

УДК 550.41

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ(\text{p-p})$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 100–350 °С И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

© 2024 г. А. А. Якименко^{а*}, А. Ю. Бычков^{а**}

^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yakimenko_alice@mail.ru

**e-mail: bychkov@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 15.06.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 04.10.2023 г.

Исследована растворимость кристаллического MoO_3 в растворах HCl с переменной концентрацией при 100, 155, 200, 250, 300, 350 °С и давлении насыщенного пара. Результаты показали, что растворимость MoO_3 увеличивается с ростом концентрации HCl . С использованием программы OptimA по экспериментальным данным определены свободные энергии комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ$, по которым рассчитаны константы устойчивости $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ$ согласно реакции: $\text{MoO}_3(\text{к}) + 2\text{HCl}(\text{p-p}) \rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$. Значения pK составили: 1.07 ± 0.29 ; 1.06 ± 0.49 ; 1.74 ± 0.71 ; 1.83 ± 0.47 ; 1.50 ± 0.28 ; 0.95 ± 0.57 при 100, 155, 200, 250, 300, 350 °С (давление насыщенного пара).

Ключевые слова: формы нахождения элементов, гидротермальные растворы, молибден, хлоридные комплексы

DOI: 10.31857/S0016752524030049, **EDN:** KKJSTG

ВВЕДЕНИЕ

Модели формирования гидротермальных месторождений сложно представить без определения форм переноса рудных элементов и их распределения между газовой и жидкой фазой в гидротермальном флюиде. Поэтому так важно исследовать соединения, с помощью которых элементы мигрируют в гидротермальных системах. Один из рудных элементов, механизм переноса которого изучен недостаточно – молибден.

Молибден переносится в гидротермальных водонасыщенных флюидах, в которых проявляет высшую валентность +6. Преобладающими формами нахождения молибдена в гидротермальных растворах с низкой минерализацией и в широком диапазоне кислотности являются растворенная молибденовая кислота $\text{H}_2\text{MoO}_4^\circ(\text{p-p})$ и продукты ее диссоциации HMoO_4^- и MoO_4^{2-} (Кудрин, 1985). Термодинамические свойства этих соединений хорошо изучены. Наилучшим образом известны термодинамические характеристики молибдат-иона (Gamsjäger, Morishita, 2015), основанные на многочисленных экспериментах по растворимости молибдатов и термохимическим данным. Константы диссоциации молибденовой кислоты исследова-

ны в работах (Minubayeva, Seward, 2010; Dadze et al., 2017; Dadze et al., 2018).

В ряде экспериментальных работ по растворимости оксида молибдена и твердой молибденовой кислоты при температуре ниже 100 °С показано, что в концентрированных растворах соляной кислоты растворимость сильно возрастает. Увеличение концентрации HCl в растворе, содержащем комплексы Mo(VI) , приводит к образованию хлорокомплексов, преобладающими моноядерными формами среди которых являются $[\text{MoO}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (от 1 до 3.5 М HCl) и $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ(\text{p-p})$ (от 3.5 до 10 М HCl) (Dement'ev et al., 2007). В растворах 0.1 М HCl при 300–450 °С в присутствии ионов калия и натрия растворимость молибдена контролируется образованием комплексов щелочных металлов $\text{KHM}oO_4^\circ$ и $\text{NaHM}oO_4^\circ$ (Кудрин, 1989). В работе (Dadze, 2018) предполагается, что наиболее вероятной формой хлорида Mo(VI) в водных растворах смеси $\text{HCl-HClO}_4\text{-NaCl}$ (до 1 М хлорид-иона) при 573.2 К и давлениях, близких к давлению насыщенного водяного пара, является $\text{MoO}_2(\text{OH})_2\text{Cl}^-$, что согласуется с литературными исследованиями EXAFS и XANES. В растворах $\text{H}_2\text{O-HCl-NaCl}$ при температуре до 385 °С при давлении 600 бар по данным EXAFS и XANES

установлено, что тетраэдрические комплексы, содержащие анион молибдата (MoO_4^{2-}) преобладают в основных и почти нейтральных растворах с концентрацией хлоридов до 5.5 М, при этом нет комплексобразования между MoO_4^{2-} и хлоридами. В сильно кислых растворах преобладают искаженные октаэдрические оксохлорокомплексы MoOmCl_n –2m-п; количество хлоридных лигандов увеличивается с повышением температуры, достигая максимум 5 при 340 °С в 6.21 М HCl (Borg et al., 2012).

