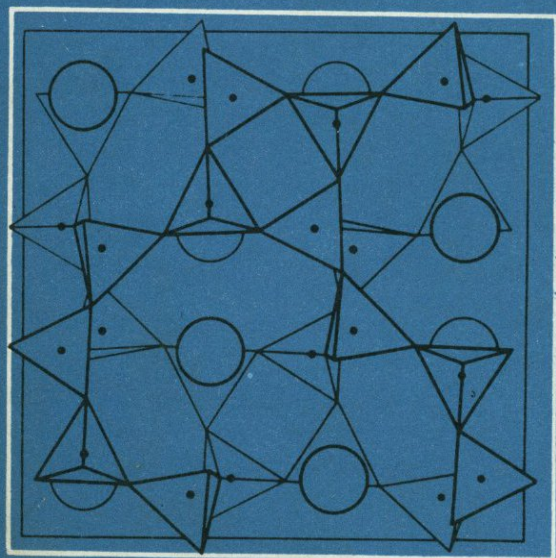


Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ

ИОНООБМЕННЫЕ
СВОЙСТВА
МИНЕРАЛОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов

Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ

ИОНООБМЕННЫЕ
СВОЙСТВА
МИНЕРАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1973



910

Ионообменные свойства минералов. Челищев Н.Ф. Изд-во
"Наука", 1973 г.

Предлагаемая работа является первой монографией, посвященной ионообменным свойствам минералов. В книге приводятся результаты систематического изучения ионообменных реакций с участием породообразующих и рудных минералов, проведенного автором, а также данные других исследователей.

Большое внимание уделено технологическим вопросам, связанным с использованием минералов переменного состава в качестве высокоселективных природных ионитов, а также другим аспектам возможности использования ионообменного вытеснения в промышленности.

Илл. 74. Табл. 43 Библ. назв. 261.

Ответственный редактор

член-корреспондент АН СССР
Л.Н. ОВЧИННИКОВ

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические вещества, обладающие способностью обмениваться изоморфными ионами с жидкими и газообразными электролитами (растворами, расплавами, надкритическими флюидами) без разрушения кристаллической структуры, образуют обширную группу неорганических ионообменных материалов, нашедших широкое применение в народном хозяйстве СССР. Сюда входит и большое число достаточно широко распространенных в природе минералов. Поэтому систематическое изучение ионообменных свойств минералов переменного состава имеет практическое значение и большой геологический интерес.

Гетерогенные системы типа: минерал переменного состава - жидкость (газ) имеют важное петрогенетическое значение. Действительно, такие процессы, как гранитизация, кристаллизация магматических расплавов, региональный метаморфизм, метасоматизм, а также процессы гипергенеза, как правило, происходят в присутствии жидкой или газообразной фазы. Работами Д.С. Коржинского, В.С. Соболева, А.А. Маракушева, И.Д. Рябчикова и особенно последними исследованиями Л.Л. Перчука показано важное значение изучения природных парагенезисов минералов переменного состава. При этом для количественной оценки физико-химических условий минералообразования необходимо располагать соответствующими экспериментальными данными. Однако основная масса экспериментов относится к гетерогенным системам с минералами постоянного состава.

Нами основное внимание было обращено на изучение ионообменных реакций с участием минералов переменного состава в гидротермальных и надкритических условиях. При этом учитывались современные представления о физико-химических параметрах протекания эндогенных процессов минералообразования, развиваемые В.И. Смирновым, Л.Н. Овчинниковым, А.И. Тугариновым, В.В. Щербиной, Ф.К. Шипулиным, Н.П. Ермаковым, А.А. Беусом, В.А. Жариковым, Г.Л. Поспеловым и др. Изучение ионообменных свойств минералов в надкритических и гидротермальных условиях в методическом отношении было подготовлено экспериментальными исследованиями при высоких температурах и давлениях, получившими в последние годы достаточно широкое развитие у нас в стране благодаря работам Н.И. Хитарова, И.А. Островского, Ф.В. Сыромятникова, А.А. Штернберга, И.П. Иванова и др. Детальные кристал-

лохимические и минералогические работы Н.В. Белова, Т.П. Барсанова, А.И. Гинзбурга, А.С. Поваренных, В.А. Франк-Каменецкого, И.Д. Борнеман-Старынкевич, М.Д. Дорфмана, А.С. Марфунина, Е.И. Семенова, Л.С. Бородина, Ю.А. Пятенко и других позволили связать ионообменные свойства с особенностями кристаллического строения минералов переменного состава. В этом направлении наряду с рентгеновскими методами все большее значение приобретают современные физические методы изучения минералов переменного состава (Баринский и др., 1966; Марфунин, 1967). Для понимания кинетики ионного обмена много интересного может дать электронно-микроскопическое изучение продуктов реакций (Лукьянович, 1963). Кроме того, важное значение при экспериментальном изучении ионообменных равновесий приобретают современные массовые и высокоточные физико-химические методы анализа продуктов реакций.

Широкое использование минералов переменного состава в качестве высокоселективных ионитов, устойчивых к термическим воздействиям и радиоактивному излучению (Амфлетт, 1966), а также важная роль ионообменных реакций при гидрометаллургическом извлечении полезных компонентов из рудных концентратов (Плаксин, Тэтару, 1964; Плюшев, 1969) позволяет говорить о важном технологическом значении ионного обмена.

Таковы основные предпосылки, определившие наш интерес к экспериментальному изучению ионообменных свойств минералов и тем сторонам этой проблемы, которым в дальнейшем было уделено особое внимание.

ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВАХ МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Определение понятия "ионный обмен" применительно к неорганическим ионитам приводится в работах целого ряда авторов (Varrer, 1958, 1962; Гельферих, 1962, 1968; Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966; и др.). Все они рассматривают ионный обмен как способность или свойство твердой фазы обмениваться ионами с жидкими или газообразными электролитами, без разрушения исходного ионита. В ионном обмене могут участвовать либо изоморфные, либо сорбированные ионы. Для кристаллических неорганических ионитов, в том числе и ионообменных минералов, наибольший интерес представляет обмен изоморфных ионов, которому в дальнейшем и будет уделено основное внимание.

Очевидно, что в термодинамическом отношении безразлично каким путем, с помощью какого механизма достигаются равновесные соотношения между минералами переменного состава и растворами в рассматриваемых гетерогенных системах. Однако особенности положения обменных ионов в кристаллической структуре минералов переменного состава, устойчивость кислородных радикалов исходных минералов на всех стадиях процесса обмена, а также кинетические особенности, выраженные в первую очередь в высоких скоростях ионообменных реакций,

заставляют отводить ионообменному механизму установления равновесия важное место в природных процессах минералообразования. Кроме того, большие скорости ионообменных реакций благоприятствуют изучению ионообменных равновесий в лабораторных условиях.

Величиной, характеризующей ионообменные свойства минералов, является обменная емкость, определяемая количеством обменных ионов, выраженным в мг-экв., приходящихся на грамм минерала. Максимальная обменная емкость соответствует полному изоморфному замещению одного иона на другой в определенной кристаллохимической позиции, возможному при данных условиях. В тех случаях, когда максимальная обменная емкость не достигается, степень обмена может быть выражена в ионных процентах.

Характер распределения обменивающихся ионов между минералом и раствором обычно определяется законом действующих масс и в общем случае зависит как от свойств кристаллической фазы и раствора, так и от внешних условий (в первую очередь от температуры). Константа ионообменного равновесия определяет избирательность минерала по отношению к ионам, участвующим в обменной реакции. Различная избирательность по отношению к ионам разного вида обуславливает способность минеральных ионитов извлекать из растворов определенные ионы. Особым видом избирательности является ситовый эффект, обусловленный жесткими требованиями к размерам ионов, участвующих в ионообменных изоморфных замещениях. Примером может служить разделение калия и цезия на кристаллах лазурита за счет того, что крупный ион цезия совершенно не способен входить в кристаллическую решетку этого минерала (Ваггер, 1958). Кроме того, помешанные между двумя растворами разного состава минеральные иониты проявляют свойства полупроницаемых мембран.

В общей группе явлений, происходящих в системах типа кристаллическая фаза - водный раствор электролита, может быть выделен ряд самостоятельных процессов. Если не касаться явлений растворения и реакционного разложения, то наряду с ионным обменом в таких системах могут наблюдаться явления физической и молекулярной сорбции. Физическая сорбция проявляется в концентрации ионов определенного знака, содержащихся в растворе, на заряженной поверхности твердых тел. Явления, относимые к молекулярной сорбции, связаны с проникновением растворов электролитов и молекулярных жидкостей в свободные полости кристаллической структуры минералов. Сюда может быть отнесена сорбция органических жидкостей цеолитами и глинистыми минералами, а также явление, выраженное в одновременной и эквивалентной сорбции катионов и анионов из растворов электролитов, характерное для некоторых минеральных ионитов. Общей особенностью этих сорбционных явлений служит весьма слабая связь с твердой фазой сорбированных компонентов, которые могут быть удалены кратковременным промыванием или улетучиваются при прокаливании. В отличие от сорбционных процессов, являющихся результатом слабого взаимодействия сорбируемых компонентов с твердой фазой, ионный обмен обусловлен вхождением обменных ионов в кристаллическую структуру минерала на место ионов, переходящих в раствор.

Взаимоотношения между собственно ионным обменом и другими сорбционными явлениями в значительной мере определяются особенностями кристаллической структуры минералов. Для большинства минералов с достаточно "закрытой" структурой явления физической и молекулярной сорбции незначительны, а для одновалентных катионов пренебрежимо малы. Здесь ионообменный изоморфизм проявляется в чистом виде. У минералов группы цеолитов наряду с ионным обменом большое значение имеет сорбция молекул органических жидкостей и газов, входящих в свободные полости и каналы алюмокремнекислородного каркаса. У ряда листовых силикатов отчетливо проявлена адсорбционная способность. В первую очередь это относится к глинистым минералам, для которых наряду с ионным обменом межслоевых катионов и анионов характерен обмен ионов, сорбированных на краевых поверхностях кристаллов. Кроме того, глинистые минералы способны сорбировать молекулы многих органических жидкостей и газов. Поэтому для цеолитов и особенно глинистых минералов часто трудно провести резкую границу между ионным обменом и явлениями сорбционного характера. В этом случае установление ионообменного равновесия является результатом сложного взаимодействия между кристаллической фазой и раствором, когда разграничение, собственно, ионного обмена и других сорбционных процессов теряет смысл.

Изучение кинетики ионообменных реакций показывает, что лимитирующей стадией здесь является диффузия обменных ионов в кристаллической решетке минералов. При этом каталитическая роль воды сказывается в том, что при катионном обмене сначала происходит замещение на протон (Donnay, Wyart, Sabatier, 1959). Результаты экспериментального определения скоростей некоторых ионообменных реакций дают весьма высокие значения для коэффициентов диффузии обменных ионов. Значения величин энергий активации для тех же реакций указывают на заметное увеличение скоростей обмена с ростом температуры (Ваггер, 1958).

Термодинамические параметры изоморфных замещений, осуществляемых путем ионного обмена (ΔZ° , ΔH°), характеризуются величинами, значительно меньшими, чем для изоморфных замещений, осуществляемых путем рекристаллизации и синтеза. Так, для цеолитов при комнатной температуре ΔH° составляет первые единицы ккал/г-экв., а ΔZ° от первых единиц до десятых ккал/г-экв. (Ваггер, 1958). Кинетические параметры ионообменных реакций (константы скорости; энергии активации) также значительно отличаются от процессов образования изоморфных смесей в результате синтеза минералов. Высокие скорости и низкие энергии активации реакций могут служить одной из отличительных черт ионного обмена.

Поэтому в природных процессах ионообменные равновесия устанавливаются значительно быстрее по сравнению с такими явлениями как упорядочивание, перекристаллизация и образование новых фаз.

КРАТКИЙ ОЧЕРК ИСТОРИИ ИЗУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ИОНИТОВ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Еще в конце прошлого века было замечено, что при обработке почв растворами аммониевых солей ионы аммония вытесняют из почв эквивалентное количество кальция. В дальнейшем было показано, что ионообменные свойства почв обусловлены присутствием глинистых и некоторых других алюмосиликатных минералов (Kelley, 1948).

Вслед за установлением ионообменных свойств у природных цеолитов в начале XX в. были синтезированы плавленые и гелеобразные алюмосиликаты натрия (пермутиты), нашедшие благодаря своей способности извлекать из растворов кальций широкое применение для смягчения воды. Вслед за пермутитами методом гидротермального синтеза были получены некоторые цеолиты, соответствующие природным минералам или являющиеся их структурными аналогами. К этому же времени относится обнаружение способности цеолитов и глинистых минералов сорбировать органические жидкости, нашедшей в дальнейшем широкое применение.

После открытия и широкого внедрения в хроматографическую и технологическую практику органических ионитов (ионообменных смол) исследования цеолитов и других неорганических ионообменных материалов не уделялось достаточного внимания. Однако сравнительно низкая селективность, разрушение в процессах обмена, а также действие радиации и высоких температур в значительной мере ограничило области использования органических ионитов. Требования к ионообменным материалам, предъявляемые прогрессивной высокотемпературной технологией и ядерной техникой, привели в последнее время к резкому расширению исследований в направлении получения высокоселективных неорганических ионитов, устойчивых к воздействию высоких температур и радиоактивного излучения. Значительное число таких работ посвящено изучению ионообменных свойств цеолитов и других синтетических и природных алюмосиликатов. Здесь в первую очередь следует отметить работы Баррера (Barber, 1958, 1962 и др.).

Наряду с изучением ионообменных свойств алюмосиликатов широкое развитие получили работы по синтезу и оценке ионообменных свойств неорганических ионитов, не имеющих природных аналогов, из которых наиболее широко используется в качестве ионообменника фосформолибдат аммония (NH_4)₃[PMo₁₂O₄₀]. Исследованы также ионообменные свойства фосфор-арсено-кремний-молибдата и фосфор-арсено-кремний-вольфрамата аммония. Успешно используются в качестве ионообменных материалов также труднорастворимые соли некоторых других кислородных кислот. Наиболее изучены ионообменные свойства фосфата циркония, но применяются в качестве ионообменников и фосфаты других металлов, а также некоторые арсенаты и ванадаты (Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966).

