системы

$$A-B-C, \text{ соответствующие равновесиям } \mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2 - \Gamma - \text{ТВ}_C / \text{ТВ}_B /,$$

$$\Gamma = \mathcal{J}_1 - \mathcal{J}_2 - \text{ТВ}_C / \text{ТВ}_B /.$$

Основные типы топологических схем полных фазовых диаграмм являются не только удобным способом обобщения информации, получаемой в результате физико-химических исследований. Знание возможных вариантов схем полных фазовых диаграмм позволяет направленно планировать экспериментальные исследования новых систем и обоснованно интерпретировать и сопоставлять получаемые в опыте данные. Таким образом появляется реальная возможность оптимизации технически сложных и трудоемких экспериментальных исследований фазовых равновесий водно-солевых систем при высоких параметрах.

Этот методический подход, заключающийся в выборе одного из нескольких теоретически возможных вариантов фазовых диаграмм путем экспериментального исследования равновесий и последующем направленном определении параметров интересующих элементов уже известного топологического типа полной диаграммы состояния, был использован при изучении фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.

В результате впервые удалось получить фазовую диаграмму этой практически важной системы в широком интервале температур и давлений. Причем, в ходе экспериментальных исследований получена уникальная для тройных водно-солевых систем информация о параметрах критической поверхности в области составов $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Заключительный раздел Главы 3 посвящен обсуждению прикладных аспектов использования результатов наших экспериментальных исследований высокотемпературных водно-солевых равновесий в различных отраслях современной науки и техники.

НЕПРЕРЫВНАЯ ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

До сих пор фазовые диаграммы использовались, как наглядный способ изображения, систематизации и обобщения численных данных по фазовым равновесиям, и рассматривались как дискретные геометрические образы не взаимосвязанные друг с другом.

В Главе 4, суммируя накопленный к настоящему времени опыт по различным типам диаграмм состояния в рядах подобных систем, сопоставляя последовательность фазовых диаграмм, полученных в результате аналитического исследования уравнения состояния и расчетов методами молекулярной статистики, а также основываясь на

фундаментальных принципах физико-химического анализа, мы приходим к выводу о том, что схемы фазовых диаграмм являются этапами единого процесса непрерывной топологической трансформации, состоящего в последовательном и непрерывном изменении параметров (трансформации) различных элементов диаграмм состояния.

Сравнение экспериментально подтвержденных типов фазовых диаграмм, имеющих минимальные отличия, позволяет установить основные закономерности их непрерывной трансформации и, используя эти закономерности, продолжить этот процесс, получая новые типы диаграмм. Важной особенностью предлагаемого метода вывода фазовых диаграмм является то, что, во-первых, при непрерывной трансформации геометрических образов исчезает опасность пропуска неизвестного варианта диаграммы и, во-вторых, появляется критерий завершения поиска новых вариантов, когда в процессе непрерывной трансформации получающиеся вновь фазовые диаграммы начинают повторять уже пройденные варианты.

Таким образом открывается перспектива использования фазовых диаграмм как метода исследования возможных в реальных системах вариантов фазовых равновесий, их наборов и последовательности осуществления.

В результате проведенных построений получена систематика полных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем (рис.4), состоящая из 12 схем полных диаграмм состояния, 8 из которых имеют экспериментальные подтверждения, а остальные 4 представляют собой новые комбинации известных фазовых равновесий.

Последовательность фазовых диаграмм в предлагаемой систематике, полученная путем их непрерывной топологической трансформации, обнаруживает корреляцию с направленным изменением молекулярных характеристик компонентов.

Фазовые превращения при движении по вертикальным колонкам систематики (рис.4) соответствуют переходу от систем без расслаивания (ряд "а") к системам с ограниченным расслаиванием (ряд "б"), далее - к системам с расслаиванием, непрерывно переходящем в газоз-жидкое равновесие с общей критической кривой (ряд "в") и, наконец, к замыканию области расслаивания в точку (RN) и возвращению к системам без расслаивания (ряд "а"). Весь этот процесс прослеживается и при аналитическом исследовании уравнения состояния Ван Дер Ваальса, и в теоретических расчетах фазовых равновесий методами молекулярной физики, когда направленно варьируются соответствующие молекулярные параметры "а" (в уравнении Ван дер

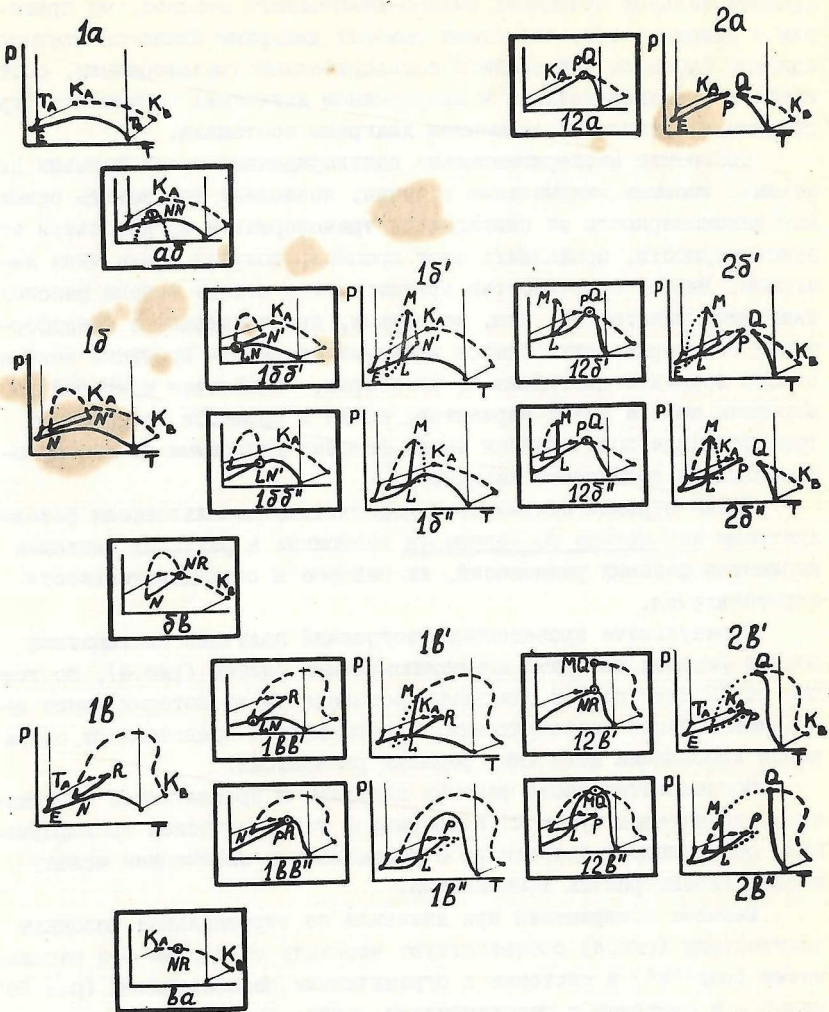


Рис. 4. Систематика основных типов полных фазовых диаграмм двойных систем, состоящих из летучего (А) и нелетучего (В) компонентов.