Константы реакции образования $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ не были установлены (Карпов, Мохосоев, 1993). Оксихлорид молибдена (VI) MoO_2Cl_2 известен как индивидуальное вещество. В лабораторных условиях оксихлорид молибдена образуется при реакции $\text{MoO}_{3(k)}$ с $\text{Cl}_{2(r)}$ в диапазоне температур от 100 до 750 °С. При нормальных условиях является твердым веществом желтого цвета, легко растворим в водных растворах. При температуре 100–300 °С переходит в газовую фазу (Суворов и др., 1964).

Исследование растворимости оксида молибдена в малоплотной водной фазе показало, что в присутствии HCl образуется гидратированный газовый комплекс $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ (Rempel et al., 2006). Однако изучение устойчивости растворенного оксихлорида молибдена (VI) в плотных водных растворах при повышенных температурах не проводилось.

Цель исследования – по растворимости оксида молибдена (VI) в растворах соляной кислоты определить термодинамические характеристики растворенного оксихлорида молибдена $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ при температуре выше 100 °С и установить условия его преобладания и значение в переносе молибдена гидротермальными растворами.

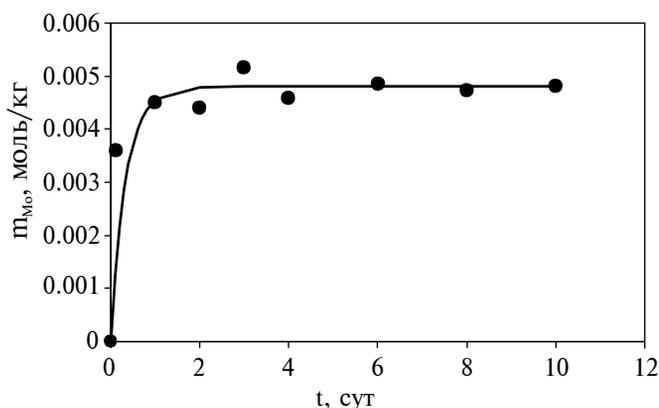


Рис. 1. Зависимость растворимости оксида молибдена (VI) в HCl от продолжительности эксперимента при 155 °С.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах был применен метод растворимости. Эксперименты проводились в растворе HCl от 0.01 до 5 моль/кг H_2O , их готовили путем последовательного разбавления. Исходный раствор HCl был приготовлен объемным методом, его точная концентрация определена с помощью титрования. В качестве растворяемой фазы вводили навески кристаллического MoO_3 (х. ч.).

Эксперименты по растворимости оксида молибдена при температуре от 100 до 200 °С проводили в стальных обоймах с фторопластовыми вкладышами объемом 25 см³. Оксид молибдена (VI) в виде порошка помещался на дно вкладыша, к нему прибавлялся раствор HCl. После проведения эксперимента пенал закаливался воздухом и открывался. Закалочный раствор извлекался и сразу разбавлялся дистиллированной водой.

Эксперименты с растворами HCl при температурах от 250 до 350 °С проводились в кварцевых ампулах диаметром 5 мм. В них загружался кристаллический оксид молибдена (VI) в избытке и раствор HCl концентрацией от 1 до 5 М. После заполнения ампул их запаивали и помещали в автоклав. Коэффициент заполнения составлял приблизительно 0.5, что означало, что в условиях эксперимента присутствовала газовая фаза. Уходом HCl в газовую фазу пренебрегали. Для поддержания давления в автоклав заливалась дистиллированная вода. После извлечения автоклавов из печи, экспериментальные растворы в ампулах закаливали холодной водой. Потом ампулы распиливали с помощью алмазного надфиля, из них извлекали 0.1 мл раствора. Его разбавляли и в нем измеряли содержание растворенного молибдена.

Время установления равновесия в системе было определено с помощью серии кинетических опытов при 155 °С (рис. 1). Кинетическая серия показала, что равновесие устанавливается за 7 суток при данных условиях.