Довольно широко в качестве ионообменных материалов используются также окиси и гидроокиси некоторых металлов. Характерно, что амфотерные окиси и гидроокиси в зависимости от pH среды проявляют либо катионообменные, либо анионообменные свойства, в то время как

кислотные окиси являются катионитами, а основные — анионитами (Рябчиков и др., 1962, 1964; Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966).

Обнаружены также обменные свойства у ряда сульфидов. Достаточно детально изучен обмен тяжелых металлов на кубическом сульфиде кадмия и некоторых других простых сульфидах (Рябчиков и др., 1964; Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966; Вольхин, 1969).

Специальные исследования ионообменных свойств минералов относятся прежде всего к уже упоминавшимся работам по ионному обмену на цеолитах, а также на некоторых фельдшпатоидах, слюдах и глинах. В последние годы ионообменные реакции начали использоваться для экспериментального физико-химического решения некоторых петрологических проблем. Первой работой в этом направлении следует считать исследование Виара и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1956), обративших внимание на ионообменную подвижность щелочных металлов в кристаллической структуре полевых шпатов, аналогичную ионообменным свойствам цеолитов. Дальнейшие работы в этом направлении позволили уточнить кривую сольвуса щелочных полевых шпатов, а также были использованы для экспериментального обоснования двуполевошпатового геотермометра Барта (Orville, 1959, 1960, 1963; Iiyama, 1966).

Уже эти единичные работы показали, что экспериментальное изучение ионообменных реакций с участием породообразующих и рудных минералов в надкритических условиях позволяет по-новому подходить к целому ряду важных петрологических и минералогических проблем, решение которых до сих пор встречало значительные методические трудности. В первую очередь это относится к изучению областей субсолидуса систем с участием минералов переменного состава. Кроме того, наличие ионообменных свойств у целого ряда важных породообразующих минералов позволяет ставить вопрос о роли ионообменного хроматографического эффекта, как фактора геохимической дифференциации элементов при фильтрации минералообразующих растворов через толщи пород.

Из анализа изученности ионообменных свойств минералов переменного состава (табл. 1) очевидно, что до сих пор этому вопросу не уделялось достаточного внимания. Особенно это относится к ионообменным реакциям при высоких температурах и давлениях. Поэтому, начиная с 1963 г., нами проводилось систематическое изучение ионообменных свойств ряда породообразующих и рудных минералов, а также кинетики ионообменных реакций в гидротермальных и надкритических условиях с широким использованием современных методов изучения химического состава продуктов реакций (фотометрия пламени, атомная абсорбция и др.), а также оптических, рентгеноструктурных и электронномикроскопических методов изучения кристаллических фаз. В гидротермальных и надкритических условиях, а также в расплавах солей изучены ионообменные свойства щелочных полевых шпатов, в том числе частично или полностью упорядоченных, ионообменные свойства которых до сих пор не изучались, нефелина, поллукита, β -сподумена, клиноптилолита, мусковита, биотита и некоторых других алюмосиликатов, а также некоторых титаносиликатов (астрофиллит), цирконосиликатов (катаплеит),

Изученность ионообменных систем с участием минералов переменного состава (литературные данные)

Минерал	Обменные ионы	Условия опыта		Источник
		T, °C	P, бар	
Санидин	K^+, Na^+	400, 500 600, 700	1000 2000	Orville, 1960; Yiyama, 1963; Зырянов, 1969
Нефелин	Na^+, K^+	400, 500 650, 700	1000	Debron, 1965; Зырянов, 1969
Лейцит	K^+, Na^+	300 85 500 1000	до 1000	Debron, 1965
Содалит	Na^+, K^+, Li^+ Rb^+, Ag^+	25, 85	-	Barrer, 1958, 1962
Канкринит	Na^+, Ca^{2+}, Li^+ $K^+, Tl^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}$	25, 85	-	Barrer, 1958, 1962
Ультрамарин	Na^+, Li^+, NH_4^+ K^+, Rb^+, Tl^+, Ag^+	25, 85	-	Barrer, 1958, 1962
Анальцим	Na^+, Li^+, NH_4^+ K^+, Rb^+, Tl^+, Ag^+	25, 85	-	Barrer, 1958, 1962
Цеолиты	Li^+, NH_4^+, Na^+ , K^+, Tl^+, Ag^+ , (Cs^+), Ca^{2+} , Pb^{2+}, TR^{3+}	25, 30, 45, 50, 75, 85, 95	-	Barrer, 1958, 1962; Barrer a. oth. 1959; Толмачев и др., 1964; Амфлетт, 1966; Ames, 1960, 1967; Breck, 1971; Scherry, 1969, 1971
Мусковит	K^+, Na^+, Cs^+ , Ba^{2+}	25 500-600	- 1000	Амфлетт, 1966; Yiyama, 1964
Вермикулит	Mg^{2+}, Li^+, NH_4^+ , Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+	25, 80, 300	85	Амфлетт, 1966
Монтморил- лонит	Na^+, Li^+, K^+, Cs^+ , Sr^{2+}, TR^{3+}	30, 50, 75	-	Амфлетт, 1966
Простые сульфиды	$Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}$, $Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}$, Ag^+	25	-	Phillips et al., 1963; Вольхин и др., 1968 и 1970

Ионообменные системы с участием минералов переменного состава, изученные в результате наших исследований

Минерал	Обменные ионы	Условия опыта	
		T, °C	P, кг/см ²
Максимальный микроклин	K ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	500	1000
		870	1000
Промежуточные микроклины (рентг. триклинность: 0,97; 0,78; 0,33; 0,17)	K ⁺ , Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	400	1000
		500	1000
		600	1000
		600	1000
Нефелин	Na ⁺ , K ⁺	600	1000
		870	1000
Поллуцит	Cs ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺	250	40
		350	150
		500	1000
β-сподумен	Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Li ⁺	250	40
		350	150
		500	1000
Клиноптилолит	Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , TR ³⁺	22	-
Биотит	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	500	1000
		600	1000
Мусковит	K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	500	1000
		600	1000
Астрофиллит	Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺	400	1000
		500	1000
		600	1000
Катаплект	Na ⁺ , Ca ²⁺	22	-
Апатит	Ca ²⁺ , Na ⁺ , Sr ²⁺ , La ³⁺ , Y ³⁺	500	1000
		600	1000
Амблигонит	Li ⁺ , Na ⁺	400	1000
		500	1000
		600	1000
Пирохлор	Na ⁺ , Ca ²⁺ , La ³⁺ , Y ³⁺	500	1000
		600	1000
Сфалерит	Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺	500	1000

фосфатов (апатит, амблигонит), тантало-ниобатов (пирохлор), сульфидов (сфалерит) и некоторых других минералов переменного состава (табл. 2). Особое внимание уделялось вопросам кинетики ионообменных реакций. Кроме того, изучены некоторые ионообменные реакции в динамических условиях. Наряду с, собственно, ионообменными реакциями изучены также некоторые сопутствующие им реакции обменного разложения и внутрикристаллического упорядочения. Эти данные позволяют по-новому оценить минералого-геохимическое и технологическое значение ионного обмена.

ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Изучение ионообменных равновесий представляет собой одну из основных задач при характеристике ионообменных свойств минералов переменного состава. Прежде чем перейти к рассмотрению результатов экспериментального изучения ионообменных реакций, остановимся на некоторых общих вопросах теории ионообменных равновесий.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

Как уже отмечалось, характер ионообменных равновесий определяется целым рядом факторов, основными из которых являются внешние условия (температура, давление), а также свойства минералов и растворов, участвующих в ионообменных реакциях. Очевидно, что в термодинамическом отношении безразлично, каков механизм установления равновесия. Однако рассмотрение термодинамических особенностей гетерогенных систем, в которых могут происходить ионообменные реакции, представляет большой интерес для понимания общих закономерностей, определяющих характер распределения компонентов между сосуществующими фазами.

Экспериментальное изучение ионообменных реакций показывает, что как правило, ионообменные равновесия подчиняются закону действующих масс. Поэтому вопросы приложения закона действующих масс к ионообменным равновесиям с учетом кристаллохимических свойств твердых фаз и свойств растворов, обусловленных формами нахождения в них обменных ионов, заслуживают несомненного внимания. Особенно это относится к явлениям комплексообразования в растворах.

**Термодинамика ионообменных равновесий в системах типа:
минерал переменного состава - раствор (газ)**

В общем случае ионообменные реакции могут происходить с участием нескольких кристаллических, жидких и газообразных фаз, между которыми в результате ионного обмена будут распределяться несколько компонентов. Характер распределения компонентов между двумя

фазами (минерал – раствор, минерал – минерал) не зависит от присутствия третьей фазы. Поэтому при описании ионообменных равновесий можно ограничиться двухфазной системой. Что касается числа компонентов, участвующих в обмене, то в экспериментальных условиях оно искусственно может быть выбрано равным двум (обмен двух противоионов). В природных условиях в большинстве случаев (когда речь идет о макрокомпонентах) также в обмене участвуют два компонента. Поэтому при рассмотрении термодинамики ионообменных равновесий можно ограничиться бинарными двухфазными системами. Это удобно сделать на основе термодинамической теории двухфазных гетерогенных систем (в частном случае бинарных), для которых наряду с температурой и давлением интенсивными параметрами состояния являются составы сосуществующих фаз (Гиббс, 1950; Сторонкин, 1967; Коржинский, 1958, 1963).

Термодинамические аспекты явления упорядочения изоморфных примесей подробно рассмотрены в ряде работ (Банно, Матсун, 1969; Ярошевский, 1970), и на этом вопросе мы останавливаться не будем, считая, что обменные ионы распределены по структурным позициям минералов равновесно.

Для систем, в качестве интенсивных параметров которых выбраны температура, давление и концентрация компонентов, характеристической функцией будет изобарно-изотермический потенциал

$$Z = f(T, P, N_1, N_2, \dots, N_n),$$

связанный с другими характеристическими функциями соотношением

$$Z = H - TS, \text{ где } H - \text{энтальпия;}$$

$$S - \text{энтропия;}$$

$$T - \text{абсолютная температура.}$$

Дифференцируя эту функцию, получаем уравнение состояния фазы

$$dZ = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial Z}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_i} dN_k, \quad (1)$$

где V – объем; N_k – число молей компонента k ; P – давление.

Производная $\left(\frac{\partial Z}{\partial N_k} \right)_{T,P,N_i} = \mu_k$ – химический потенциал компонента

$-k$, $\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln N_k$ (где μ_k° – стандартное значение химического потенциала компонента k).

Если выразить концентрации компонентов в мольных долях,

$$X_i = \frac{\Delta_i}{\sum_{k=1}^n N_k} \quad \text{и} \quad X_n = 1 - \sum_{k=1}^{n-1} N_k$$

Уравнение состояния каждой фазы можно записать в виде

$$dZ = -SdT + VdP + \sum_{k=1}^{n-1} \mu_k dx_k \quad (2)$$

В такой записи число слагаемых в третьем члене правой части уравнения состояния уменьшится на 1. Поэтому для бинарной фазы можно будет ограничиться мольной долей любого одного из двух компонентов.

В равновесных условиях ($dZ=0$) уравнение состояния фазы будет иметь вид

$$-SdT + VdP + \sum_{k=1}^{n-1} \mu_k dx_k = 0 \quad (3)$$

Если в качестве параметров состояния выступают не концентрации, а химические потенциалы компонентов, уравнение равновесия фазы может быть записано в виде (Гиббс, 1950)

$$-SdT + VdP - \sum_{k=1}^{n-1} X_k d\mu_k = 0 \quad (4)$$

Эти два способа записи концентрационного члена в уравнении состояния фазы положены Д.С. Коржинским в основу термодинамической теории систем с дифференциальной подвижностью компонентов (Коржинский, 1957).

Рассмотрим двухфазную бинарную систему, включающую жидкую (паровую) фазу, содержание в которой одного из компонентов обозначим через x , и твердую фазу (минерал переменного состава), содержание в которой того же компонента обозначим через y . Условия равновесия в такой системе могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} T_x &= T_y, \quad S_x + S_y = S = \text{const}, \\ P_x &= P_y, \quad V_x + V_y = V = \text{const}, \\ \mu_x &= \mu_y, \quad Z_x + Z_y = Z = \text{const}, \\ d\mu_x &= d\mu_y, \quad dZ_x + dZ_y = dZ = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Из уравнений (2-4) с использованием условий равновесия для двухфазной бинарной системы можем записать уравнения состояния равновесия в переменных жидкой (x) и твердой (y) фаз в следующем виде:

$$\begin{aligned} & -[S_y - S_x - (y-x) \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T,P}] dT + [V_y - V_x - (y-x) \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{T,P}] \times \\ & \times dP - (y-x) \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,P} dx = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

$$-\left[S_x - S_y - (x-y) \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_{T,P} \right] dT + \left[V_x - V_y - (x-y) \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_{T,P} \right] dP - (x-y) \times \left(\frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,P} dy = 0. \quad (6)$$

Эти уравнения представляют собой фундаментальные дифференциальные уравнения, выведенные Ван-дер-Ваальсом для двухфазных бинарных систем (Ван-дер-Ваальс, Констам, 1936).

Рассмотрим физический смысл коэффициентов при dT и dP в уравнениях (6) применительно к ионообменным равновесиям.

$$S_y - S_x - (y-x) \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T,P} \quad \text{и} \quad S_x - S_y - (x-y) \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_{T,P}$$

характеризуют изменения энтропии системы в изотермо-изобарических условиях за счет ионообменного перераспределения компонентов между сосуществующими фазами, включая явления набухания и растворения ионообменного минерала.

$$V_y - V_x - (y-x) \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{T,P} \quad \text{и} \quad V_x - V_y - (x-y) \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_{T,P}$$

характеризуют изменения объема системы за счет ионообменного перераспределения компонентов между сосуществующими фазами в тех же условиях. При этом коэффициенты при dT и dP , выраженные в переменных жидкой и твердой фазах, в общем случае не будут равны между собой, так как процессы ионного обмена и тем более набухания или растворения ионообменного минерала могут не являться обратимыми.