Диаграммы в рамке — граничные варианты, соответствующие переходу от одного типа диаграммы к другому; обозначения см. рис. I; точки LN, NR, pR, pQ, MQ соответствуют равновесиям $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2 - \Gamma - \text{TB}$, $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2 = \Gamma$, $\mathcal{J}_1 = \Gamma - \mathcal{J}_2 - \text{TB}$, $\mathcal{J} = \Gamma - \text{TB}$, $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2 - \text{TB}$.

Ваальса) и " ξ " — глубина потенциальной ямы (в расчетах методами теории возмущения). В рядах реальных систем с одним постоянным компонентом та же последовательность фазовых превращений сопровождается изменением критической температуры переменного компонента.

Последовательность фазовых превращений при движении по горизонтальным рядам систематики (рис.4) соответствует изменению параметров моновариантной кривой растворимости (ET_B) и коррелирует с изменением температуры плавления переменного компонента в рядах подобных систем с постоянным летучим компонентом. Чем выше температура нелетучего компонента, тем больше вероятности образования систем с критическими явлениями в насыщенных растворах (колонка 2).

Наличие указанных корреляций между последовательностью геометрических преобразований и изменением энергетических характеристик компонентов убеждает в корректности использованного подхода и в предсказательной способности предложенной систематики. Прямым подтверждением этого явились результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системе $BaCl_2 - H_2O$, установившие реальность фазовой диаграммы 2в'' (рис.4), которая первоначально была выведена теоретически.

Систематика на рис.4 дает исчерпывающее описание основных типов полных фазовых диаграмм при следующих ограничениях — 1) в системах отсутствуют твердофазовые превращения (твердые растворы, полиморфные модификации, промежуточные соединения); 2) область расслаивания жидких фаз одна и ограничена со стороны высоких давлений критической кривой $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$; 3) все фазовые равновесия на диаграммах имеют экспериментальное подтверждение.

Снятие запрета на экспериментальную неподтвержденность фазовых равновесий (третье ограничение) увеличивает число вариантов топологических схем с I2 (на рис.3) до 28 и делает систематику замкнутой, т.е. дающей описание всех возможных при данных условиях типов полных диаграмм состояния.

Снятие второго ограничения (обязательность завершения области расслаивания критической кривой $\mathcal{J}_1 = \mathcal{J}_2$ при высоких давлениях) при сохранении двух других условий позволяет вывести I2 типов топологических схем полных фазовых диаграмм, характеризующихся раскристаллизацией несмешивающихся жидкостей при высоких давлениях.

Последовательное устранение всех ограничений ведет к созданию многомерной систематики всех возможных вариантов топологиче-

ских схем полных фазовых диаграмм двойных систем, состоящих из компонентов разной летучести.

В Главе 4 изложен так же новый метод вывода полных фазовых диаграмм трехкомпонентных систем, исходя из диаграмм состояния пограничных двойных систем и используя описанную выше систематику основных типов полных фазовых диаграмм летучий-нелетучий.

Предлагаемый метод основывается на том, что фазовые равновесия тройных систем (в которых не образуется новых химических соединений) возникают в результате распространения в область трехкомпонентных составов и взаимодействия между собой стабильных и метастабильных равновесий пограничных двойных систем. Геометрические образы этих равновесий могут быть представлены как совокупность геометрических образов псевдобинарных сечений тройной системы, испытывающих непрерывные топологические трансформации. Так как крайними членами ряда псевдобинарных сечений являются пограничные бинарные системы, фазовые диаграммы которых известны, то использование систематики основных типов полных фазовых диаграмм двойных систем (рис.4), позволяет установить все этапы непрерывной топологической трансформации, соответствующие фазовым диаграммам псевдобинарных сечений, совокупность которых дает фазовую диаграмму трехкомпонентной системы.

В работе приведены примеры топологических схем и дано описание полных фазовых диаграмм тройных систем летучий-два нелетучих, выведенных с использованием предложенного метода.

Сочетание развитого в настоящей работе принципа непрерывной топологической трансформации диаграмм состояния с методами мультисистем, созданного Д.С.Коржинским и его школой, позволяет уже в настоящее время осуществлять вывод полных фазовых диаграмм (P-T проекции) n - компонентных систем с заранее заданными свойствами.

Возможность теоретического вывода топологических схем полных диаграмм состояния открывает перспективы широкого использования предложенного выше методического подхода для оптимизации экспериментальных исследований фазовых равновесий сложных систем в широком интервале температур и давлений.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Топологические схемы диаграмм состояния предоставляют надежную информацию о возможных наборах и последовательности осуществления фазовых равновесий, но ничего не говорят о параметрах этих равновесий и составах фаз.

Поэтому в Главе 5, переходя к проблемам метрики диаграмм состояния, обсуждаются численные данные по различным фазовым равновесиям водно-электролитных систем в широком интервале температур и давлений.

Результаты этого анализа могут быть сформулированы в виде двух выводов:

1. Особенностью высокотемпературных водно-солевых равновесий является многообразие фазовых ассоциаций, связанное с возникновением несмесимости жидких фаз и критических явлений при температурах выше $200-250^{\circ}\text{C}$ ($473-523\text{ K}$).

2. В высокотемпературных ($> 200-250^{\circ}\text{C}$ ($473-523\text{ K}$)) моновариантных равновесиях расщепления и растворимости знак температурного коэффициента изменения состава жидких фаз меняется при увеличении содержания электролита в растворе. Смена знака происходит в переходной области концентраций, которая постоянна в условиях различных равновесий, но закономерно уменьшается по мере увеличения заряда иона (табл. I).

Так как отмеченные особенности фазовых равновесий в водно-солевых системах связаны с поведением жидких фаз, для выяснения молекулярных причин наблюдаемых явлений мы обращаемся к рассмотрению данных по физико-химическим свойствам водных растворов электролитов и воды в широком интервале температур, давлений и концентраций.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ВОДЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Анализ численных данных по свойствам водных растворов электролитов в широком интервале параметров (Глава 7) показывает, что область температур ($200-250^{\circ}\text{C}$ ($473-523\text{ K}$)) специфична не только с точки зрения фазовых равновесий.