Для определения содержания молибдена в растворе был использован фотометрический роданидный метод (Лурье, 1984). Определение проводилось на спектрофотометре Portlab 501 Spectrophotometer при длине волны, равной 455 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Предел обнаружения составил 0.2 ppm Mo в растворе.

Термодинамические расчеты выполнены с использованием программного комплекса NCh. Результаты экспериментов обработаны в программе OptimA (Shvarov, 2015). Термодинамические данные для расчетов взяты из базы Unitherm. Для недиссоциированной $\text{HCl}_{(p-p)}$ термодинамические

Таблица 1. Растворимость MoO₃ в растворах HCl при температурах 100, 155 и 200 °С

№	m_{HCl} , моль/кг H ₂ O	c_{Mo} , ppm	m_{Mo} , моль/кг H ₂ O
T = 100 °C			
1	1.046	1210	0.013
2	1.54	2280	0.024
3	2.05	5060	0.053
4	2.55	5910	0.062
5	3.00	9340	0.097
6	3.48	14200	0.148
7	3.94	21000	0.219
8	4.40	18600	0.193
9	4.85	18000	0.187
T = 155 °C			
1	0.001	676	0.007
2	0.001	663	0.007
3	0.010	258	0.003
4	0.010	255	0.003
5	0.050	143	0.001
6	0.050	143	0.001
7	0.100	162	0.002
8	0.100	178	0.002
9	0.400	473	0.005
10	0.400	564	0.006
11	0.400	424	0.004
12	0.400	460	0.005
13	0.970	1260	0.013
14	0.970	1220	0.013
15	1.94	3380	0.035
16	1.94	6800	0.071
17	2.85	8880	0.093
18	2.85	18900	0.197
19	4.85	24200	0.252
T = 200 °C			
1	0.541	1560	0.016
2	1.08	4200	0.044
3	1.60	19400	0.202
4	2.10	19000	0.198
5	2.62	22300	0.232
6	3.11	31500	0.329
7	3.69	27400	0.286
8	4.18	55200	0.576
9	4.34	50700	0.529
10	4.85	43000	0.448

характеристики рассчитывались по модели Акинфиева- Даймонда (Akinfiev, Diamond, 2003). Для растворенной молибденовой кислоты и продуктов ее диссоциации использовались термодинамические параметры из работы (Dadze et al., 2018). Коэффициенты активности заряженных водных частиц рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля в 3 приближении в моляльной шкале:

$$\log \gamma = - \left(\frac{A \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} \right) + \log(X_w) + b \cdot I,$$

где *A* и *B* – параметры Дебая-Хюккеля, *z* – заряд, *a* – размерный параметр, *I* – ионная сила, *X_w* – мольная доля воды в растворе, *b* – коэффициент Сеченова (Helgeson, 1969).

РЕЗУЛЬТАТЫ

По значениям содержания молибдена в экспериментальных растворах (табл. 1 и табл. 2), были построены графики зависимости содержания молибдена в растворе от концентрации HCl в логарифмических координатах.

На рис. 2 показана зависимость содержания молибдена в растворе от концентрации HCl от 0.001 до 2.85 М при температуре 155 °С. При концентрациях HCl до 0.1 М растворимость MoO_{3(к)} уменьшается с ростом концентрации HCl. Это объясняется тем, что в таком растворе преобладает HMoO₄⁻. Кроме того, в такой системе присутствует H₂MoO₄^{0(p-p)}. Эти формы образуются согласно следующим реакциям:

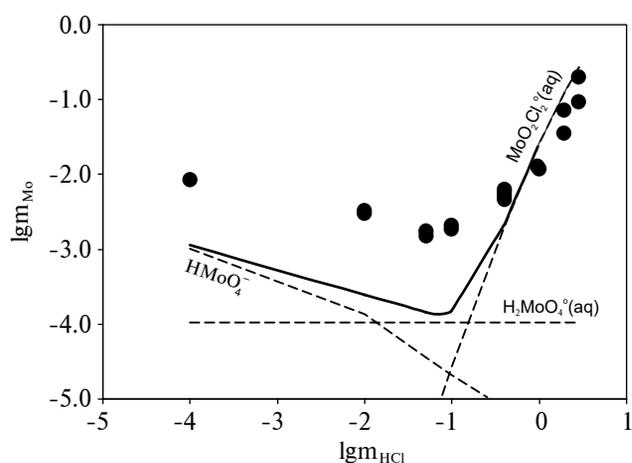
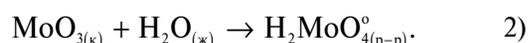
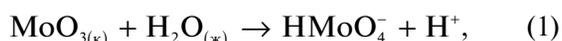