Зависимость состава твердой и жидкой (паровой) фазы от температуры и давления в равновесных условиях выразится следующими частными производными:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,P}}, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,P}}, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial P} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,P}}, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial P} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,P}}. \quad (8)$$

Из условия критериев устойчивости, сформулированных Гиббсом (1950), следует

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial y} \right)_{T,P} > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{T,P} > 0, \quad \text{поэтому} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P > 0 \quad \text{при} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{T,P} = S_{y1} - S_{y2} < 0,$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P > 0 \quad \text{при} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,P} = S_{x1} - S_{x2} < 0,$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T > 0 \quad \text{при} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{T,P} = V_{y1} - V_{y2} > 0.$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T > 0 \quad \text{при} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{T,P} = V_{x1} - V_{x2} > 0, \quad (9)$$

где $S_{y1}, S_{y2}, S_{x1}, S_{x2}, V_{y1}, V_{y2}, V_{x1}, V_{x2}$ - парциальные мольные энтропии и объемы компонентов 1 и 2 в твердой и жидкой фазе.

Таким образом, характер зависимости составов фаз от температуры и давления определяется знаками разностей мольных энтропий и объемов, обменивающихся компонентов. Это относится и к изоморфным замещениям в минералах переменного состава (Рябчиков, Щербина, 1965; Киркинский, Ярошевский, 1967).

Уравнения (7) и (8) определяют также зависимость состава твердой фазы от состава жидкости

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_P = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial y}\right)_{T,P}}, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial y}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{T,P}}{\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{T,P} \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial y}\right)_{T,P}}. \quad (10)$$

В системах типа твердая фаза - раствор (пар) будут соблюдаться неравенства

$$\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T,P} > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{T,P} < 0.$$

Поэтому из уравнения 10 следует

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_P > 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_T > 0. \quad (11)$$

Неравенства (11) являются частным случаем третьего закона Коновалова (Сторонкин, 1967) для систем твердое вещество - жидкость

(пар) и показывают, что с увеличением (уменьшением) содержание данного компонента в жидкости увеличивается (уменьшается) его концентрация в твердой фазе.

Из уравнений (9), (10), (11) следует, что

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P > 0 \text{ при } y > x, \quad \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T > 0 \text{ при } x > y, \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P > 0 \text{ при } x > y, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T > 0 \text{ при } y > x.$$

Неравенства (12) показывают, что для бинарных систем типа твердое вещество - жидкость (пар), удовлетворяющих условию $y > x$ ($x > y$) во всем интервале концентраций, характер зависимости состава фаз от температуры и давления на диаграммах $T-x_1y$ и $P-x_1y$ будет выражаться монотонно возрастающими (убывающими) кривыми.

Зависимость составов сосуществующих фаз для бинарных систем удобно изображать на четырехугольных диаграммах $x-y$, где по одной стороне квадрата (x) откладывается состав раствора, а по другой - (y) - состав сосуществующей с ним твердой фазы, выраженные в мольных долях одного из компонентов.

Характер функциональной зависимости $y = f(x)$ для ионообменных равновесий определяется законом действующих масс. Для бинарной смеси при обмене ионов одинакового заряда эта зависимость имеет вид

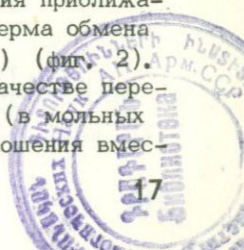
$$y = \frac{K \cdot x}{1 + (K - 1) x}, \quad (13)$$

где K - константа ионообменного равновесия.

При условии, что K не зависит от y , равенство (13) представляет собой уравнение гиперболы. Поэтому для систем, в которых неравенство $y > x$ ($x > y$) удовлетворяется во всем интервале концентраций, кривые распределения компонентов между сосуществующими фазами на диаграммах $x-y$ будут представлять собой гиперболы, целиком лежащие по одну сторону от диагонали $x=y$. При $y < x$ эти кривые будут лежать ниже диагонали $x=y$, в области, соответствующей значениям $K < 1$. Очевидно, что при $x=y$, $K=1$. При $y > x$ кривые распределения будут лежать выше диагонали $x=y$ в области, соответствующей значениям $K > 1$ (фиг. 1). Таким образом, константа равновесия K характеризует избирательность каждой из фаз по отношению к компонентам, участвующим в ионообменных реакциях.

В ряде реальных систем характер кривых распределения приближается к гиперболическому. Примером может служить изотерма обмена $Na-Li$ для содалита при температуре $85^\circ C$ (Vareg, 1962) (фиг. 2).

До сих пор мы рассматривали идеальные смеси и в качестве переменной состава пользовались концентрацией компонентов (в мольных долях). Для реальных смесей в термодинамические соотношения вмес-



то концентраций следует ввести активности компонентов

$$a_k = x_k \cdot \gamma_k \quad (14)$$

где a_k - активность компонента K ; γ_k - коэффициент активности. Тогда уравнение равновесия для реальной смеси запишется в следующем виде:

$$-SdT + VdP - RT \sum_{k=1}^{n-1} x_k \cdot d \ln x_k \gamma_k = 0 \quad (15)$$

Вычитая из уравнения (15) уравнения равновесия для идеальной смеси, получим значения избыточных величин экстенсивных параметров

$$-(S-S_u)dT + (V-V_u)dP - RT \sum_{k=1}^{n-1} x_k d \ln \gamma_k = 0 \quad (16)$$

Введя обозначения $S-S_u = \frac{\Delta H_{CM}}{T}$ и $V-V_u = \Delta V_{CM}$, где ΔH_{CM} и V_{CM} - энтальпия и объем идеальной смеси, S_u и V_u - энтропия и объем смешения, характеризующие степень отклонения смеси от идеальной (образование идеальных смесей не сопровождается тепловым и объемным эффектами), получим

$$-\frac{\Delta H_{CM}}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_{CM}}{RT} dP = \sum_{k=1}^{n-1} x_k d \ln \gamma_k \quad (17)$$

Избыточные величины экстенсивных параметров имеют важное значение для оценки особенностей изоморфизма в минералах переменного состава (Киркинский, Ярошевский, 1967), в частности, при количественной оценке коэффициентов активности компонентов в смешанных кристаллах (Рябчиков, 1965 а, б; Перчук, 1965, 1968, 1970).

Для бинарной смеси в твердой фазе уравнение (17) примет вид

$$-\frac{\Delta H_{CM}}{RT^2} + \frac{\Delta V_{CM}}{RT} = y d \ln \gamma_y \quad (18)$$

Если принять, что жидкая (паровая) фаза является идеальной, то зависимость состава твердой фазы от состава жидкости может быть выражена уравнением закона действующих масс

$$y = \frac{K' x}{1 + (K' - 1)x} \quad (19)$$

где $K' = K \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ (K' - кажущаяся константа ионообменного равновесия, γ_1 и γ_2 - коэффициенты активности компонентов 1 и 2).

Зависимость γ_1 и γ_2 от состава твердой фазы для бинарной смеси определяется из уравнения Гиббса - Дюгема

$$y \cdot d \ln \gamma_1 + (1 - y) d \ln \gamma_2 = 0 \quad (20)$$

откуда

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dy} = -\frac{1 - y}{y} \cdot \frac{d \ln \gamma_2}{y} \quad (21)$$

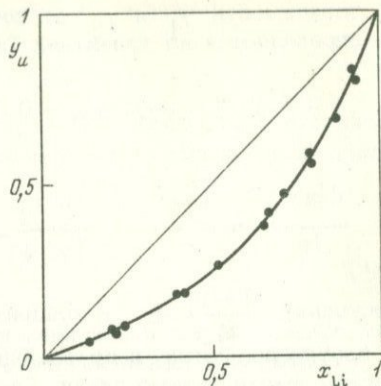
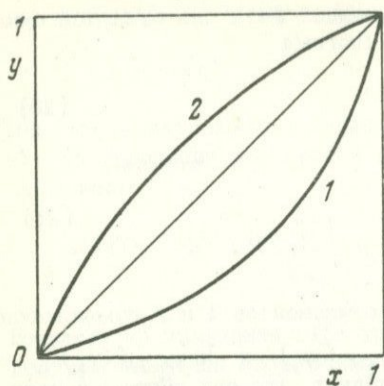
Поскольку $\frac{1 - y_1}{y_1} > 0$ и концентрации компонентов 1 и 2 изменяются в противоположных направлениях, $\ln \gamma_1 = f(y_1)$ и $\ln \gamma_2 = f(y_1)$ должны иметь разные знаки. Отсюда следует, что для систем с положительным отклонением от идеальной смеси ($\gamma_1 > 1, \gamma_2 > 1$) отношение $\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ будет меняться от значений больших 1 ($\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} > 0$) до значений меньших 1 ($\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} < 0$) (фиг. 3, кривая 2). В системах с отрицательным отклонением от идеальной смеси будут наблюдаться обратные соотношения (фиг. 3, кривая 3). Из уравнения (18) следует, что отклонения кривых распределения от идеальных гипербол (фиг. 3, кривая 1) будут тем больше, чем больше по абсолютной величине энтальпия и объем смешения. Примером отклонения от идеальной смеси в системах без экстремума может служить изотерма обмена Na-Li на фожазите (Barrer a. oth., 1966) (фиг. 4).

Если характер отклонения от идеальной смеси при достижении определенной концентрации изменяется на обратный, точкам перегиба на кривых $\ln \gamma_1 = f(y_1)$ и $\ln \gamma_2 = f(y_1)$ ($\frac{d \ln \gamma_1}{dy_1} = 0, \frac{d \ln \gamma_2}{dy_1} = 0$) будет соответствовать пересечение кривой распределения на диаграмме $x-y$ с диагональю $K=1$ (фиг. 3, кривая 4). Поэтому экстремумы состава на диаграммах $x-y$ будут обусловлены сменой на обратный знак отклонения от идеальной смеси. Действительно, для многих ионообменных систем типа минерал переменного состава - раствор характерно явление обращения сродства (экстремум составов). Сюда относится большая группа ионообменных реакций с участием минералов переменного состава в области субсолидуса. Примером может служить изотерма обмена Na-Li для канкринита при 25° (Barrer, 1958) (фиг. 5).

Из условий равновесия (5) с учетом (8-12) и (21) можно написать для экстремальных состояний

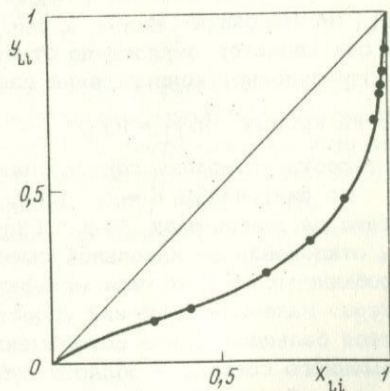
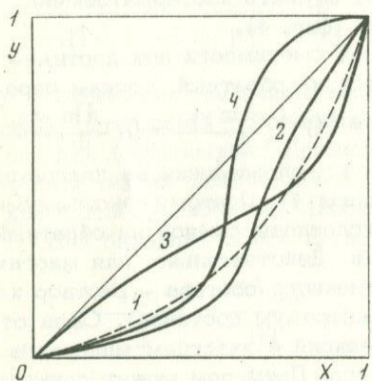
$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right] = \frac{1}{x_1} \left[\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} - 1 \right] \quad (22)$$

Производная $\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1} \right)_{T,P}$ определяет наклон касательной, проведенной через экстремальную точку к кривой распределения на диаграммах $x-y$.



Фиг. 1. Типы изотерм обмена для систем, удовлетворяющих условиям $x > y$ (1) или $y > x$ (2) во всем интервале концентраций
 x - состав жидкости, y - состав кристаллов в ионных долях)

Фиг. 2. Изотерма (85°) обмена Na - Li для содалита (Barrer, 1962)
 x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях)



Фиг. 3. Типы изотерм обмена в реальных системах: для идеальной смеси (1), с положительным отклонением от идеальной смесимости (2), с отрицательным отклонением от идеальной смесимости (3), с знакопеременным отклонением от идеальной смесимости (4)
 x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях)

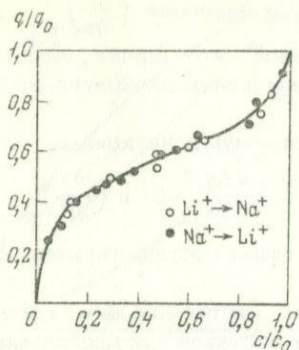
Фиг. 4. Изотерма (25°) обмена Na - Li для фожазита (Barrer a.oth., 1966)
 x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях)

Из уравнения (22) следует, что чем больше значение $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{T,P}$ отличается от 1, тем дальше смесь от идеальной: это значит, что отклонение от идеальной смесимости будет увеличивать избирательность ионообменного минерала.

Из уравнений (8-12) следует, что экстремумы на кривых $T-x, y$ и $P-x, y$, отвечающие условиям $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P = 0, \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_P = 0$ и $\left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T = 0, \left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_T = 0$, соответствуют равенству составов сосуществующих фаз ($x=y$). Поэтому на диаграммах $x-y$ этим экстремальным состояниям будут соответствовать экстремумы составов сосуществующих фаз. Из уравнений (10) для экстремального состояния следует, что в системах, имеющих максимум на кривых $P=f(x)$ и $P=f(y)$ и минимум на кривых $T=f(x)$ и $T=f(y)$, кривая распределения $y=f(x)$ будет лежать до точки экстремума выше диагонали $x=y$ ($K > 1$), а после точки экстремума - ниже диагонали $x=y$ ($K < 1$) (фиг. 6, кривая 1). Для систем, имеющих максимум на кривых $T=f(x), T=f(y)$ и минимум на кривых $P=f(x), P=f(y)$, наблюдается обратное изменение величины константы распределения при переходе через экстремальную точку $x=y$ (фиг. 6, кривая 2). Объемный и тепловой эффекты обменных реакций в экстремальной точке также меняют знаки на обратные. В зависимости от характера изменения температуры и давления экстремальные точки будут закономерно смещаться вдоль диагонали $K=1$ (Сторонкин, 1967; Перчук, 1970).

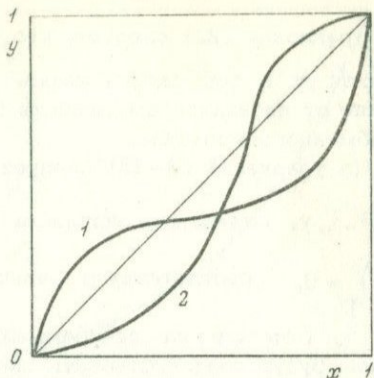
Примером наличия экстремума составов на диаграмме $x-y$, соответствующего максимуму температуры на кривой сольвуса, могут служить щелочные полевые шпаты при температуре 700° и давлении 1000 бар (фиг. 7) (Yiyama et al., 1963). Теория экстремальных состояний применительно к минеральным равновесиям развита Д.С. Коржинским (1958, 1963). Многочисленные примеры экстремальных соотношений в природных парагенезисах изверженных, метаморфических и метасоматических пород установлены А.А. Маракушевым (1965), Л.Л. Перчуком (1964, 1966, 1967) и другими исследователями.