В работах Л.В.Пучкова, М.К.Федорова, В.И.Зарембо и др. показано, что при температурах выше $200-250^{\circ}\text{C}$ ($473-523\text{ K}$) термодинамические функции растворения характеризуются большими отрицатель-

Таблица I.

Концентрации переходной области, соответствующие смене знака температурного коэффициента изменения состава жидкой фазы в высокотемпературных моновариантных равновесиях

Системе	мол %	Фазовое равновесие	Система	мол %	Фазовое равновесие
$Li_2SO_4-H_2O$	6,5	ж/фл/-ТВ	$KLiSO_4-H_2O$	5,1	ж/фл/-ТВ
	6,55	ж _I -ж ₂ -ТВ		4,8-5,1	ж _I -ж ₂ -ТВ
	6,55	ж _I -ж ₂		4,9-5,1	ж _I -ж ₂
$Na_2SO_4-H_2O$	7,6	ж/фл/-ТВ	$Na_2WO_4-H_2O$	2,5-3,2	ж _I -ж ₂
	7,4-7,6	ж _I -ж ₂ -ТВ		2,3	ж _I -ж ₂ -Г
	7,4-7,6	ж _I -ж ₂			
$Na_2CO_3-H_2O$	6,7	ж/фл/-ТВ	$Na_2MoO_4-H_2O$	2,1	ж _I -ж ₂ -Г
	7,4-8,3	ж _I -ж ₂ -ТВ		2,2	ж _I -ж ₂
	7,4-8,3	ж _I -ж ₂			
$K_2SO_4-H_2O$	4,6	ж/фл/-ТВ	$BaCl_2-H_2O$	1,2-2,2	ж _I -ж ₂ -Г
	4,3-4,8	ж _I -ж ₂ -ТВ		1,5-5,4	ж _I -ж ₂ -ТВ
	4,3-4,5	ж _I -ж ₂		4,5-5,5	ж _I -ж ₂
$Na_2SO_4-NaOH-H_2O$	10,1	ж-Г-ТВ	$LiO_2F_2-H_2O$	5,1-5,1	ж _I -ж ₂ -Г
$Na_2SO_4-NaCl-H_2O$	10,4	ж-Г-ТВ	$LiO_2SO_4-H_2O$	1,5-2	ж _I -ж ₂ -Г
				1,5-2	ж _I -ж ₂
$Na_2SO_4-NaOH-NaCl-H_2O$	10-1, 10,2	ж-Г-ТВ	$Na_2SO_4-NaOH-H_2O$	10,4	ж-Г-ТВ
			$K_2SO_4-KCl-H_2O$	7,9	ж-Г-ТВ

Примечание: Данные для равновесий ж/фл/-ТВ, ж_I-ж₂ в двойных системах получены в изобарических условиях; данные по равновесию ж-Г-ТВ в тройных системах соответствуют общей концентрации раствора и получены по изменению знака т.к.р. сульфатов и карбоната в растворах хлоридов и щелочей постоянной концентрации.

ными значениями и имеют однотипный вид температурной и концентрационной зависимостей. В низкотемпературных условиях наблюдаются широкие вариации как самих термодинамических величин, так и форм их функциональной зависимости.

В отличие от низких температур при $T > 200^{\circ}\text{C}$ (473 К), судя по спектральным (Э.У.Франк), термодинамическим (М.А.Урусова, Л.В.Пучков, М.К.Федоров и др.) и активационным (Л.В.Пучков) характеристикам, добавка электролита оказывает однообразное упорядочивающее действие на высокотемпературную воду.

При температурах выше $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ (473–523 К) по данным М.К.Федорова, В.К.Сташуленка и др. величина внутреннего давления гидротермальных растворов электролитов уменьшается с температурой в отличие от обратной зависимости при низких параметрах.

Уменьшение электропроводности разбавленных водных растворов электролитов по данным различных авторов (Э.У.Франк, В.Л.Маршалл, И.С.Галинкер, Б.П.Голубев и др.) начинается с температур $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ (473–523 К). Электропроводность низкотемпературных растворов увеличивается при нагревании.

Интерпретация указанных особенностей поведения свойств высокотемпературных водных растворов электролитов, даваемая различными исследователями, неизменно включает представления о разрушении (ослаблении) водородных связей между молекулами воды при нагревании до высоких параметров.

Справедливость этих представлений подтверждается сравнением данных по температурным изменениям свойств разбавленных и концентрированных растворов. Оказывается, что отмеченными выше особенностями обладают лишь разбавленные растворы. Тогда как свойства концентрированных водных растворов меняются существенно меньше и характер их изменения одинаков при всех температурах. Результаты наших исследований процессов комплексообразования $\text{Co}(\text{II})$ в водных растворах LiCl , CsCl и MgCl_2 и их интерпретация в рамках молекулярно-кинетического подхода убедительно показывают, что даже при невысоких температурах роль межмолекулярных взаимодействий вода-вода в концентрированных растворах пренебрежимо мала.

В наиболее "чистом" виде влияние температуры на изменение системы водородных связей удастся проследить при исследовании физико-химических свойств чистой воды, чему посвящена Глава 6.

Анализ имеющихся экспериментальных данных по дифракционным, спектральным (ИКС, СКР), термодинамическим (P_3 , C_p) и кинетическим (η , ϵ , k , ρ_0) свойствам чистой воды в широком интервале

параметров показывает, что температуры 200–250°C (473–523 К) являются максимальными, до которых различные физико-химические свойства воды сохраняют свои аномальные значения и вид их температурной зависимости не претерпевает существенных изменений. При более высоких температурах и значениях этих свойств, и их температурная зависимость приближается к таковым в "нормальных" жидкостях, не обладающих столь специфичной структурой, какая характерна для низкотемпературной воды.

В то же время по данным колебательной спектроскопии, диэлектрических измерений и термодинамических расчетов в высокотемпературной (и даже надкритической) воде сохраняется значительная доля водородных связей, что свидетельствует о сохранении при этих параметрах ближней упорядоченности в системе молекулярных связей и существовании высокотемпературной структурированности жидкой и жидкоподобной надкритической воды.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что в области температур 200–250°C (473–523 К) происходят существенные изменения в системе водородных связей чистой воды и разбавленных водных растворов, отражающиеся в особенностях поведения физико-химических свойств водно-солевых систем при высоких температурах.