Рис. 2. Зависимость растворимости оксида молибдена (VI) от логарифма концентрации HCl при температуре 155 °С.

Таблица 2. Растворимость оксида молибдена (VI) в растворах HCl при температурах 250, 300 и 350 °С (эксперимент в кварцевых ампулах)

№	m_{HCl} , моль/кг H ₂ O	c_{Mo} , ppm	m_{Mo} , моль/кг H ₂ O
T = 250 °C			
1	0.924	8314	0.087
2	1.296	7650	0.08
3	1.536	14970	0.156
4	1.900	11514	0.12
5	2.357	18145	0.189
6	2.737	35536	0.37
7	3.636	73242	0.763
8	4.850	100978	1.053
T = 300 °C			
1	0.924	14756	0.154
2	1.296	16554	0.173
3	1.536	17339	0.181
4	1.900	26147	0.273
5	2.357	53192	0.554
6	2.737	51036	0.532
7	3.636	72316	0.754
8	4.850	112472	1.172
T = 350 °C			
1	0.924	5505	0.057
2	1.900	40998	0.427
3	1.900	36651	0.382
4	2.737	50315	0.524
5	2.737	40125	0.418
6	3.636	78853	0.822
7	3.636	89500	0.933
8	4.850	117757	1.227
9	4.850	103732	1.081

Проведен расчет по физико-химическим данным из работы (Dadze et al., 2017). Результаты расчета показали более низкие значения растворимости. Вероятно, наши более высокие значения свидетельствуют о том, что в изучаемой системе помимо главной реакции образования H_2MoO_4^0 происходят более сложные взаимодействия. Эти побочные реакции можно объяснить склонностью молибдена к формированию поликислот, поэтому в растворах с низкой концентрацией HCl содержится не только H_2MoO_4^0 и продукты ее диссоциации, но и более сложные ионы, такие как $\text{Mo}_3\text{O}_{11}^{4-}$, $\text{HMo}_3\text{O}_{11}^{3-}$, $\text{HMo}_6\text{O}_{21}^{15-}$ и другие (Sasaki et al., 1959). Поэтому ре-

зультаты при низких концентрациях соляной кислоты не будут рассматриваться.

При моляльности HCl выше 0.1 растворимость оксида молибдена резко увеличивается (рис. 3). В логарифмических единицах наклон этой зависимости близок к 2, что отвечает стехиометрии растворенного соединения MoO_2Cl_2 .

Полученные данные обработаны в программе OptimA, которая позволила определить расчетные значения свободной энергии образования форм. Эта программа позволяет оптимизировать свободную энергию образования соединений в растворе для лучшего описания экспериментальных данных. Были заданы комплексы молибдена с разной стехиометрией. Наилучшее согласие с экспериментальными данными получено для комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$.

Следовательно, растворение оксида молибдена происходит по реакции:



$$K_3 = a_{\text{MoO}_2\text{Cl}_2} / a_{\text{HCl}}^2.$$

По свободным энергиям образования комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ для всех температур рассчитаны константы реакции (3), которые приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчета термодинамических характеристик $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ при параметрах, отличных от экспериментальных, были рассчитаны константы реакции с использованием компонентов раствора, для которых параметры НКФ определены достаточно надежно:



$$K_4 = a_{\text{MoO}_2\text{Cl}_2} / a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{MoO}_4^{2-}}.$$

Зависимость константы реакции (4) была рассчитана по уравнению Брызгалина-Рыженко (Борисов, Шваров, 1992), имеющему всего один эмпирический коэффициент:

$$\frac{|z_i \cdot z_j|}{a}$$

Использование уравнения Брызгалина-Рыженко не вполне корректно для подобных реакций, поскольку предложено было для учета электростатического взаимодействия между ионом металла и лигандами в комплексных соединениях. В данном случае его использование носит утилитарный характер. Как показывает опыт применения это-