В бинарных системах с ограниченной смесимостью на диаграммах $x-y$ также может наблюдаться экстремум (пересечение кривой распределения с диагональю $K=1$) (фиг. 8, кривая 1). Наличие экстремума составов соответствует здесь случаю, когда точки экстремума на диаграммах $T-y, P-y$, лежат в двухфазной области. В системах с ограниченной смесимостью, не имеющих экстремумов на диаграммах $T-y, P-y$, кривые $y=f(x)$ будут полностью лежать по одну сторону от диагонали $K=1$ (фиг. 8, кривая 2). Возможно также появление экстремума на диаграммах $x-y$ в гомогенной области (фиг. 8, кривая 3). Примером систем с ограниченной смесимостью и экстремумом в двухфазной области служат щелочные полевые шпаты в суб-сольвусной области (Yiyama et al., 1963; Orville, 1963), а также система лейцит - анальцит (Debron, 1966) (фиг. 9).



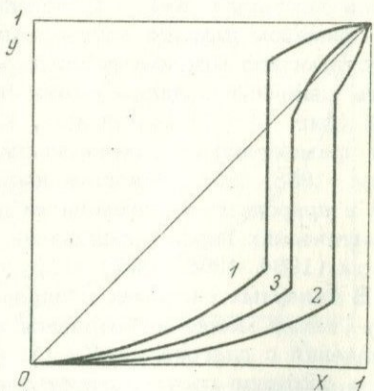
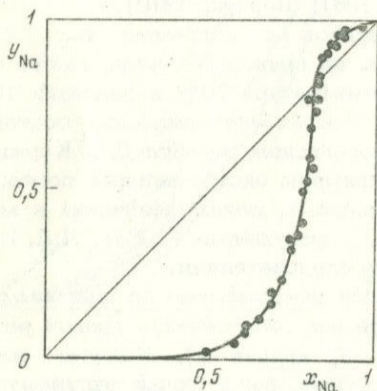
Фиг. 5. Изотерма (25°) обмена Na-Li для канкринита (Ваггер а.о.т., 1958)

C/C_0 - относительная концентрация ионов Li в растворе; q/q_0 - относительная концентрация ионов Li в твердой фазе



Фиг. 6. Типы изотерм обмена для систем, имеющих максимум на кривых P-y и минимум на кривых T-y (1) или - минимум на кривых P-y и максимум на кривых T-y (2)

(x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях)



Фиг. 7. Изотерма обмена (700° , 1000 бар) K-Na для санидина (Yiyama а.о.т., 1963)

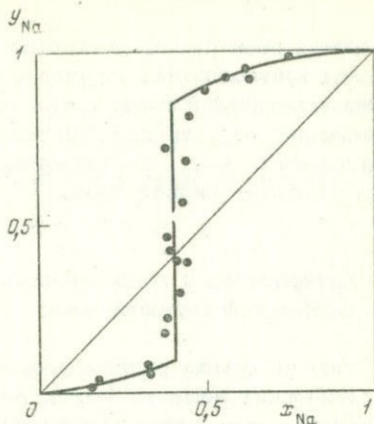
(x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях)

Фиг. 8. Типы изотерм обмена для систем с ограниченной смесимостью в твердой фазе: с экстремумом в двухфазной области (1), без экстремума (2), с экстремумом в гомогенной области (3)

(x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях)

Фиг. 9. Изотерма обмена (300°, 85 бар) К-Na для лейцита Debron, 1966)

(x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях)



При ограниченной смесимости наличие на диаграммах x - y вертикальных участков, соответствующих постоянному составу жидкой фазы, может быть объяснено на основании правила фаз. Действительно, во всякой открытой системе появление дополнительной фазы будет на единицу уменьшать число степеней свободы (Гиббс, 1950). Условие материальной изоляции может приводить к тому, что число степеней свободы не будет зависеть от числа фаз. Это относится к полностью или частично закрытым системам, в которых число компонентов с постоянными массами больше числа фаз. Для закрытых и частично открытых систем с числом компонентов, меньшим или равным числу фаз, образование новой фазы будет так же, как и в полностью открытых системах, на единицу уменьшать число степеней свободы (Гиббс, 1950; Сторонкин, 1967; Коржинский, 1957).

В заключение следует отметить, что основные свойства диаграмм x - y относятся и к случаю сосуществования двух кристаллических твердых фаз. Примером использования x - y диаграмм для иллюстрации закономерностей распределения компонентов между сосуществующими минералами переменного состава могут служить результаты экспериментального изучения распределения обменных компонентов между двумя минералами и раствором, приводимые ниже, а также многочисленные данные по составам сосуществующих минералов в природных парагенезисах, собранные Л.Л. Перчуком (1970).

Таким образом, для бинарных гетерогенных систем типа: минерал переменного состава - раствор (пар) может быть намечено три основных типа изотерм обмена на диаграммах x - y . Первый тип характеризуется выполнением условия $K > 1$ ($K < 1$) во всем интервале концентраций. Для идеальных бинарных смесей кривые распределения этого типа имеют вид гипербол. Изотермы второго типа имеют экстремум составов, выраженный в обращении сродства (смене) значений $K > 1$ ($K < 1$) на значения $K < 1$ ($K > 1$) при переходе через точку экстремума. Экстремум составов на диаграммах x - y будет соответствовать экстремальным точкам на диаграммах T - y , P - y и на диаграммах $\ln \gamma_1 = f(y)$, $\ln \gamma_2 = f(y)$, где появление экстремумов связано со зна-

копеременным характером отклонения от идеальной смесимости. Изо-термы третьего типа наблюдаются при ограниченной смесимости компо- нентов в твердой фазе, когда появление дополнительной твердой фазы уменьшает на 1 число степеней свободы, что приводит к появлению на диаграммах x - y вертикального участка, соответствующего постоян- ному составу жидкой фазы.

Интерпретация ионообменных равновесий на основе закона действующих масс

Уже на самом раннем периоде изучения ионообменных свойств не- органических веществ (почв, пермутитов, цеолитов) было установлено, что количеству поглощенного противоиона соответствует эквивалентное количество основного иона, перешедшего в раствор. Дальнейшие экспе- риментальные исследования показали, что распределение обменных ио- нов между твердой фазой и раствором обычно подчиняется закону дей- ствующих масс.

Поэтому ионообменное равновесие между кристаллической фазой и раствором может быть охарактеризовано константой равновесия обра- тимой реакции $B_k + A_p \rightleftharpoons A_k + B_p$, для которой в соответствии с законом действующих масс константа обменного равновесия выразится в следующем виде:

$$K_{A-B} = \frac{[a_A]_k [a_B]_p}{[a_B]_k [a_A]_p}, \quad (23)$$

где $[a_A]_k, [a_B]_k$ - активности компонентов A и B в кристалли- ческой фазе $[a_A]_p, [a_B]_p$ - активности компонентов A и B в ра- створе.

Однако в результате экспериментальных исследований и изучения природных объектов непосредственно определяются не активности, а концентрации компонентов. Такая, выраженная через концентрации, "кажущаяся" константа обмена будет равна

$$D_{A-B} = \frac{(C_A)_k (C_B)_p}{(C_B)_k (C_A)_p}, \quad (24)$$

где $(C_A)_k, (C_B)_k$ - концентрации ионов A и B в кристаллической фазе; $(C_A)_p, (C_B)_p$ - концентрации ионов A и B в растворе, или если концентрации выразить в мольных долях, то из (24) получим

$$D_{A-B} = \frac{y(1-x)}{x(1-y)}. \quad (25)$$

Чтобы от "кажушейся" концентрационной константы обмена перейти к термодинамической константе, необходимо учесть неидеальность твердой фазы и раствора. Если принять во внимание коэффициенты активности обменивающихся ионов в растворе $(\gamma_A)_p$, $(\gamma_B)_p$, то значение исправленной константы обмена может быть записано в виде

$$K'_{A-B} = D_{A-B} \frac{(\gamma_A)_p}{(\gamma_B)_p} \quad \text{или} \quad (26)$$

$$\lg K'_{A-B} = \lg D_{A-B} + \lg \frac{(\gamma_A)_p}{(\gamma_B)_p}.$$

Кроме того, константа обмена будет зависеть от ионного состава твердой фазы. Тогда, используя уравнение Гиббса - Дюгема, получим

$$\lg K_{A-B} = \int_{y=0}^{y=1} \lg K'_{A-B} dy. \quad (27)$$

Это позволяет учитывать коэффициенты активности обменивающихся ионов в кристаллической фазе и в ряде случаев рассчитывать термодинамические константы обмена непосредственно из данных, получаемых на изотермах обмена. В частности, широко используется метод Киеланда (Ваггер, 1958), дающий при условии линейной зависимости

$$\lg K_{A-B} \quad \text{от } y$$

$$\lg K_{A-B} = \lg K_{A-B} + C(1 - 2y), \quad (28)$$

где C - постоянная величина для данной кристаллической фазы.

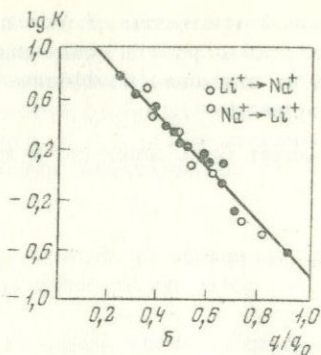
Выражение $C(1-2y)$ учитывает коэффициенты активностей обменивающихся ионов в кристаллической фазе. Линейная зависимость $\lg K_{A-B}$ от $(1-2y)$ установлена, например, для обмена $Li-Na$ у канкринита (Ваггер, 1958) (фиг. 10). Следует отметить, что в ряде случаев

зависимость $\lg K_{A-B}$ от степени обмена значительно отклоняется от линейной. Так, более сложная зависимость наблюдается при обмене одно- и двухвалентных ионов (Панченков и др., 1963).

Таким образом, концентрационная константа обмена будет приближаться к термодинамической при достаточном разбавлении растворов и при условии, что компоненты A и B в кристаллической фазе образуют твердые растворы, приближающиеся к идеальным. При этом изотерма обмена будет приближаться к гиперболе, а зависимость $\lg D_{A-B}$ от $1/T$ будет близка к линейной.

Очевидно, что различия в сродстве, характеризующие константой ионообменного равновесия, будут определяться величиной изменения изобарного потенциала обменной реакции.

$$\Delta Z = - RT \lg K_{A-B}. \quad (29)$$



Фиг. 10. Зависимость логарифма константы обмена Na-Li (K) от состава твердой фазы для канкринита (85°C) (Barter, 1958)

q/q_0 - относительная концентрация Li в твердой фазе

Различие в сродстве будет тем больше, чем больше значение изобарного потенциала.

В практике ионного обмена различие в сродстве обычно характеризуется концентрационной константой обмена, называемой коэффициентом селективности или избирательности. Из рассмотрения свойств x-y диаграмм очевидно, что любое значение коэффициента селективности, отличное от 1, является мерой относительного сродства каждого из обменивающихся ионов в кристаллической фазе, характеризующей степень разделения компонентов.

Для характеристики распределения одного компонента между сосуществующими фазами используется коэффициент распределения

$$R_A = \frac{(C_A)_k}{(C_A)_p} \cdot I \quad (30)$$

Тогда константа обменного равновесия с участием двух компонентов следующим образом выразится через их коэффициенты распределения:

$$D = \frac{R_A}{R_B} \quad (31)$$

Коэффициент распределения непосредственно характеризует степень извлечения из раствора иона в зависимости от сродства к кристаллической фазе, в то время как коэффициент селективности определяет преимущественную степень извлечения одного иона по сравнению с другим.

В общем случае термодинамическая константа обмена или истинный коэффициент селективности может быть выражен в следующем виде:

$$K_{A-B} = \frac{(C_A)_k (C_B)_p (\gamma_A)_k (\gamma_B)_p}{(C_B)_k (C_A)_p (\gamma_B)_k (\gamma_A)_p} \quad (32)$$

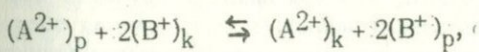
В связи с различным выбором стандартного состояния для раствора и для твердой фазы истинный коэффициент селективности будет являться функцией свойств только одной из фаз. Действительно, для растворов электролитов стандартное состояние выбирается таким образом, чтобы коэффициент активности стремился к 1, когда концентрация электролита стремится к нулю. При любой другой концентрации коэффициент активности не будет равен 1. В отличие от коэффициентов активности в растворе коэффициенты активности в твердой фазе характеризуют только изменение селективности в зависимости от состава, и стандартное состояние в этом случае обычно выбирается так, чтобы коэффициент активности иона, в форме которого находится ионообменный минерал, равнялся 1. При таком выборе стандартного состояния применение уравнения Гиббса - Дюгема позволяет выразить коэффициенты активности обменивающихся ионов через исправленные коэффициенты селективности

$$\lg(\gamma_A)_k = y_B \lg K'_{A-B} - \int_0^{y_B} \lg K'_{A-B} dy_B \quad \text{и} \quad (33)$$

$$\lg(\gamma_B)_k = -(1-y_B) \lg K'_{A-B} + \int_{y_B}^1 \lg K'_{A-B} dy_B.$$

Так как K'_{A-B} зависит только от состава твердой фазы, то очевидно, что и коэффициенты активности будут зависеть только от состава твердой фазы.

Если противоионы А и В имеют разный заряд, то исправленный коэффициент селективности будет зависеть от выбора концентрационной шкалы. Действительно, если записать обменную реакцию в виде



то исправленный коэффициент селективности запишется в виде

$$K'_{A-B} = \frac{(C_A)_k \cdot (a_B)_p^2}{(C_B)_k^2 \cdot (a_A)_p}, \quad (34)$$

Тогда относительные количества А и В в кристаллической фазе будут зависеть не только от относительных концентраций этих компонентов в растворе, но и от их суммарной концентрации. Если принять отношение коэффициентов активности равным 1, что часто имеет место не только для разбавленных, но и для достаточно концентрированных растворов близких по свойствам электролитов, то исправленный

коэффициент селективности примет вид

$$K'_{A-B} = \frac{(C_A)_k \cdot m(C_B)_p^2}{(C_B)_k^2 \cdot (C_A)_p} \quad (35)$$

Это явление называется электроселективностью (Райхенберг, 1968).