Используя тот факт, что вид температурной зависимости ряда физико-химических свойств в гидротермальных разбавленных и концентрированных растворах различен и приближается к поведению тех же свойств, соответственно, в воде и безводном расплаве, мы оценили концентрации переходной области, при которых происходит изменение водоподобного поведения свойств высокотемпературных водных растворов на расплавоподобное.

Аналогичные результаты получены из данных по концентрационной зависимости удельной электропроводности, характеризующейся наличием максимума, положение которого, как показано в диссертации, не случайно, а связано с изменением молекулярного состояния раствора и происходит при любых температурах в результате увеличения концентрации электролита.

Значения концентраций переходной области по данным физико-химических свойств гомогенных водных растворов совпадают с оценкой концентраций переходной области, полученной из анализа температурных коэффициентов изменения составов жидких фаз в условиях различных гетерогенных равновесий.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРОЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ГРАНИЦЕ РАСТВОР-РАСПЛАВ

В области низких температур представление о существовании в водных растворах электролитов по крайней мере двух концентрационных зон, молекулярное строение которых существенно различно, обосновано многими экспериментальными данными, часть из которых приведена в Главе 7.

Система молекулярных связей в разбавленных растворах рассматривается в модельных представлениях как искаженная присутствием ионов низкотемпературная структура воды, а строение концентрированных растворов – как искаженная структура кристаллогидрата или его расплава. Перестройка структуры растворов осуществляется в узкой зоне переходных концентраций, называемых "границей полной гидратации" (К.П.Мищенко), "границей дальней гидратации:" (Г.А.Крестов), "зоной сосуществования водной и кристаллогидратной структур" (О.Я.Самойлов), "критической областью концентраций" (Т.Сато), "переходом от структур с ионно-парными сольватоккомплексами к квазирешоточной структуре раствора" (А.К.Дорощ), "пределом существования льдоподобной структурированности раствора" (А.К.Лященко).

Развитие структурных представлений в области высокотемпературных водных растворов тормозится недостатком надежных экспериментальных данных, позволяющих уверенно судить о состоянии вещества в гидротермальных системах на молекулярном уровне.

В настоящее время методы колебательной спектроскопии, фактически, являются единственным источником получения непосредственной информации о молекулярном состоянии вещества в высокотемпературных водных растворах. Поэтому наиболее убедительные доказательства значительных различий в строении разбавленных и концентрированных гидротермальных растворов основаны на результатах спектроскопических исследований, описанию которых посвящена Глава 8.

В работе подробно описаны методика получения и результаты исследования ИК спектров валентных колебаний молекул воды в растворах NaClO_4 и LiCl при температурах до $250\text{--}350^\circ\text{C}$ ($523\text{--}623\text{ K}$) и давлениях до 300 МПа, выполненных автором в Лаборатории проф. Э.У.Франка (Университет Карлсруэ, ФРГ).

Анализ спектральных характеристик внутримолекулярных колебаний воды, весьма чувствительных к изменению межмолекулярных взаи-

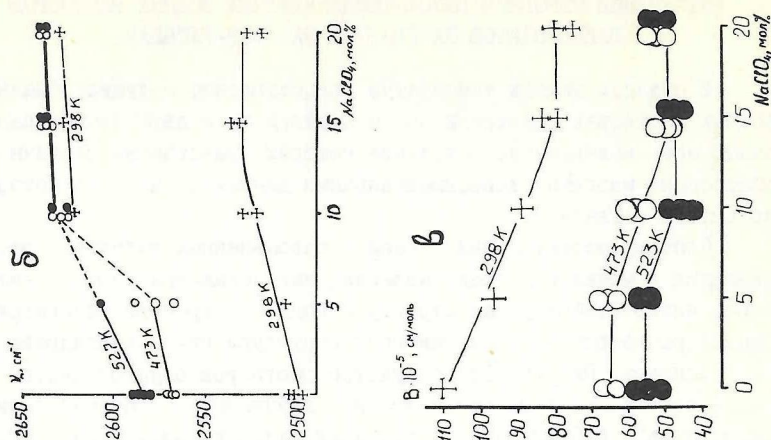
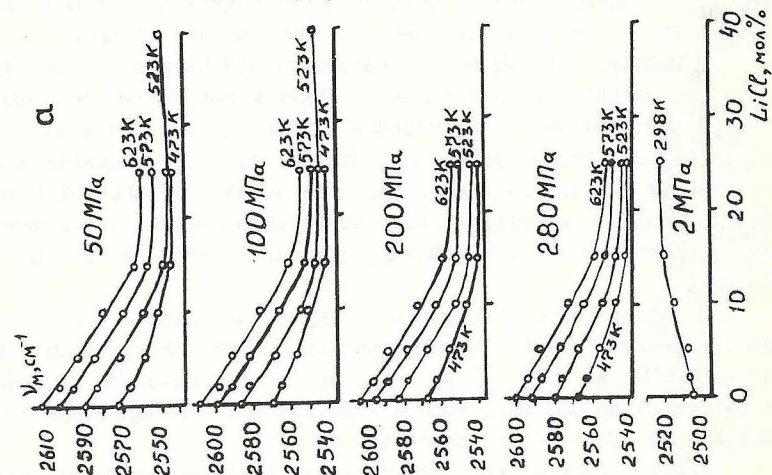


Рис. 5. Изменение спектральных характеристик (ν_M - характеристика максимума поглощения, ν - интегральная интенсивность) валентных колебаний H_2O в зависимости от концентрации LiCl (а) и NaClD_4 (б, в.) при различных температурах и давлениях.

модействий молекул, показывает, что состояние молекул воды в растворах изменяется при прибавлении электролита лишь до концентраций переходной области — 10–15 мол % для 1:1 электролитов (рис.5).

При более высоких содержаниях электролита (вплоть до 40–60 мол %) частота максимума поглощения, интегральная интенсивность и полуширина линии практически не меняются при добавлении новых порций ионов. Это свидетельствует о том, что в концентрированном растворе возникает новая система молекулярных связей, отличающаяся разрушением системы водородных связей и характеризующаяся постоянством ближайшего окружения водных молекул.

Дополнительные сведения о строении концентрированных водных растворов электролитов в широком интервале температур удается получить, анализируя литературные данные по спектрам КР валентных колебаний $ZnCl_2$ в водных растворах и безводных расплавах. Оказывается, что водные растворы при концентрациях выше переходной области (3–6 мол % — 2:1 электролит) характеризуются присутствием тех же структурных образований из ионов, что и безводные расплавы.