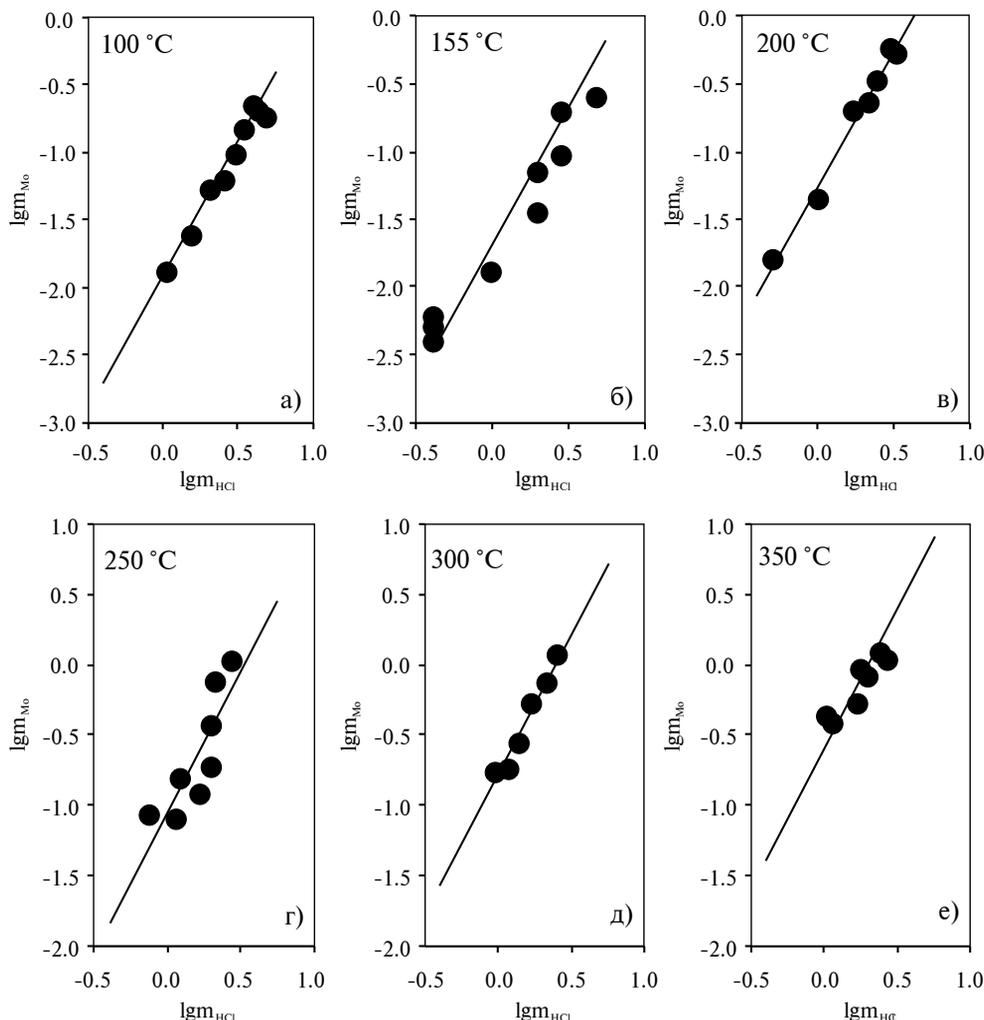


Рис. 3. Зависимость растворимости оксида молибдена (VI) от логарифма концентрации HCl при температуре от 100 до 350 °С.

Таблица 3. Значения lgK для реакции (3)

T эксперимента, °С	lgK
100	1.07 ± 0.29
155	1.06 ± 0.49
200	1.74 ± 0.71
250	1.83 ± 0.47
300	1.50 ± 0.28
350	0.95 ± 0.57

го уравнения, оно достаточно хорошо предсказывает изменение констант многих реакций в водных растворах и может использоваться при небольшом числе экспериментальных данных.