Применение закона действующих масс к ионообменным равновесиям усложняется гидратацией ионов в растворе и связанным с ней набуханием некоторых групп минеральных ионитов (гидрослюды, глинистые минералы). Характерно, что при изменении концентрации раствора электролита будет изменяться и активность воды в растворе (при условии, что изменение концентрации не компенсируется изменением внешнего давления), в то время как активность воды в набухом минерале остается постоянной. Таким образом, в кристаллической фазе как бы создается внутреннее давление, полностью компенсирующее изменение концентрации.

Качественное объяснение свойств ионитов в связи с явлениями набухания дает теория Грегора (Гельферих, 1962, 1968), в основе которой лежит представление о том, что селективность определяется разностью объемов гидратированных ионов

$$K'_{A-B} = \frac{\pi(V_A - V_B)}{RT} \quad (36)$$

где V_A, V_B - объемы гидратированных ионов в ионообменном минерале; π - давление набухания.

В соответствии с теорией Грегора давление набухания связано с растяжением кристаллической структуры, вызванным поглощением растворителя путем захвата гидратированных ионов.

Рассмотрение подвижности ионов щелочных металлов в водных растворах позволяет сделать вывод, что ион лития ведет себя как самый большой, а ион цезия как самый малый, т.е. гидратная оболочка больше у меньших ионов щелочных металлов и радиус гидратированных ионов уменьшается в ряду $Li > Na > K > Cs$ (Робинсон, Стокс, 1963). Это позволяет на основании теории Грегора вывести нормальный ряд сродства, считая, что чем меньше радиус гидратированного иона, тем сильнее он удерживается минеральным ионитом в следующем виде: $Cs > K > Na > Li$. Однако экспериментальные данные дают примеры обращения сродства, что не может быть объяснено на основании теории Грегора, так как требует допущения о непостоянстве радиусов гидратированных ионов.

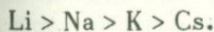
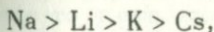
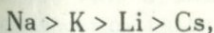
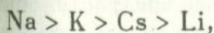
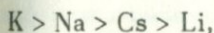
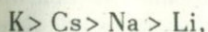
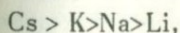
Значительно более строгой является теория Эйзенмана (Райхенберг, 1968), которая характеризует полное изменение свободной энергии, соответствующее удалению иона А из внешнего раствора, обмену его местами с ионом В кристаллической фазы и перемещению иона В во

внешний раствор следующей формулой:

$$\Delta Z = \left(\frac{e^2}{r + r_A} - \frac{e^2}{r + r_B} \right) - (\Delta Z_O - \Delta Z_A) = -RT \lg K_{A-B}, \quad (37)$$

где r - радиус функциональной группы ионита; r_A, r_B - радиусы ионов А и В соответственно; e - заряд электрона; ΔZ_A и ΔZ_B - свободные энергии, необходимые для отщепления от ионов А и В того количества воды, которое обеспечивает гидратацию фиксированной группы и противоиона.

Если фиксированная группа имеет слабое силовое поле и, следовательно, член $\left[\frac{e^2}{r+r_A} - \frac{e^2}{r+r_B} \right]$ мал, то изменение свободной энергии определяется величиной $-(\Delta Z_B - \Delta Z_A)$, которая характеризует разность свободных энергий гидратации противоионов. Этому случаю для щелочных металлов соответствует нормальный ряд сродства $Cs > K > Na > Li$. Для противоположного случая, когда фиксированная группа имеет интенсивное силовое поле (r - мало), первый член уравнения (37) преобладает над вторым, что приводит к полному обращению селективности $Li > Na > K > Cs$. Промежуточные случаи приводят к переходу от нормального сродства к обращенному. Комбинируя данные о значении стандартных свободных энергий гидратации различных солей с общим анионом с данными о величинах ионных радиусов, можно наметить различные ряды селективности ионитов по отношению к щелочным металлам



Некоторые из этих рядов установлены для ионообменных минералов (гидрослюд, глины).

В ненабухающих ионитах обменные реакции должны сопровождаться частичной или полной дегидратацией при переходе из внешнего раствора в твердую фазу. Поэтому здесь следует учитывать как фактор селективности уже не размеры гидратированных ионов, а размеры ионов, лишенных воды. Хотя для некоторых ненабухающих минералов с жесткой кристаллической структурой, имеющих крупные внутрикристаллические полости (цеолитов, слюд), возможно поглощение из раствора гидратированных ионов.

Отчетливо выраженная тенденция к комплексообразованию и полимеризации в растворах электролитов при повышенных температурах и давлениях указывает на весьма важную роль комплексных соединений в природных процессах эндогенного минералообразования. Современные представления о составе минералообразующих растворов позволяют отводить особо важную роль галогидным комплексам тяжелых и щелочных металлов. Именно в этом направлении и велись основные исследования. Была показана значительная устойчивость при повышенных температурах комплексных соединений типа хлор- и фторметаллатов натрия и калия таких важных рудных компонентов, как Fe, Cu, Pb и пр. (Овчинников, Шляпников, 1966), а также ряда редких элементов, таких, как бериллий (Беус, 1958), редкие земли (Костерин, 1959) и т. д. Эти данные послужили основой для оценки роли комплексообразования в процессах переноса и отложения рудных компонентов природными гидротермальными и надкритическими растворами (Овчинников, 1967; Хельгесон, 1967; и др.).

Комплексообразование в гетерогенных системах типа кристалл - раствор может оказывать влияние на характер распределений компонентов между твердой и жидкой (газообразной) фазой, удерживая в растворе компоненты, склонные к комплексообразованию, и обедняя ими кристаллические фазы. Кроме того, комплексообразование может значительно влиять на подвижность компонентов, а также на pH среды минералообразования. Поэтому представляется важным более подробное рассмотрение вопроса о характере распределения компонентов между сосуществующими кристаллическими и жидкими или газообразными фазами в присутствии комплексообразователя.

Очевидно, что присутствие в растворе комплексных анионов может весьма значительно влиять на эффективные концентрации компонентов, а следовательно, и на константы равновесия обменных реакций между твердыми и жидкими фазами. Действительно, в то время как характер распределения компонентов между сосуществующими кристаллическими фазами зависит только от кристаллохимических свойств этих фаз и внешних параметров системы, константы распределения компонентов между твердыми фазами и жидкостью будут зависеть еще и от эффективных концентраций компонентов в растворе. Поэтому явления комплексообразования могут оказывать значительное влияние на характер концентрации и рассеяния компонентов (в частности, рудных и редких элементов) в процессах минералообразования.

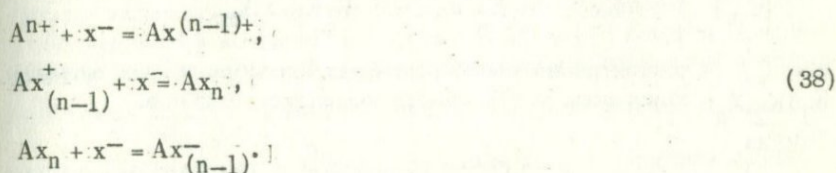
Вопрос о влиянии комплексообразования на характер ионообменных равновесий в последние годы неоднократно обсуждался с позиций оценки констант устойчивости комплексных соединений по данным о зависимости констант равновесия ионообменных реакций от концентрации комплексообразователя (Фомин, 1955; Парамонова, 1958; Тихонова, 1962; Сенявин, Тихонова, 1962 и др.). Имеющееся в этом направлении значительное количество экспериментальных данных, полученных главным образом на органических ионообменниках, может быть использовано для количественной оценки влияния комплексообразования на по-

ведение целого ряда рудных и редких элементов в водных растворах. К сожалению, эти данные ограничиваются низкими температурами и давлениями.

Рассмотрим в общем виде вопрос о зависимости константы равновесия ионообменной реакции от концентрации в растворе комплексобразователя. Если имеет место ионообменное равновесие компонентов А и В: $B_k + A_p \rightleftharpoons A_k + B_p$, кажущаяся константа этой реакции (при условии, что катионы А и В имеют одинаковый заряд) будет равна

$$D_{A-B} = \frac{[C_A]_k [C_B]_p}{[C_B]_k [C_A]_p},$$

где $[C_A]_k$ и $[C_B]_k$ - концентрации компонентов А и В в кристаллической фазе; $[C_A]_p$ и $[C_B]_p$ - концентрации компонентов А и В в растворе. Пусть катион А, имеющий заряд $-n$, образует с анионом X - комплексные ионы



Тогда константы устойчивости соответствующих комплексных ионов запишутся в виде

$$K_1 = \frac{[A^{n+}][x^-]}{[Ax^{(n-1)+}]}; K_n = \frac{[Ax^{(n-1)+}][x^-]}{[Ax_n^+]}; K_{n+1} = \frac{[Ax_n^+][x^-]}{[Ax_{(n-1)}^-]}. \quad (39)$$

Рассмотрим случай катионного обмена. Комплексные ионы $Ax_{(n+1)}^-$ и высшие являются анионами и поэтому не будут участвовать в обмене. Комплексный ион Ax_n^+ не заряжен и также не будет участвовать в обмене. Комплексные ионы типа $Ax^{(n-1)+}$ заряжены положительно. Однако по сравнению с катионом A^{n+} они будут иметь более низкий заряд, и их константа обмена будет меньше, чем для A^{n+} . Таким образом, возникновение комплексных ионов будет уменьшать концентрацию в растворе катионов, способных к обмену, хотя общая концентрация компонента А в растворе останется неизменной.

Действительно, если часть компонента А будет удерживаться в растворе в виде комплексных ионов, кажущаяся константа равновесия ионообменной реакции $B_k + A_p \rightleftharpoons A_k + B_p$ в присутствии комплексо-

образователя будет равна

$$D_{A-B}^I = D_{A-B} \frac{[C_A]_p}{[C_A']_p}, \quad (40)$$

где D_{A-B}^I - константа равновесия ионообменной реакции в присутствии комплексообразователя; D_{A-B} - константа равновесия ионообменной реакции в некомплексообразующей среде; $[C_A']_p$ - концентрация свободных ионов компонента А в присутствии комплексообразователя; $[C_A]_p$ - общая концентрация компонента А в растворе

$$[C_A] = [C_A']_p + [C_A'']_p,$$

где C_A'' - концентрация всех комплексных ионов.

Тогда

$$\frac{[C_A]_p}{[C_A']_p} = 1 + \frac{C_x}{K_1} + \frac{C_x^2}{K_1 K_2} + \dots + \frac{C_x^n}{K_1 K_2 \dots K_n}, \quad (41)$$

где C_x - концентрация свободных комплексообразующих анионов; K_1, K_2, K_n - константы устойчивости комплексных ионов.

Откуда

$$D_{A-B}^I = D_{A-B} \left(1 + \frac{C_x}{K_1} + \dots + \frac{C_x^n}{K_1 \dots K_n} + \dots \right)$$

или (42)

$$\frac{D_{A-B}^I}{D_{A-B}} = 1 + \frac{C_x}{K} + \dots + \frac{C_x^n}{K_1 \dots K_n}.$$

Таким образом, отношение $\frac{D_{A-B}^I}{D_{A-B}}$ зависит только от характера комплексообразования в растворе и не зависит от свойств твердой фазы. Это позволяет использовать данные, полученные на различных ионообменных материалах, для оценки влияния комплексообразования на изменение характера распределения компонентов в зависимости от концентрации комплексообразователя и устойчивости образующихся комплексов.

Из условия $\frac{[C_A]_p}{[C_A']_p} = 1 + \frac{C_x}{K_1} + \dots + \frac{C_x^n}{K_1 \dots K_n} + \dots > 1$ следует, что в

присутствии комплексообразователя будет наблюдаться относительное обеднение кристаллической фазы компонентов А, образующим комплексные ионы с анионом x^- , тем большее, чем более устойчивы образующиеся комплексы и чем больше концентрация комплексообразователя. Из этого же условия следует, что в присутствии комплексо-

образователя будет наблюдаться относительное обогащение кристаллической фазы компонентом, не образующим комплексных ионов.

В случае, когда оба компонента образуют комплексные ионы, изменение константы равновесия ионообменной реакции будет определяться относительной устойчивостью комплексов каждого из компонентов. Поэтому различная устойчивость комплексных ионов двух компонентов в растворе будет приводить к изменению их соотношений в кристаллической фазе. При этом будет наблюдаться относительное обогащение кристаллической фазы компонентом, комплексные ионы которого обладают меньшей устойчивостью.

Если $D_{A-B} > 1$ и компонент А образует комплексный ион, то D_{A-B}^i возрастает, и отношение $\frac{D_{A-B}^i}{D_{A-B}}$ остается больше 1 и возрастает с возрастанием концентрации комплексообразователя. Если комплексный ион образует компонент В, то отношение $\frac{D_{A-B}^i}{D_{A-B}}$ становится меньше 1 и уменьшается с возрастанием концентрации комплексообразователя. Если оба компонента образуют с анионом x^- комплексные ионы, то D_{A-B}^i будет возрастать или уменьшаться, а отношение $\frac{D_{A-B}^i}{D_{A-B}}$ будет больше или меньше 1 в зависимости от относительной устойчивости образующихся комплексов. Пусть А образует комплексные ионы более устойчивые, чем В, тогда относительное изменение константы равновесия $\frac{D_{A-B}^i}{D_{A-B}}$ останется больше 1 и будет возрастать с возрастанием концентрации комплексообразователя. В обратном случае отношение $\frac{D_{A-B}^i}{D_{A-B}}$ останется меньше 1 и будет уменьшаться с увеличением концентрации комплексообразователя.