Результаты спектральных исследований позволяют объяснить водоподобное поведение физико-химических свойств разбавленных (до переходной области концентраций) растворов сохранением водоподобных структурных группировок (системы водородных связей) и связать расплавоподобные зависимости изменения свойств концентрированных (выше переходной области концентраций) растворов с разрушением системы водородных и возникновением системы ионных связей, обладающей структурными элементами типичными для расплава. Иначе говоря, переходная область концентраций, с точки зрения особенностей молекулярного строения жидкой фазы, соответствует границе между раствором и расплавом.

Убедительным свидетельством кардинальности изменений молекулярного строения высокотемпературных водных растворов на границе раствор-расплав является совпадение значений концентраций переходной области полученных по данным спектральных, термодинамических и кинетических характеристик водных систем (рис.6).

Таким образом, анализ экспериментальных данных, полученных методами колебательной спектроскопии, и результаты исследования физико-химических свойств гидротермальных жидких фаз позволяют утверждать, что концепция переходной области, широко используемая применительно к структуре низкотемпературных водных растворов, может быть распространена на высокотемпературные водно-элек-

тролитные системы и дополнена сведениями о расплавоподобности концентрированных жидких фаз.

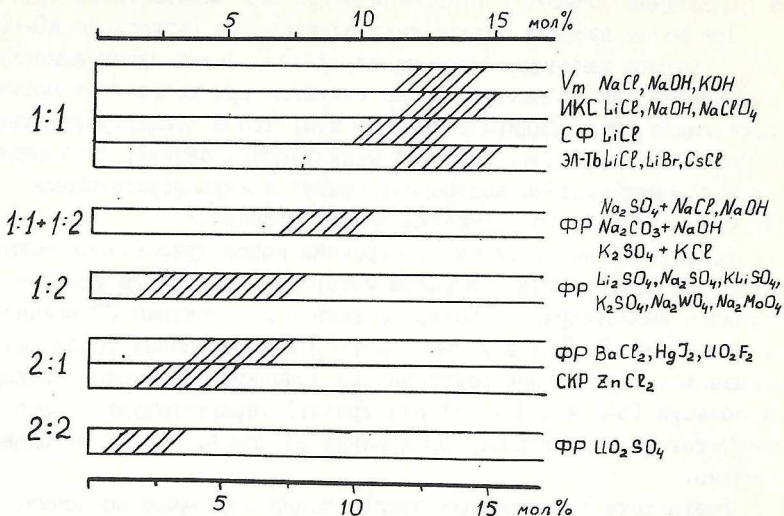


Рис. 6. Концентрации переходной области в высокотемпературных водных растворах 1:1, 1:2, 2:1 и 2:2 электролитов по данным разных методов исследования.

V_m — по результатам объемных изменений; ИКС — по результатам ИК спектроскопии; СФ — по результатам спектрофотометрических исследований; эл-ть — по данным кондуктометрических измерений; ФР — по результатам исследований фазовых равновесий; СКР — по данным спектров комбинационного рассеяния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие представлений о топологии полных фазовых диаграмм предоставляет исчерпывающую информацию о наборах и последовательности осуществления фазовых равновесий в водно-солевых системах при практически неограниченном интервале изменения параметров состояния.

Анализ численных данных по гетерогенным водно-солевым равновесиям позволяет установить целый ряд равновесий, связанных с особенностями поведения жидких фаз при высоких параметрах, возникающих лишь при температурах выше $200-250^{\circ}C$ ($473-523$ К).

Исследование физико-химических свойств воды и водных раст-

воров электролитов показывает, что особенности поведения свойств высокотемпературных жидких фаз связаны в первую очередь с изменением межмолекулярных взаимодействий вода-вода в указанной области температур.

Установление молекулярной природы переходной области концентраций в гидротермальных растворах электролитов вскрывает одну из причин возникновения расслаивания и смены знака температурного коэффициента растворимости (т.к.р.) в высокотемпературных водно-солевых системах. Определение концентраций переходной области для растворов различного типа электролитов дает возможность прогнозировать концентрационный параметр критических равновесий расслаивания и смены знака т.к.р. на диаграммах состояния тех систем, в которых эти равновесия осуществляются.

Таким образом, выяснение молекулярных причин возникновения фазовых равновесий, связанных с изменением строения водных растворов, и определение параметров этих изменений позволяет получить первые, теоретически обоснованные, количественные характеристики топологических схем полных фазовых диаграмм водно-солевых систем.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Создан новый физико-химический подход в исследовании фазовых равновесий водно-солевых систем в широком интервале температур и давлений, использующий результаты развития как фундаментальных положений физико-химического анализа, путем установления общего принципа непрерывной топологической трансформации диаграмм состояния и теоретического вывода схем полных фазовых диаграмм, так и представлений об особенностях молекулярного строения высокотемпературных водных растворов электролитов различных концентраций.

2. Сформулирован принцип "непрерывной топологической трансформации фазовых диаграмм", согласно которому все диаграммы состояния взаимосвязаны, так как являются этапами непрерывного процесса топологической трансформации, состоящего в последовательном и непрерывном изменении параметров геометрических элементов диаграмм. Изменение топологии диаграммы (переход от одной топологической схемы фазовой диаграммы к другой) осуществляется при совпадении параметров различных равновесий, чему соответствует момент соприкосновения разноименных элементов диаграмм.

3. Предложен новый метод вывода полных фазовых диаграмм двухкомпонентных систем, использующий закономерности непрерывной топологической трансформации диаграмм состояния для получения исчерпывающего описания всех возможных вариантов полных фазовых диаграмм.

С использованием предложенного метода в пределах заранее принятых ограничений получена исчерпывающая систематика основных типов полных фазовых диаграмм двойных систем, включающая как все варианты диаграмм уже известные в литературе, так и ряд новых типов полных диаграмм состояния, один из которых был подтвержден в результате наших экспериментальных исследований равновесий в системе $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ при высоких параметрах.

Последовательность изменения фазовых равновесий в рядах диаграмм состояния, полученных методом топологической трансформации, обнаруживает корреляцию с изменением молекулярных характеристик компонентов в рядах реальных систем, обладающих соответствующими фазовыми диаграммами. Это позволяет использовать предложенную систематику для прогноза характера изменения фазовых равновесий в рядах подобных систем с известными, направленно меняющимися характеристиками компонентов.

Показаны результаты последовательного снятия принятых ограничений, ведущие к созданию многомерной систематики всех возможных типов полных фазовых диаграмм двойных систем.