График зависимости константы K_3 от изменения температуры приведен на рис. 4. В этом случае коэффициент:

$$\frac{|z_i \cdot z_j|}{a}$$

получился равным 2.45. По константам равновесия реакции 3 была проведена экстраполяция для более высоких температур: 400 и 450 °С.

По результатам расчетов были построены диаграммы полей преобладания форм молибдена в растворе в системе $\text{MoO}_3\text{--H}_2\text{O--HCl}$ при заданных давлениях и температуре (рис. 5). Границы между полями преобладания форм молибдена были построены при условии равенства концентрации форм. Диаграммы показывают, что с увеличением температуры и давления поле преобладания комплекса $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ расширяется. С повышением температуры HCl становится слабее, а кислота $\text{H}_2\text{MoO}_{4(p-p)}^0$ становится сильнее, что непосредственно влияет на поле преобладания оксихлорида молибдена. И если при низком давлении и темпе-

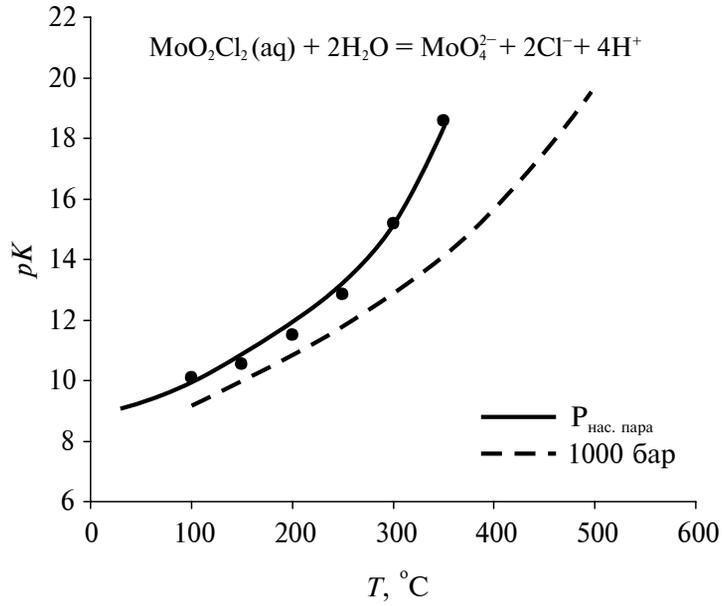


Рис. 4. Зависимость K_4 от температуры при экстраполяции.