Те же закономерности будут наблюдаться для предельного коэффициента распределения одного компонента между кристаллической фазой и раствором при достаточно большом разбавлении

$$K^1 = K \frac{C_p}{C_p^1}$$

откуда

$$\frac{K^1}{K} = 1 + \frac{C_x}{K_1} + \dots + \frac{C_x^n}{K_1 \dots K_n} + \dots \quad (43)$$

где K^1 - предельный коэффициент распределения в присутствии комплексообразователя; K - предельный коэффициент распределения в некомплексобразующей среде; C_p^1 - концентрация свободных ионов микрокомпонента в присутствии комплексообразователя; C_p - общая концентрация микрокомпонента в растворе; C_x - концентрация сво-

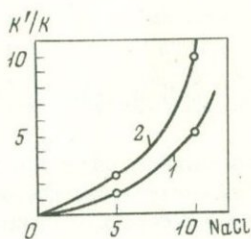
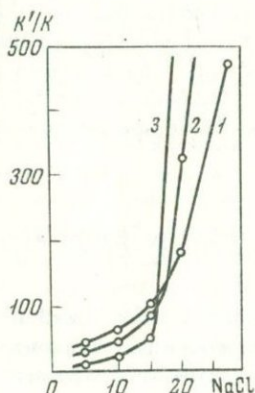
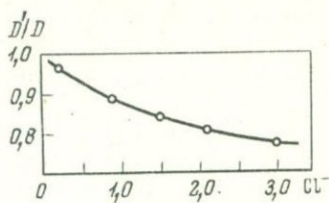
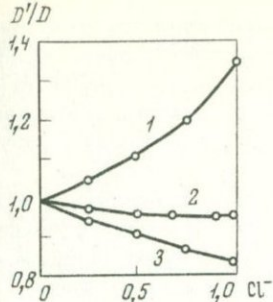
бодных комплексообразующих анионов; K_1, K_2, \dots, K_n - константы устойчивости комплексных ионов. Таким образом, предельный коэффициент распределения уменьшается при добавлении комплексообразователя тем больше, чем стабильнее комплексные ионы и чем больше концентрация комплексообразующих анионов. Причем K начинает уменьшаться, когда C_x становится величиной порядка K^1 .

Значительная зависимость констант распределения от комплексообразования в растворе наблюдается для многих ионообменных пар. В качестве примера можно указать на изменение констант ионообменного равновесия $Ni-Ca, Ni-Co, Ni-Cu$ при замене азотнокислой среды на солянокислую (Tremillon, 1965). Эти данные позволяют охарактеризовать относительное изменение констант равновесия $\frac{D'}{D}$ для ионообменных пар $Ni-Ca, Ni-Co$ и $Ni-Cu$ в зависимости от концентрации иона Cl^- (фиг. 11).

Зависимость относительного изменения константы обмена $Ni-Ca$ от содержания иона Cl^- в растворе указывает, что образование хлоридных комплексов Ni значительно понижает эффективную концентрацию Ni в растворе и приводит к относительному обогащению твердой фазы Ca . Для относительного изменения констант обмена $Ni-Co, Ni-Cu$, наоборот, наблюдается более значительное уменьшение эффективной концентрации Co и Cu по сравнению с Ni при добавлении иона Cl^- . Это указывает на большую относительную устойчивость хлоридных комплексов Co и Cu , которые удерживаются в растворе, по сравнению с хлоридными комплексами Ni , который относительно обогащает твердую фазу.

Для оценки относительного изменения константы ионообменного равновесия $Zr-Hf$ с изменением концентрации хлорид-иона воспользуемся данными о зависимости коэффициентов распределения Zr и Hf от концентрации Cl^- (Маров, Рябчиков, 1962). Полученное расчетным путем относительное изменение константы равновесия $Zr-Hf$ показывает, что с возрастанием концентрации иона Cl^- наблюдается уменьшение отношения $\frac{D_{Zr-Hf}}{D_{Zr-Hf}}$ (фиг. 12). Это указывает на большую устойчивость хлоридных комплексов гафния по сравнению с хлоридными комплексами циркония, что приводит к относительному обогащению раствора гафнием, а твердой фазы цирконием.

Определенный интерес представляет случай анионного обмена. При этом общие закономерности остаются теми же с той разницей, что активная концентрация компонентов здесь будет не обратно, а прямо пропорциональна концентрации комплексообразователя. Примером влияния концентрации комплексообразователя на анионообменное равновесие могут служить данные Д.С. Шляпникова по сорбции некоторых металлов на анионите АВ-17 в зависимости от концентрации $NaCl$ в растворе (фиг. 13). Из этих данных видно, что относительное изменение коэффициента распределения $\frac{K'}{K}$ для железа, меди и кальция резко возрастает с концентрацией в растворе хлористого натрия.



Фиг. 11. Зависимость относительного изменения констант обменного равновесия Ni-Ca(1), Ni-Co(3), Ni-Cu (3) - от концентрации Cl^- при замене нитратов хлоридами (в мольных долях)

Фиг. 12. Зависимость относительного изменения константы обменного равновесия $Zr^{4+}-Hf^{4+}$ от концентрации Cl^- (в моль/л)

Фиг. 13. Зависимость относительного изменения коэффициентов распределения Fe, Cu и Co от концентрации NaCl (в вес. %)

1 - $FeCl_4^-$; 2 - $CuCl_4^{2-}$; 3 - $CaCl_4^{2-}$

Фиг. 14. Зависимость относительного изменения коэффициента распределения Fe при увеличении концентрации NaCl от температуры

1 - 20°; 2 - 90°

Характерно, что возрастание отношения $\frac{K'}{K}$ с возрастанием концентрации комплексобразователя для Fe и ряда других металлов более значительно при более высокой температуре (фиг. 14). Это указывает на возрастание устойчивости хлоридных комплексных анионов металлов с возрастанием температуры.

Таким образом, если рудный или редкий элемент участвует в ионообменной реакции как катион, то комплексообразование будет способствовать его накоплению в растворе. Если же он участвует в ионообменной реакции как комплексный анион, то комплексообразование в растворе будет способствовать его переходу в твердую фазу. При этом для комплексных ионов, устойчивость которых возрастает с температурой, этот эффект будет более значительно проявляться в гидротермальных и надкритических условиях. Возникновение устойчивых комплексных ионов рудных или редких элементов будет приводить к относительному обогащению ими минералообразующих растворов по сравнению с кристаллическими фазами (минералами). Различная устойчивость комплексных ионов будет способствовать разделению рудных или редких элементов в процессах минералообразования. Как показывают экспериментальные исследования, влияние комплексообразования на характер распределения рудных и редких элементов, а также и петрогенных компонентов в количественном отношении может быть весьма значительным. Особенно это относится к явлениям разделения элементов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

Экспериментальное изучение ионообменных равновесий в бинарных и более сложных системах сводится к определению концентрационных констант обмена, обменных емкостей, а также к построению изотерм распределения обменивающихся компонентов между сосуществующими фазами. Ионообменные равновесия могут изучаться в статических или динамических условиях.

Изучение ионообменных равновесий в статических условиях проводится путем приведения в соприкосновение с растворами различного состава исходного минерала. После достижения равновесия при заданных внешних условиях состав кристаллической фазы и раствора анализируются на содержание исследуемых компонентов, что дает непосредственную возможность рассчитать концентрационную константу обмена, соответствующую определенной точке изотермы обмена на четырехугольной диаграмме Розебума.

Наибольшую сложность представляет собой вопрос о достижении равновесия. Нами при опытах использовались два метода определения равновесных соотношений: метод снятия кинетических кривых и метод подхода к равновесным значениям с двух сторон. Для бинарных двухфазных ионообменных систем он сводится к определению направления изменения составов сосуществующих фаз, указывающего по какую сторону от изотермы обмена находится каждая фигуративная точка. Имея данные по направлениям изменения составов ряда фигуративных точек, лежащих по обе стороны от кривой распределения, путем интерполяции можно построить равновесную изотерму. По сравнению с методом кинетических кривых этот метод менее информативен, так как не дает возможности строго судить ни о времени установления равновесия в дан-

ных условиях, ни о кинетических параметрах процесса обмена. Однако он дает возможность путем относительно небольшого числа опытов построить равновесную изотерму в широком интервале составов сосуществующих фаз, в то время как с помощью кинетической кривой определяется время достижения равновесия только для одного какого-то состава. Поэтому, если кинетика обмена зависит от состава сосуществующих фаз, необходимо снимать несколько кинетических кривых в различных областях составов. Примером могут служить полевые шпаты, для которых скорости обменных реакций в гомогенной области значительно выше, чем в двухфазной.

При ионообменных реакциях важно правильно подобрать условия опытов, чтобы избежать разложения исходных минералов. На первый взгляд кажется очевидным, что необходимо работать в поле устойчивости исходного минерала. Однако в ряде случаев условия опытов могут расширяться за счет того, что обычно скорости ионообменных реакций значительно превышают скорости реакций разложения, внутрикристаллического упорядочения и т. д. Так, например, за время установления ионообменного равновесия щелочных металлов изменение степени упорядочения кремния и алюминия в каркасе щелочных полевых шпатов не происходит. Поэтому ионообменные свойства метастабильного микроклина могут изучаться при температурах, соответствующих устойчивости санидина и наоборот.

Метод снятия кинетических кривых является весьма трудоемким. Однако он наряду с определением необходимой длительности опытов позволяет оценивать такие важные кинетические параметры ионообменных реакций, как константы скорости, коэффициенты диффузии обменивающихся ионов в твердой фазе, энергии активации (более подробно эти вопросы будут освещены в следующей главе). Кинетические кривые строятся в координатах: состав одной из фаз или константа обмена — время. Горизонтальный участок кривой указывает на достижение равновесия. В невариантных системах удобно определять установление равновесия по достижению равновесного состава раствора, как это делал Ияма (Iiyama, 1966) при изучении тройной полевошпатовой системы. Метод подхода к равновесию с двух сторон широко используется при изучении различных систем (Matsnohima et al., 1967; Жариков и др., 1969; Иванов и др., 1969; и др.).

Определения составов сосуществующих минералов в области устойчивости двух и более кристаллических фаз вызывает методические трудности. В простейшем случае, когда состав хотя бы одной из фаз может быть определен непосредственно из смеси по рентгеноструктурным или оптическим данным, нами использовались обычные завариваемые ампулы. Примером может служить дифрактометрическое определение состава К-полевого шпата в присутствии альбита. В ряде случаев применялся также метод определения составов минералов по ряду анализов смесей (Перчук, Глаголева, 1967).

Для точного определения концентраций насыщения нами был применен метод двух ампул, заключающийся в том, что в большую ампулу помещается порошок минерала, сосуществующего в равновесных условиях с минералом, концентрацию насыщения в котором требуется оп-

ределить, а в малую, открытую с одной стороны ампулу помещается сам исследуемый минерал. Состав раствора выбирается с таким расчетом, чтобы реакция шла в направлении замещения минерала, находящегося в большой ампуле. Тогда в малой ампуле будет идти только ионообменная реакция, посредством которой в равновесных условиях зафиксируется концентрация насыщения исследуемого минерала. Таким путем, например, были уточнены концентрации насыщения микроклина по отношению к редким щелочным металлам.

В динамических условиях при фильтрации растворов разного состава через колонки, сложенные исследуемым минералом, достижение равновесия фиксировалось по равенству составов исходного и профильтрованного через колонку раствора. После зафиксированного таким образом установления равновесия, анализируя состав минерала, слагающего колонку, можно определить кажущуюся константу обмена. Эти данные позволяют определить константу разделения, соответствующую точке состава исходного раствора на изотерме обмена. Ввиду значительной трудоемкости этот метод специально для изучения ионообменных равновесий нами не использовался. В случае полной смесимости в твердой фазе таким путем может быть определена максимальная обменная емкость исследуемого минерала. Более подробно вопросы методики изучения ионообменных реакций в динамических условиях будут рассмотрены в следующей главе.

Статические опыты велись в автоклавах различных типов объемом в 10, 120 и 500 мл при температурах до 700°C и давлениях до 1500 кг/см² (Штернберг, 1968; Бадиков, Годовиков, 1969). Температура в процессе опытов поддерживалась на заданном уровне при помощи электронных потенциометров с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Давление либо определялось расчетным путем по степени заполнения автоклавов, либо измерялось непосредственно с помощью манометров. Продолжительность опытов составляла от 6 до 700 час в зависимости от кинетики исследованных реакций и условий опытов. Наиболее длительными были опыты при температурах ниже 400°C. В этих условиях применялись качающиеся и вращающиеся автоклавы, обеспечивающие постоянное перемешивание реагентов. В качестве контейнеров использовались платиновые, никелевые, медные и кварцевые заваривающиеся ампулы, тефлоновые вкладыши с герметической крышкой, а также плавающие титановые вкладыши. В платиновых ампулах проведено около 10% всех опытов. Как правило, это были контрольные опыты или опыты при высоких параметрах, когда другие материалы становятся недостаточно инертными. Размер навесок кристаллических фаз в большинстве опытов составлял 150–200 мг. Для опытов брались фракции размером 0,04–0,1 мм. Объем жидкой фазы определялся степенью заполнения автоклавов и в большинстве опытов составлял 1,5–2 мл. Проводились опыты и с гораздо большими объемами жидкой фазы до 30 мл. Наиболее широко использовались хлоридные и нитратные растворы 1–0,1 М концентраций. В качестве исходных минералов использовались специально приготовленные мономинеральные фракции высокой чистоты из материалов, любезно предоставленных нам целым рядом сотрудников ИМГРЭ и других организаций. Растворы готовились из химических

реактивов марок ХЧ, ЧДА, ОЧ по стандартным методикам. Иногда проводилась дополнительная лабораторная очистка реактивов.

После опытов кристаллическая и жидкая фазы разделялись на бумажных фильтрах, где кристаллические фазы тщательно промывались с целью отмыва физически сорбированных ионов. Полученная жидкая фаза и промывные растворы собирались в мерные колбы объемом 100 мл и разбавлялись до метки, что позволяло в случае необходимости точно рассчитать степень разбавления. Растворы и кристаллические фазы после опытов анализировались на обменные компоненты. Наиболее широко использовались методы фотометрии пламени и атомной абсорбции, использовались также другие методы анализа. Как правило, до и после опытов проводилось измерение рН растворов. В ряде случаев нужное значение рН достигалось путем подщелочения или подкисления исходных растворов. Когда это было необходимо, окислительно-восстановительный потенциал и активность серы в процессе опытов поддерживались на постоянном уровне за счет твердых буферов типа: металл - окисел, металл - сульфид, вводимых в отдельные не полностью герметизированные ампулы.