4. Для тройных систем, в которых компоненты не образуют промежуточные соединения, разработан новый метод вывода топологических схем полных фазовых диаграмм, исходя из диаграмм состояния пограничных двойных систем. Метод использует предложенную систематику двухкомпонентных систем и позволяет предсказывать не только моно- и дивариантные равновесия тройной системы, распространяющиеся из пограничных двойных систем, но и неинвариантные ассоциации, возникающие при взаимодействии стабильных и метастабильных фазовых равновесий.

Участие равновесий, которые метастабильны в пограничных двойных системах, в формировании стабильных участков фазовой диаграммы трехкомпонентных систем показано в наших экспериментальных исследованиях систем $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{KLiSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$, где установлен переход метастабильных областей расслаивания в стабильные равновесия.

5. Показано, что в настоящее время всестороннее использование топологических схем полных фазовых диаграмм является единст-

венным научным методом оптимизации сложных экспериментальных исследований фазовых равновесий водно-солевых систем при высоких температурах и давлениях, позволяющим значительно сократить объем экспериментальных работ, сведя их к задачам выбора одного из нескольких теоретически возможных вариантов диаграмм состояния и направленного определения параметров интересующих равновесий в уже известном типе фазовой диаграммы.

Предложенная методология использована при исследованиях фазовых равновесий системы $SiO_2-Na_2O-H_2O$, в результате чего получена количественная диаграмма состояния этой сложной системы в широком интервале температур (150–1800°C (423–2073 K)) и давлений (от давления пара до 10 кбар (1000 МПа)). Причем, впервые для тройных водно-солевых систем получена количественная информация о параметрах критической поверхности в области составов $SiO_2-Na_2SiO_3-H_2O$.

6. Результаты наших экспериментальных исследований фазовых равновесий водно-солевых систем при высоких температурах и давлениях предоставляют обширную количественную информацию, необходимую для практического использования этих систем в различных отраслях современной науки и техники.

Установление параметров существования концентрированных водных растворов сульфатов, хлоридов, фторидов, вольфраматов и молибдатов калия и натрия открывает возможности использования этих жидких фаз в качестве высокотемпературных растворителей и сред для гидротермальной перекристаллизации и синтеза монокристаллов.

Данные по растворимости вольфрамата натрия в гидротермальных растворах NaF , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 использованы в работах Московского института стали и сплавов по совершенствованию существующих и созданию новых автоклавных методов гидрометаллургической переработки шеелитовых концентратов.

Данные по растворимости фторида натрия в воде и растворах хлоридов калия и натрия позволили объяснить высокотемпературные условия генезиса минерала виллиомита, встречающегося в щелочных магматических породах.

Исследования фазовых равновесий в системах $K_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$, $SiO_2-Na_2O-H_2O$, подтвердившие топологическую схему полной диаграммы состояния тройной системы, характеризующуюся переходом метастабильных равновесий в стабильные при увеличении числа компонентов, и показавшие широкое распространение равновесий расслаивания в высокотемпературных водно-силикатных растворах, позволяют рекомендо-

вать схему этой фазовой диаграммы в качестве наиболее общей модели последовательности фазовых превращений в геологическом процессе охлаждения магматического расплава и формирования гидротермальных растворов.

Получение количественной фазовой диаграммы системы $SiO_2-MgO-H_2O$ в области кристаллизации кварца позволило определить условия гидротермального синтеза кварца в отсутствие "тяжелой" силикатной фазы и рекомендовать оптимальные режимы работы промышленных установок с целью повышения эффективности использования оборудования и улучшения качества продукции на заводе "Кристалл" и во Всесоюзном институте минерального сырья (ВНИИСИМС).

7. Анализ численных данных по фазовым равновесиям в водно-солевых системах показывает, что критические явления и расслаивание жидких фаз наблюдаются только при температурах выше $200-250^{\circ}C$ ($473-523$ K). В высокотемпературных моновариантных равновесиях расслаивания и растворимости знак температурного коэффициента изменения состава жидких фаз изменяется при увеличении содержания электролита в растворе в переходной области концентраций, которая постоянна в условиях различных фазовых ассоциаций для одних и тех же и одностипных электролитов, но закономерно уменьшается по мере увеличения заряда ионов.

8. Показано, что ход кривых температурной зависимости спектральных, термодинамических и кинетических характеристик чистой воды изменяется при $200-250^{\circ}C$ ($473-523$ K), свидетельствуя о наличии существенных изменений в молекулярном строении жидкости, свойства которой при более высоких температурах обнаруживают исчезновение аномальных особенностей, характерных для низкотемпературной воды, как для сильно ассоциированной и структурированной жидкости. В то же время наличие водородных связей при высоких температурах (по данным колебательной спектроскопии, диэлектрических измерений и термодинамических расчетов) указывает на сохранение ближней упорядоченности в системе молекулярных связей высокотемпературной воды.

Изменение характера межмолекулярных взаимодействий воды при $200-250^{\circ}C$ ($473-523$ K) объясняет поведение свойств разбавленных гидротермальных растворов электролитов.

9. Концепция переходной области распространена на высокотемпературные водные растворы электролитов на основе результатов исследования этих систем методами колебательной спектроскопии, дающих непосредственную информацию о молекулярном строении гидротер-

мальных растворов и обнаруживающих изменение молекулярного состояния воды и ионов в переходной области концентраций, где завершается разрушение системы водородных связей между молекулами воды и формируется расплавоподобная система связей концентрированных растворов (осуществляется переход раствор-расплав).

Результаты наших ИКС исследований внутримолекулярных колебаний воды в растворах $LiCl$ (0-40 мол %) и $NaClO_4$ (0-20 мол %), выполненных в широком интервале параметров (от 25 до 250-350°C при 25-2800 бар), позволили установить, что существенные изменения состояния молекул воды, сопровождающие введение в раствор электролита и смену связей вода-вода на вода-ион, имеют различный характер при низких и высоких ($> 200^\circ C$ (473K)) температурах и происходят лишь до концентраций 10-15 мол %. Дальнейшее увеличение концентрации практически не сказывается на спектральных характеристиках воды, свидетельствуя о возникновении в растворе новой системы молекулярных связей, в которой система водородных связей (между молекулами воды) разрушена и состояние водных молекул остается неизменным вплоть до очень высоких концентраций.

Сравнение спектров КР валентных колебаний $Zn-Cl$ в гидротермальных растворах и безводном расплаве $ZnCl_2$ показывает, что в водных растворах при концентрациях выше переходной области ($> 3-6$ мол %) присутствует весь набор комплексов Zn (мономер ($ZnCl_2$), тетрахлоркомплексы ($ZnCl_4^{2-}$) и полимерные образования), характерный и для безводного расплава.