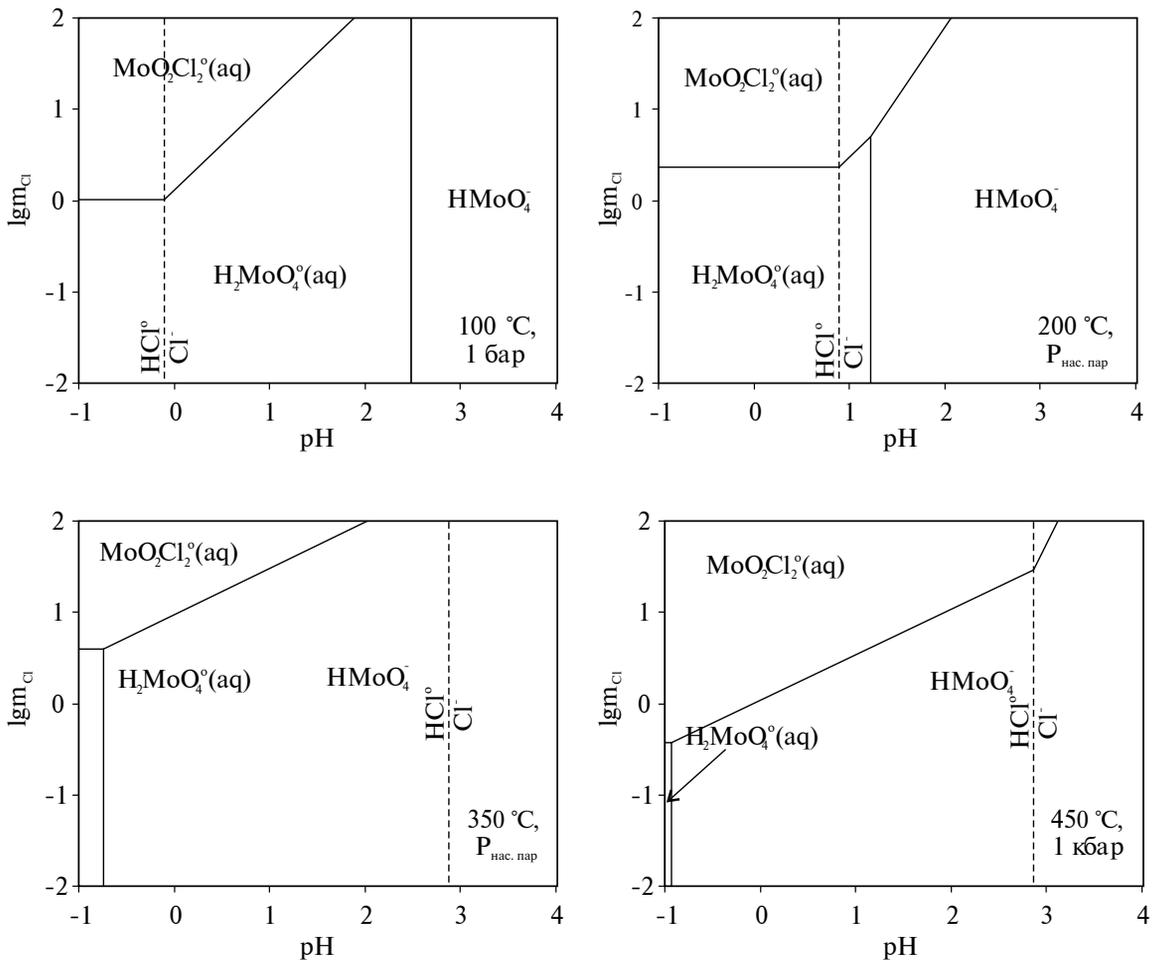


Рис. 5. Диаграмма полей преобладания форм Мо (VI) в растворе HCl при T от 100 до 450 °C и P от 1 до 1000 бар.

ратуре оксихлорид молибдена (VI) может образовываться только при рН ниже 2, то при температуре 450 °С и давлении 1 кбар он существует уже при рН, равном 3. Такие условия соответствуют порфировым и грейзеновым системам. Поэтому мы предполагаем, что такое соединение, как $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ может играть важную роль в переносе молибдена в гидротермальных растворах при формировании порфировых и грейзеновых месторождений.

ВЫВОДЫ

В результате исследования были получены новые экспериментальные данные о растворимости оксида молибдена (VI) и определена форма нахождения молибдена (VI) в кислых гидротермальных растворах с содержанием хлорид-ионов. Выяснено, что оксихлорид $\text{MoO}_2\text{Cl}_{2(p-p)}$ образуется при сильной кислотности среды и высокой концентрации хлоридов (более 0.1 М HCl).

Таким образом, полученные экспериментальные данные помогают получить представление о поведении соединений молибдена в растворе и их значении для гидротермальных процессов.