Особое внимание было уделено изучению кристаллических фаз, которые наряду с химическим анализом исследовались также оптическими методами, методами рентгеновского и термического анализа, а также с помощью электронного микроскопа BS - 242 фирмы "Тесла" с разрешающей способностью 50 Å. Особенности конкретных опытов будут подробно рассмотрены в других главах.

В динамических условиях опыты проводились в обычных стеклянных колонках или в колонках высокого давления, представляющей собой модернизированный проточный реактор конструкции ГЕОХИ (Хитаров, Лебедев, 1962), с отношением ширины к длине у прободержателя 1:25. Конструкция обеспечивает прохождение всего раствора через образец, заполняющий колонку. В зависимости от условий опытов использовались колонки из нержавеющей стали, титана и тефлона. Опыты проводились при температурах до 500°C и давлениях до 500 кг/см². Скорость фильтрации обычно составляла 1-10 мл в час.

Графическое изображение результатов изучения ионообменных равновесий осуществлялось построением изотерм обмена на четырехугольных диаграммах Розебума, где концентрации обменивающихся ионов в кристаллической и жидкой фазах выражались в мольных долях или мольных процентах, как это уже было показано ранее. При изучении ионообменных реакций в динамических условиях экспериментальные данные получаются в виде изолиний концентраций обменных ионов в вытекающем растворе или в самой колонке. Более подробно эти вопросы будут рассмотрены в следующей главе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Как уже отмечалось, экспериментальное изучение ионообменных равновесий наиболее широко проведено для цеолитов. По этому вопросу имеется обширная литература (Barrer a. oth. 1956; Barrer, 1958,

1962; Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966; Breck, 1971, Sherry, 1969, 1971). Нами ионообменные равновесия с участием цеолитов систематически не изучались. Ионному обмену на фельдшпатоидах также ранее уделялось определенное внимание (Ваггер, 1958; Debron, 1965; Зырянов, 1969). В дополнение к уже имевшимся работам нами изучены ионообменные равновесия с участием поллуцита, β -сподумена и клиноптилолита, некоторые новые данные получены также для нефелина. Большое внимание уделено изучению ионного обмена редких щелочных металлов на К-полевых шпатах. Слюды и глинистые минералы наряду с цеолитами также довольно хорошо изучены экспериментально (Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966). Нами проведено изучение ионного обмена редких щелочных металлов для мусковита и биотита. Особое внимание было уделено несиликатным минералам (фосфатам, танталониобатам, титано- и цирконо-силикатам), ионообменные свойства которых до сих пор почти не изучались.

Ионообменные равновесия цеолитов и фельдшпатоидов

Для цеолитов и фельдшпатоидов получено три основных типа изотерм обмена. Изотермы первого типа, представляющие собой кривые, приближающиеся по форме к гиперболам, симметричным по отношению к диагонали $K = 1$, наблюдаются при обмене большинства однозарядных катионов для цеолитов и некоторых фельдшпатоидов. Второй тип изотерм обмена характеризуется сменой избирательности, выраженной в S-образной форме кривой распределения. Изотермы третьего типа наблюдаются при отсутствии полной смесимости в твердой фазе. Последний тип изотерм не встречается у цеолитов и характерен в первую очередь для безводных фельдшпатоидов. Барьером показано, что для изотерм первого типа, отклоняющихся от гиперболической формы, и S-образных изотерм обычно, наблюдается линейная зависимость $\lg K$ от степени обмена, что позволяет с помощью метода Киеллэнда (Ваггер, 1958; Ames, 1960; Ваггер а.о.т., 1967) рассчитать термодинамическую константу обмена. Этот метод был применен нами при изучении ионообменных свойств клиноптилолита.

В опытах использовался гранулированный клиноптилолит (размер гранул 0,25–0,5 мм). Исследования проводились в статических и динамических условиях при температуре 22°C. Предварительные кинетические опыты показали, что равновесие между раствором и кристаллической фазой достигается уже за первые 4–5 часов. Для получения кривых распределения цеолиты (навеска 500 мг) определенной катионной формы и 0,1М растворы хлоридов соответствующих металлов находились в соприкосновении при постоянном перемешивании в течение 24 часов. Для расширения интервала ионных отношений ряд точек на кривых распределения был получен в динамических условиях.

Состав растворов и твердых фаз анализировался на обменные ионы методом фотометрии пламени. Кроме того, твердые фазы различного состава изучались рентгеновским и термографическим методами. При

этом была установлена устойчивость кристаллической структуры клиноптилолита во всем интервале концентраций обменивающихся ионов.

Результаты изучения характера распределения обменивающихся ионов между клиноптилолитом и хлоридными растворами представлены на фиг. 15. Из этих данных видно, что клиноптилолит проявляет резкую избирательность к крупным катионам щелочных металлов Cs, Rb, K по сравнению с Na и особенно с Li (фиг. 15 а - г). При этом имеют место изотермы, характеризующиеся постоянной избирательностью к противоиону для K, Rb и Cs и постоянной избирательностью к основному иону для Li. При обмене Na-Sr, Cs-K, Cs-Rb наблюдаются изотермы, характеризующиеся первоначальной избирательностью к противоиону, которая после достижения определенной концентрации меняется на обратную (фиг. 15 д, е, ж).

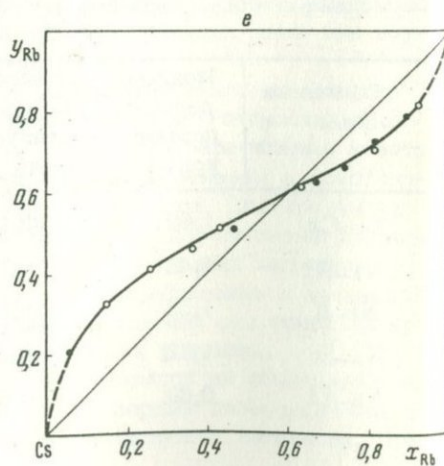
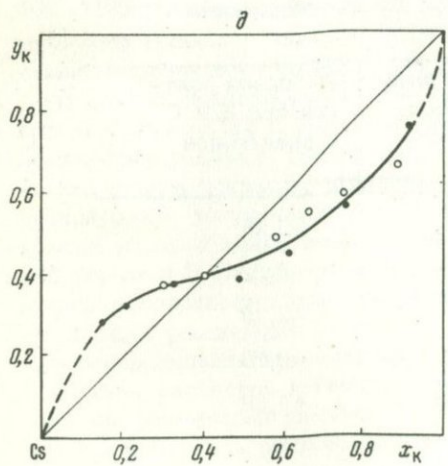
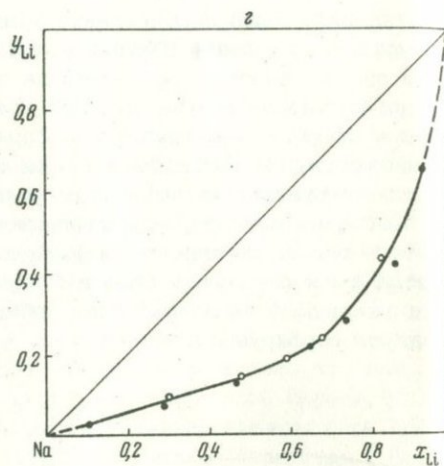
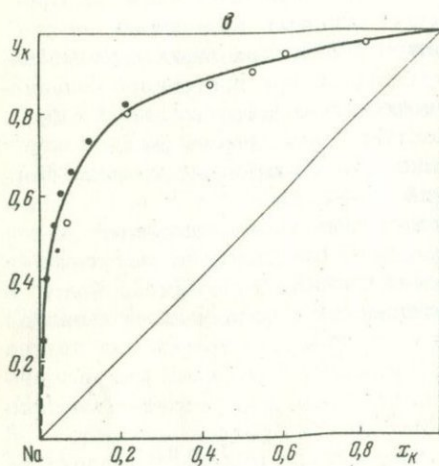
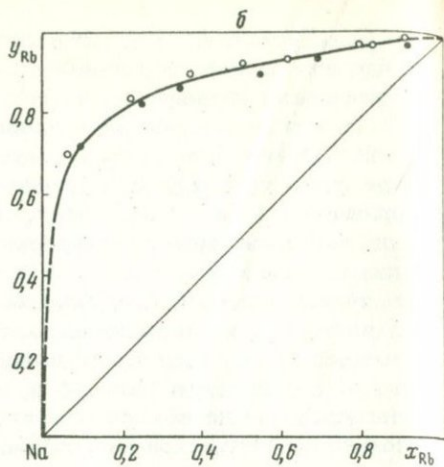
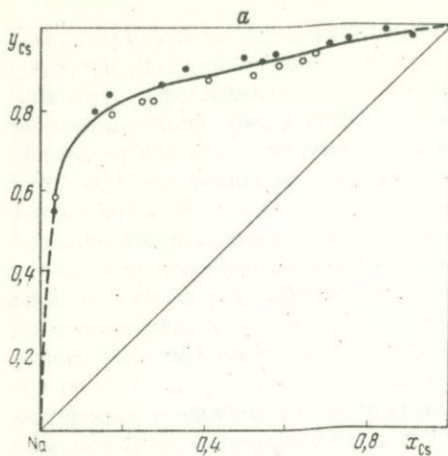
Непосредственно из экспериментальных данных могут быть рассчитаны только концентрационные коэффициенты разделения обменивающихся ионов. Для расчета термодинамических констант ионного обмена на клиноптилолите было использовано уравнение Баррера, выведенное на основании соотношения Киеллэнда (Barter, 1958). Уравнение, описывающее обмен однозарядных ионов на двузарядные при постоянной концентрации раствора, полученное Г.М. Панченковым с сотрудниками (Панченков и др., 1963), оказалось справедливым для обмена Na-Sr на клиноптилолите. Вычислены также стандартные свободные энергии для соответствующих ионообменных реакций (табл. 3).

Сопоставление термодинамических констант обмена позволяет наметить ряд селективности клиноптилолита по отношению к щелочным металлам и строию в следующем виде: Cs > Rb > K > Sr > Na > Li. Такой ряд указывает на возрастание избирательности с увеличением ионного радиуса сорбируемых ионов.

Таблица 3

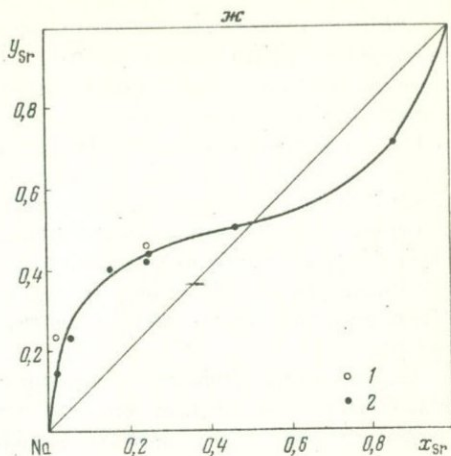
Термодинамические параметры обмена на клиноптилолите

Обменные ионы	Ионный радиус противоиона	Термодинамическая константа обмена	Свободная энергия при 22° С в ккал/г-ион
Na-Cs	1,69	63,1	-2,45
Na-Rb	1,48	50,1	-2,32
Na-K	1,33	39,8	-2,19
Na-Sr	1,13	3,3	-0,70
Na-Li	0,60	0,096	+1,39



Фиг. 15. Изотермы обмена для клиноптилолита (22°C):
 а) Na—Cs, б) Na—Rb, в) Na—K,
 г) Na—Li, д) Cs—K, е) Cs—Rb,
 ж) Na—Sr.]

x — состав жидкости, y — состав кристаллов в ионных долях; 1 — прямые изотермы, 2 — обратные изотермы



Результаты изучения ионообменных свойств клиноптилолита дают возможность рассматривать этот цеолит как высокоселективный природный сорбент, позволяющий избирательно извлекать из растворов различного состава крупные катионы щелочных и щелочноземельных металлов и разделять эти элементы.

Наличие ионообменных свойств у цеолитоподобного цирконосиликата — катаптеита можно было ожидать, основываясь на данных о значительном колебании состава и дефиците катионов, весьма характерным для этого минерала. Предварительные опыты, приведенные с мономинеральной фракцией катаптеита, любезно предоставленного нам Е.И.Семеновым, показали, что уже при комнатной температуре наблюдается ионообменное взаимодействие катаптеита с хлоридными растворами (табл. 4). Есть основания предполагать, что ионообменные свойства будут наблюдаться и у ряда других цеолитоподобных цирконосиликатов.

Таблица 4

Ионный обмен Na и Ca для катаптеита при комнатной температуре

M	Состав жидкой фазы			Состав твердой фазы	
	Na, мольн. %	Ca, мольн. %	pH	Na, мольн. %	Ca, мольн. %
1	99,9	0,1	5,5	98,0	1,8
1	48,1	51,9	5,7	97,0	3,0
1	0,7	99,3	6,0	95,3	4,7
0,1	95,8	4,2	4,85	93,5	6,5
0,1	75,6	24,4	5,97	84,4	15,6
0,1	10,7	89,3	5,8	65,0	35,0

Экспериментальное изучение ионообменных свойств β -сподумена проводилось статическим методом при температурах 250 и 350°С и давлении насыщенного пара. В качестве исходного материала использовался природный сподумен, переведенный в β -форму путем прокалки в вакууме при температуре 1100°С. Для опытов использовалась мономинеральная фракция β -сподумена с размером зерен 0,1–0,04 мм. Опыты проводились во вращающихся и качающихся автоклавах, обеспечивающих перемешивание материала. Продолжительность опытов при температуре 250°С составляла 250 часов, а при температуре 350°С – 110 часов. Предварительно снятые кинетические кривые показали, что этого времени достаточно для достижения равновесия в исследуемой системе.