10. Концентрации переходной области от раствора к расплаву в высокотемпературных водных системах с 1:1, 1:2, 2:1 и 2:2 электролитами оценены с использованием экспериментальных данных по спектроскопии, кондуктометрии, фазовым равновесиям и объемным свойствам водно-солевых систем. Значения концентраций переходной области, установленные по данным различных физико-химических свойств для одних и тех же или однотипных электролитов, находятся в одном и том же интервале концентраций. По мере увеличения заряда ионов концентрации переходной области закономерно сдвигаются в сторону более разбавленных растворов (от 10-15 мол % для 1:1 электролитов до 2-4 мол % для 2:2 электролитов).

11. Установление молекулярных причин особенностей поведения высокотемпературных ($> 200-250^\circ C$ (473-523 K)) водных растворов и значений концентраций переходной области для гидротермальных растворов различных электролитов позволяет прогнозировать концентрационный параметр критических равновесий расслаивания и смены

знака температурного коэффициента растворимости в тех системах, где эти равновесия возникают.

Таким образом, удастся получить первые численные характеристики топологических схем полных фазовых диаграмм водно-солевых систем.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Растворимость фторида натрия при повышенных температурах (в соавторстве с М.И.Равичем). - Ж.неорг.хим., 1965, т.10, с.204-208.
2. О включениях в апатитах Хибинского и Ловозерского массивов (в соавторстве с Л.Н.Когарко). - Докл. АН СССР, т.166, с.202-205.
3. Исследование включений в Хибинских апатитах (в соавторстве с Л.Н.Когарко, В.В.Лидером, В.Н.Рожанским). - В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т.1. - М.: Наука, 1968, с.125-141.
4. Фазовые равновесия в системе $K_2SO_4 \cdot Li_2SO_4 - H_2O$ при повышенных температурах и давлениях (в соавторстве с М.И.Равичем). - Ж.неорг.хим., 1968, т.13, с.1426-1431.
5. Составы и давление пара эвтонических растворов систем $K_2SO_4 - KLi_2SO_4 - H_2O$ при повышенных температурах (в соавторстве с М.И.Равичем). - Ж.неорг.хим., 1969, т.14, с.1650-1654.
6. Физико-химическое обоснование условий генезиса виллиомита. - В кн.: Геохимия, петрология и минералогия щелочных пород. - М.: Наука, 1971, с.77-85.
7. Фазовые равновесия в бинарных системах и тройных системах I типа. - Геохимия, 1971, № 5, с.534-542.
8. Строение фазовых диаграмм тройных систем II типа. - Геохимия, 1971, № 10, с.1236-1243.
9. Строение фазовых равновесий в системах, состоящих из компонентов разной летучести (тройные системы III типа). - Геохимия, 1971, № 11, с.1304-1314.
10. О возможности обособления водной фазы от силикатного расплава в свете анализа равновесий в системах из компонентов разной летучести (в соавторстве с М.Г.Валяшко). - В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. - М.: Наука, 1972, с.142-151.

- II. Изменение фазовых равновесий в водных системах $p-Q$ типа при увеличении числа нелетучих компонентов (в соавторстве с М.И.Равичем). - В сб.: I Международный Геохимический конгресс, т.П. - М.: Изд. АН СССР, с.214-224.
12. Метастабильные и стабильные равновесия в водно-солевых системах при повышенных температурах и давлениях. - Ж.неорг.хим., 1973, т.18, с.III4-III8.
13. Экспериментальное определение коэффициентов активности молибдата натрия в водных растворах при 25 и 300°C (в соавторстве с А.П.Жидиковой, И.Л.Ходаковским, М.А.Урусовой). - Ж.неорг.хим., 1973, т.18, с.II60-II65.
14. Электропроводность концентрированных растворов сульфатов щелочных металлов при температурах до 75°C (в соавторстве с А.А.Ивановым). - Ж.неорг.хим., 1974, т.19, с.2978-2983.
15. Особенности изменения состава растворов в гетерогенных водно-солевых равновесиях при высоких температурах. - Ж.неорг.хим., 1975, т.20, с.471-480.
16. Особенности межмолекулярных взаимодействий и изменение состава водно-солевых растворов в высокотемпературных равновесиях. - Ж.неорг.хим., 1975, т.20, с.748-753.
17. Растворимость солей в присутствии пара при 350, 370 и 380°C в системе $K_2SO_4-KLiSO_4-H_2O$. - Ж.неорг.хим., 1975, т.20, с.II29-II91.
18. Растворимость Na_2WO_4 в воде и растворах NaF при повышенных температурах (в соавторстве с М.А.Урусовой, Н.Н.Раковой, А.Н.Зеликманом). - Ж.неорг.хим., 1975, т.20, с.2239-2242.
19. Система $Na_2WO_4-Na_3PO_4-H_2O$ при 230°C (в соавторстве с М.А.Урусовой, Н.Н.Раковой, А.Н.Зеликманом, Г.В.Евдокимовой). - Ж.неорг.хим., 1975, т.20, с.2585-2587.
20. Фазовые равновесия в водно-солевых системах и некоторые проблемы растворимости при повышенных параметрах. - В сб.: Эксперимент в минералогии и петрографии. - М.: Наука, 1975, с.127-134.
21. Электропроводность концентрированных растворов хлоридов и нитратов щелочных металлов при температурах до 75°C (в соавторстве с А.А.Ивановым). - М., 1975. - 20 с. - Рукопись представлена Ж.физ.хим., Деп. в ВИНТИ 26 авг. 1975, № 3193-75.
22. Фазовые равновесия в системе $Na_2WO_4-H_2O$ при повышенных тем-