Авторы выражают благодарность научному редактору М.В. Мироненко и рецензентам за ценные замечания и предложения, способствующие улучшению статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Борисов М. В., Шваров Ю. В. (1992) Термодинамика геохимических процессов. М.: МГУ, 256 с.
- Карпов З. Г., Мохосоев М. В. (1993) Растворимость и свойства молибдена и вольфрама. Справочник. Новосибирск: ВО Наука, 504 с.
- Кудрин А. В. (1985) Экспериментальное исследование растворимости тугариновита MoO_2 в водных растворах при повышенных температурах. *Геохимия*. (6), 870–883.
- Кудрин А. В. (1989) Поведение молибдена в водных растворах хлоридов натрия и калия при температурах 300–450 °С. *Геохимия*. (1), 99–112.
- Лурье Ю. Ю. (1984) Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 448 с.
- Покалов В. Т. (1972) Генетические типы и поисковые критерии эндогенных месторождений молибдена. М.: Недра, 272 с.
- Рехарский В. И. (1973) Геохимия молибдена в эндогенных процессах. Академия наук СССР. М.: Наука, 303 с.
- Суворов А. В., Новиков Г. И., Добротин Р. Б., Тарасов А. В. (1964) Термодинамическое изучение оксихлоридов молибдена и вольфрама. *Химия редких элементов*. Ленинград: Изд-во Ленинград. ун-та, 26–32.
- Akinfiyev N. N., Diamond L. W. (2003) Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(4), 613–627.
- Borg, S., Liu, W., Etschmann, B., Tian, Y., Brugger, J. (2012) An XAS study of molybdenum speciation in hydrothermal chloride solutions from 25–385 °C and 600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **92**, 292–307.
- Crea F., Stefano C., Irto A., Milea D., Pettignano A., Sammartano S. (2017) Modeling the acid-base properties of molybdate (VI) in different ionic media, ionic strengths and temperatures, by EDH, SIT and Pitzer equations. *Journal of Molecular Liquids*. **229**, 15–26.
- Dadze T. P., Kashirtseva G. A., Novikov M. P., Plyasunov A. V. (2017) Solubility of MoO_3 in acid solutions and vapor-liquid distribution of molybdic acid. *Fluid Phase Equilibria*. **440**, 64–76
- Dadze T. P., Kashirtseva G. A., Novikov M. P., Plyasunov A. V. (2018) Solubility of calcium molybdate in aqueous solutions at 573 K and thermodynamics of monomer hydrolysis of Mo (VI) at elevated temperatures. *Monatsh Chem*. **149**, 261–282.
- Dadze T. P., Kashirtseva G. A., Novikov M. P., Plyasunov A. V. (2018) Solubility of MoO_3 in Aqueous Acid Chloride-Bearing Solutions at 573 K. *J. Chem. Eng. Data*. **63**, 1827–1832.
- Dement'ev I. A., Kozin A. O., Kondrat'ev Yu. V., Korol'kov D. V., Proyavkin A. A. (2007) Mononuclear, Polynuclear, and Cluster Complexes of Molybdenum and Their Reactions as Models of Biochemical Systems and Processes. *Russian Journal of General Chemistry*. **77**(5), 822–843.
- Gamsjäger H., Morishita M. (2015) Thermodynamic properties of molybdate ion: reaction cycles and experiments. *Pure Appl. Chem*. **87**(5), 461–476.
- Guo J., Zavalij P., Whittingham M. S. (1995) Metastable Hexagonal Molybdates: Hydrothermal Preparation, Structure, and Reactivity. *Journal of Solid State Chemistry*. **117**(2), 323–332.
- Helgeson H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*. **26**(7), 729–804.
- Minubayeva Z., Seward T. M. (2010) Molybdic acid ionisation under hydrothermal conditions to 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **74**, 4365–4374.
- Rempel K. U., Migdisov, A. A., Williams-Jones A. E. (2006) The solubility and speciation of molybdenum in water vapour at elevated temperatures and pressures: Implications for ore genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**, 687–696.
- Sasaki Y., Lindqvist I., Sillen L. G. (1959) On the first equilibrium steps in the acidification of the molybdate ion. *J. Inorg. Nuc. Chem*. **9**, 93–100.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE STABILITY OF $\text{MoO}_2\text{Cl}_2^\circ$ (AQ) IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS AT 100-350 °C AND SATURATED VAPOR PRESSURE

A. A. Yakimenko*, A. Yu. Bychkov**

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: yakimenko_alice@mail.ru*

***e-mail: bychkov@geol.msu.ru*

The solubility of crystalline MoO_3 in HCl solutions with variable concentration was investigated at 100, 155, 200, 250, 300, 350 °C and saturated vapour pressure. The results showed that MoO_3 solubility increases with HCl concentration. Using the OptimA program, Gibbs energies of MoO_2Cl_2 complex have been determined. The stability constants of MoO_2Cl_2 are calculated according to the reaction: $\text{MoO}_{3(c)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_{2(aq)}^\circ + \text{H}_2\text{O} (l)$. The pK values are 1.07 0.29; 1.06 0.49; 1.74 0.71; 1.83 0.47; 1.50 0.28; 0.95 0.57 at 100, 155, 200, 250, 300, 350 °C (saturated vapour pressure).

Keywords: Elements speciation, hydrothermal solutions, molybdenum, chloride complexes