- пературах (в соавторстве с М.А.Урусовой). - Ж.неорг.хим., 1976, т.21, с.2805-2810.
23. О связи комплексообразования Co(II) с межионными взаимодействиями в растворах хлоридов Li и Cs (в соавторстве с А.А.Ивановым, А.К.Ляченко, Л.И.Ивановой). - Координац. хим., 1976, т.2, с.1075-1081.
 24. Фазовые равновесия и свойства концентрированных и разбавленных растворов электролитов при повышенных температурах и давлениях. - В сб.: Термодинамика и строение растворов, т.4. - Иваново, 1976, с.89-106.
 25. Физико-химический анализ водно-солевых систем при повышенных температурах и давлениях. - В сб.: У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. - М.: Наука, 1976, с.32.
 26. Изотермы удельной электропроводности в системах вода-электролит (в соавторстве с А.А.Ивановым). - В сб.: У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. - М.: Наука, 1976, с.38.
 27. Фазовые равновесия в системе $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при повышенных температурах и давлениях (в соавторстве с К.Г.Кравчуком). - В сб.: У Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу. Тезисы докладов. - М.: Наука, 1976, с.175-176.
 28. Система $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ при 350°C и давлении пара растворов (в соавторстве с К.Г.Кравчуком). - Ж.неорг.хим., 1977, т.22, с.278-282.
 29. Особенности межмолекулярных взаимодействий в концентрированных растворах хлоридов по данным спектрофотометрии Co(II) (в соавторстве с А.А.Ивановым, А.К.Ляченко, Л.И.Ивановой). - В сб.: Термодинамика и строение растворов. - Иваново, 1977, с.98-105.
 30. Электропроводность концентрированных водных растворов электролитов при высоких P и T (в соавторстве с А.А.Ивановым). - В сб.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Тезисы докладов к Всесоюзному совещанию. - Новосибирск: Наука, 1977, с.24.
 31. Система $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 225°C (в соавторстве с М.А.Урусовой, Н.Н.Раковой, А.Н.Зеликманом). - Ж.неорг.хим., 1978, т.23, с.553-555.
 32. РТХ параметры критических явлений в растворах системы

- $SiO_2-Na_2O-H_2O$ (в соавторстве с К.Г.Кравчуком). - Докл. АН СССР, 1978, т.242, с.1104-1107.
33. О состоянии воды и строении гидротермальных растворов по данным физико-химических исследований. - В сб.: X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов. - Киев: Наукова думка, 1978, с.20.
 34. Диссоциация сильных электролитов в концентрированных гидротермальных растворах по данным электропроводности (в соавторстве с А.А.Ивановым). - В сб.: X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов. - Киев: Наукова думка, 1978, с.43.
 35. Анализ фазовых равновесий в системе $SiO_2-Na_2O-H_2O$ (в соавторстве с К.Г.Кравчуком). - В сб.: X Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Тезисы докладов. - Киев: Наукова думка, 1978, с.58-59.
 36. О существовании переходной области концентраций в водных растворах электролитов (в соавторстве с А.А.Ивановым). - В сб.: Специфичность и чувствительность методов исследования растворов. Тезисы докладов У Всесоюзной Менделеевской дискуссии. - Л.: Наука, 1978, с.121-122.
 37. Колебательная спектроскопия высокотемпературных водных растворов (в соавторстве с М.Бубаком, Э.У.Франком). - В сб.: Специфичность и чувствительность методов исследования растворов. Тезисы докладов У Менделеевской дискуссии. - Л.: Наука, 1978, с.230.
 38. Исследование фазовых равновесий в системе $SiO_2-Na_2O-H_2O$ при высоких температурах и давлениях (в соавторстве с К.Г.Кравчуком). - М., 1978. - 25 с. - Рукопись представлена ИОНХ АН СССР. Деп. в ВИНТИ 21 окт. 1978, № 3116-78.
 39. О максимуме на изотермах удельной электропроводности в системах вода-электролит (в соавторстве с А.А.Ивановым). - Ж.неорг.хим., 1979, т.24, с.2752-2759.
 40. Электропроводность в стеклообразующей системе $Mg(NO_3)_2-H_2O$ (в соавторстве с А.А.Ивановым, И.А.Кириленко, Е.Е.Виноградовым). - Ж.неорг.хим., 1979, т.24, с.2760-2764.
 41. О поверхности удельной электропроводности растворов на диаг-

- раммах состав-свойство в тройных водно-солевых системах (в соавторстве с А.А.Ивановым, И.Н.Лепешковым). - Ж.неорг. хим., 1980, т.25, с.2793-2800.
42. ИК спектры H_2O в воде и водных растворах $LiCl$ при температурах до $350^\circ C$ и давлениях до 2,8 кбар (в соавторстве с М.Бубаком, Э.У.Франком). - М., 1980. - 35 с. - Рукопись представлена ИОНХ АН СССР. Деп. в ВИНТИ 30 июля 1980, № 3348-80.
43. ИК спектры H_2O в водных растворах $NaClO_4$ при концентрациях 20 мол % и повышенных параметрах (в соавторстве с М.Бубаком, Э.У.Франком). - М., 1980. - 25 с. - Рукопись представлена ИОНХ АН СССР. Деп. в ВИНТИ 30 июня 1980, № 3349-80.
44. Особенности фазовых равновесий в системах $Na_2MoO_4-H_2O$ и $Na_2WO_4-H_2O$ при повышенных температурах (в соавторстве с М.А.Урусовой). - В сб.: Химия и технология молибдена и вольфрама. Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания. - Ташкент: ФАН Узб. ССР, 1980, с.23.
45. Закономерности строения фазовых диаграмм водно-солевых систем в широком интервале температур и давлений. - Ж.неорг. хим., 1981, т.26, с.3044-3054.
46. Закономерности строения фазовых диаграмм двойных и тройных систем, состоящих из компонентов разной летучести (в соавторстве с К.Г.Кравчуком). - В сб.: Второй Всесоюзный симпозиум по экспериментальному исследованию эндогенного рудообразования. Тезисы докладов. - Черногловка, 1981, с.6-10.
47. Phase equilibria in Water-Salt systems: Some Problems of Solubility at Elevated Temperature and Pressure.- In: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, Proc.Intern.Conf., Surrey, England, 1973, p.153-157.
48. High temperature equilibria with the liquid phase and peculiarities of construction of concentrated solutions.- In: Proceeding International Symposium on Water-Rock Interaction.- Prague, Geol.Surv., 1976, p.455-462.
49. Studies of Water-Salt systems at Elevated Temperature and Pressure.- Ber.Buns.Ges.Phys.Chem., 1977, Bd.81, n.4, s.388-396.

50. The Geological Application of Studies of water-salt systems at elevated temperatures and pressures.- In: Proceeding of the 2d International Symposium on Water-Rock Interaction, sec.IV.- Strasbourg, France, 1977, p.191-198.
51. Infrared Absorption of concentrated Aqueous LiCl solutions to High Pressures and Temperatures (with M.Buback, E.U. Franck).- Z.Naturforsch., 1980, Bd.35a, s.549-555.
52. Infrared Absorption of concentrated Aqueous NaClO_4 solutions to High Pressures and Temperatures (with M.Buback, E.U. Franck).- Z.Naturforsch., 1981, Bd.36a, s.II69-II76.



Подписано к печати 05.07.82. Т-13711.
Объем 2,25 п. л. Тираж 150 экз. Зак. 235.

Офсетное производство типографии №3
издательства "Наука"
Москва К-45, ул. Жданова, 12/1.