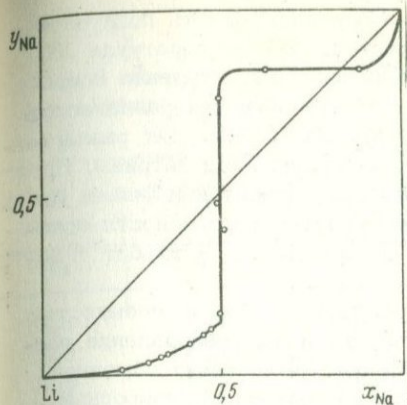
Остановимся сначала на результатах изучения обмена лития и натрия. Опыты показывают, что при температурах 250 и 350°С β -сподумен сохраняет устойчивость в области концентраций до 14–17 мольн. % натрия в твердой фазе, после чего происходит обменное разложение β -сподумена с образованием анальцима. Изотермы обмена имеют широкие двухфазные области, которым соответствуют жидкости постоянного состава, и области устойчивости анальцима с постоянной изоморфной примесью лития, составляющей для температуры 250°С 16 мольн. %, а для температуры 350°С 8,5 мольн. % (фиг. 16, 17). Характер изотерм указывает на устойчивость анальцима с постоянной изоморфной примесью лития в широком интервале изменения состава растворов. Таким образом, β -сподумен и анальцим проявляют незначительную обменную емкость по отношению к натрию и литию, составляющую менее 20% максимальной обменной емкости этих минералов.

Рубидий также участвует в ионообменных реакциях β -сподумена. При этом степень обмена для 250°С составляет 15 мольн. %, а для 350°С – около 30 мольн. %. Разложение β -сподумена с образованием Rb-лейцита происходит уже при сравнительно низких относительных концентрациях рубидия в растворах (фиг. 18, а).

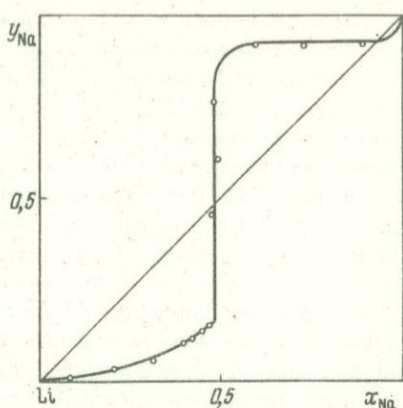
Цезий не участвует в обмене и под действием хлоридных растворов цезия β -сподумен разлагается с образованием поллуцита (фиг. 18, б).

Опыты по изучению ионообменных свойств поллуцита были проведены при температурах 250 и 350°С при давлении насыщенного пара и при температуре 500°С и давлении 1000 кг/см². Так как в процессе замещения цезия натрием поллуцит поглощает эквивалентное количество воды, опыты были проведены с растворами 1 и 0,1 М концентрации, что дало возможность оценить влияние активности воды на характер ионообменных равновесий. Опыты проводились в статических условиях по стандартной методике в тех же условиях, что и для β -сподумена. Продолжительность опытов при 500°С составляла 110 часов, а при 250 и 350°С – 250 часов. В качестве исходной шихты использовалась мономинеральная фракция природного поллуцита.

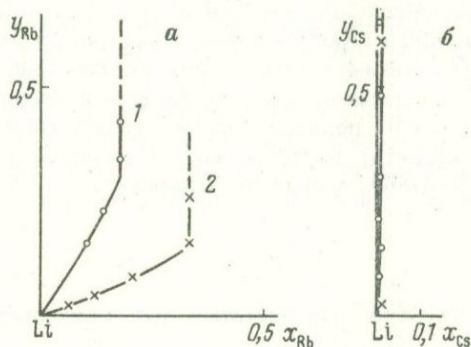
Опыты с 0,1 М растворами показали, что путем ионного обмена в кристаллическую структуру поллуцита входит ограниченное количество натрия. Для температуры 250°С степень обмена составляет около 20 мольн. %. С возрастанием температуры обменная емкость несколько уменьшается. При температуре 350°С она составляет порядка 17 мольн. %, а



Фиг. 16. Изотерма обмена Li-Na для β -сподумена (250°C , 40 кг/см^2)
 x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях



Фиг. 17. Изотерма обмена Li-Na для β -сподумена (350° , 150 кг/см^2)
 x - состав жидкости, y - состав кристаллов, в ионных долях



Фиг. 18. Изотермы обмена и обменного разложения Li-Rb (а) и Li-Cs (б) для β -сподумена
 x - состав жидкости; y - состав кристаллов, в ионных долях;
 1 - 350° ; 2 - 250°

а при 500°C снижается до 10-15 мольн.%. Характер изотерм обмена указывает на то, что после достижения концентрации насыщения полупроцент с изоморфной примесью натрия обнаруживает устойчивость в широком интервале составов сосуществующих растворов и разлагается с образованием анальцима только при резком преобладании натрия над цезием.

При взаимодействии с 1 М растворами обменная емкость поллуцита по отношению к натрию значительно снижается. При температурах 250 и 350°С поллуцит сохраняет устойчивость в широком интервале составов растворов и только в почти чисто натровых растворах разлагается с образованием анальцима. При температуре 500°С поллуцит разлагается, когда в составе раствора цезий еще преобладает над натрием. Продуктами разложения является цезиевый нефелин, альбит и нефелин. На изотерме обмена намечаются вертикальные участки устойчивости ассоциаций: поллуцит + альбит + Cs-нефелин и Cs-нефелин + альбит + нефелин.

Таким образом, поллуцит обладает ограниченной обменной емкостью по отношению к натрию. Повышение активности воды (разбавление растворов) и понижение температуры способствует увеличению обменной емкости поллуцита. Это позволяет связывать образование природных поллуцитов, содержащих значительное количество натрия и воды, с сравнительно низкотемпературными разбавленными минералообразующими растворами.

Особый интерес представляют результаты изучения ионообменных равновесий с участием нефелина в надкритических условиях (Debron, 1965). Эти данные показывают, что для нефелина характерны изотермы особого типа, что связано с образованием промежуточного соединения ("бюргерита"), обусловленного упорядоченным распределением калия и натрия, устойчивого в некотором интервале составов раствора, которому соответствуют горизонтальные участки изотерм. Данные Деброн относятся к температурам 500 и 700°С и хлоридным растворам. Нами проведены опыты при 600°С также с хлоридными растворами (табл. 5). Эти данные хорошо согласуются с данными Деброн и дополняют их. В.Н.Зыряновым (Зырянов, 1969) показано, что в карбонатных растворах наблюдается близкий характер изотерм, но при температурах 400 и 500°С вместо нефелина $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ устойчив канкринит.

Таблица 5

Ионный обмен Na и K для нефелина при температуре 600°С и давлении 1000 кг/см²

Состав жидкой фазы, мольн. %		Состав твердой фазы, мольн. %		Минеральный состав
Na	K	Na	K	
37,7	42,3	78,7	21,3	Нефелин
46,3	53,7	77,8	22,2	"
53,1	46,9	78,4	21,6	"
31,7	58,3	54,9	45,1	Нефелин + каль- силит
35,3	69,7	38,2	61,8	То же
16,3	83,7	4,2	85,8	Кальсилит

Ионный обмен Na и K сложных хлоридных расплавов для нефелина при температуре 870°С

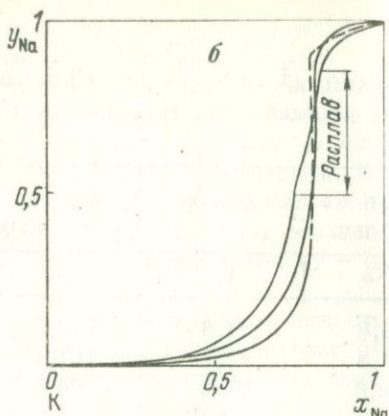
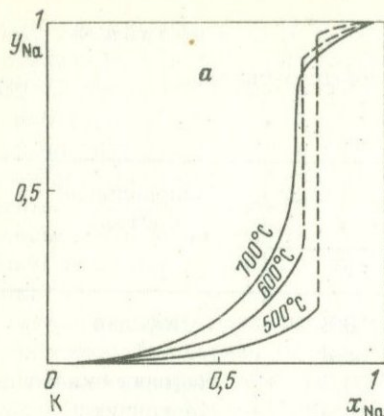
Состав жидкой фазы, мольн. %		Состав твердой фазы, мольн. %		Минеральный состав
Na	K	Na	K	
88,8	11,4	83,2	16,8	Нефелин
55,3	44,7	61,1	38,9	"
32,6	67,4	44,5	55,5	Нефелин + кальсилит
19,5	80,5	7,0	92,4	Кальсилит

Нами также обнаружена способность к ионообменному взаимодействию нефелина с хлоридными расплавами щелочных металлов. Опыты проводились в платиновых ампулах при температуре 870°С. Разделение нефелина и хлоридной фазы после опыта осуществлялось растворением солевой смеси. Силикатная и хлоридная фазы после опыта анализировались на калий и натрий методом фотометрии пламени. Характер распределения щелочных металлов между нефелином и хлоридным расплавом приближается в основных чертах к характеру распределения калия и натрия между нефелином и водными растворами хлоридов в надкритических условиях (табл. 6).

Эти данные показывают, что ионообменные реакции с участием нефелина могут иметь место не только в присутствии растворов, но и при участии расплавов. Это может иметь важное значение при некоторых процессах минералообразования, например при формировании магматических карбонатитов.

Ионообменные равновесия щелочных полевых шпатов

Исследованиями Вюара и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1956) было показано, что при повышенных температурах и давлениях щелочные полевые шпаты обнаруживают способность к обмену катионов щелочных металлов с надкритическими хлоридными растворами, аналогичную ионообменным свойствам цеолитов и фельдшпатоидов. Это явление позволило детально изучить равновесные соотношения в области сольвуса смешанных щелочных полевых шпатов (Orville, 1963; Iiyama, a.oth., 1963), а также дать экспериментальную основу для уточнения полевошпатового геотермометра Барта (Iiyama, 1966). Нами было показано, что наряду с калием и натрием в обменных реакциях участвуют также редкие щелочные металлы (Челишев, 1967). Рассмотрим сначала ионообменные свойства санидина, которые изучены наиболее детально, так как из шихты состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ при гидротермальном синтезе кристаллизуется только моноклинная модификация K-полевого шпата.

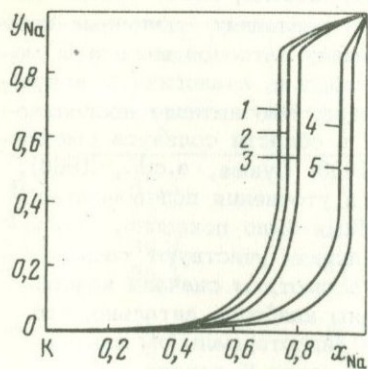


Фиг. 19. Изотермы обмена К-На для санидина:

а - при давлении водяного пара 2000 бар (Orville, 1963); б - при давлении 1000 бар (Yiyama a. oth., 1963)

Изотермы обмена К-На для санидина построены по данным Орвилля (Orville, 1963) и Иямы (Yiyama a. oth., 1963) (фиг. 19 а, б).

Уже качественное рассмотрение изотерм обмена для щелочных полевых шпатов показывает, что при температурах выше максимальной температуры сольвуса наблюдается полный обмен калия на натрий. При температурах ниже линии сольвуса на изотермах выделяются участки, собственно, ионообменного равновесия (сплошные линии) и участки реакционного разложения К-полевого шпата под действием хлоридных растворов щелочных металлов (пунктирные линии). Точки перегиба изотерм обмена, соответствующие появлению второй кристаллической фазы, характеризуют концентрации насыщения К-полевого шпата по отношению к натрию. Эти данные показывают, что обменная емкость К-полевого шпата по отношению к натрию сильно зависит от температуры, и при температуре ниже линии сольвуса она может быть значительно меньше



Фиг. 20. Зависимость положения изотермы обмена 600° ($P = 1$ кбар) для щелочных полевых шпатов от анионного состава растворов (Yiyama, 1965)

1 - J^{-} ; 2 - Br^{-} ; 3 - Cl^{-} ; 4 - SO_4^{-}
5 - CO_3^{-}

максимальной обменной емкости. Зависимость обменной емкости от давления проявляется менее резко. Значительное влияние на характер ионообменных реакций с участием щелочных полевых шпатов оказывает анионный состав растворов (Iiyama, 1965). Особенно это относится к составу неинвариантных жидкостей (фиг. 20). Резкие различия наблюдаются между растворами однозарядных (галлоидных) анионов и двузарядных (сульфатных и карбонатных) анионов.

После достижения концентрации насыщения происходит альбитизация К-полевого шпата. При этом состав раствора поддерживается на постоянном уровне вплоть до полного исчезновения К-полевого шпата, так как трехфазная бинарная система является неинвариантной. Таким образом, если с ассоциацией К-полевой шпат + альбит сосуществует раствор, состав которого до опыта отличается от неинвариантного в сторону натрия, то в процессе установления равновесия будет наблюдаться альбитизация К-полевого шпата, и наоборот, при избытке калия будет наблюдаться К-шпатизация альбита. Оба эти процесса наблюдаются в природных условиях. Кроме того, для К-полевых шпатов из многих природных парагенезисов характерно наличие пертитовых вростков альбита, объясняемое обычно распадом гомогенного полевого шпата в результате понижения температуры.

Рассмотрим возможные условия образования пертитов распада в бинарной ионообменной системе: гомогенный К-полевой – раствор хлоридов щелочных металлов. В области сольвуса система становится неинвариантной. При этом равновесный состав жидкости в зависимости от ее исходного состава будет достигаться либо путем альбитизации смешанного полевого шпата, либо путем образования за его счет К-полевого шпата равновесного состава. После того как состав жидкости достигнет своего неинвариантного значения, будут иметь место равновесные значения составов жидкой и твердой фаз, но в соответствии с правилом фаз твердая фаза не может быть гомогенной. Рекристаллизация гомогенного смешанного полевого шпата в присутствии неинвариантного раствора в области сольвуса и приводит к образованию пертитов распада, что нами было показано экспериментально. Аналогичный механизм образования пертитов распада можно предполагать и для природных процессов.

Экспериментальными исследованиями Баркера (Barker, 1964) было показано, что при температурах 660 и 650°С при давлении 2000 бар путем ионного обмена с растворами хлористого аммония в санидине катионы щелочных металлов могут замещаться ионом без разрушения кристаллической структуры полевого шпата (табл. 7). Эти данные показывают, что существует непрерывный ряд твердых растворов между санидином и баддингтонитом.

Как уже отмечалось, наиболее подробно изучены ионообменные свойства санидина. Нами были установлены ионообменные свойства у максимального микроклина (Челишев, 1969; Челишев, Боруцкая, 1971). При этом было показано, что при отжиге в надкритических условиях санидинизации микроклина за время установления ионообменных равновесий практически не происходит. Значительная устойчивость упорядоченного каркаса микроклина была также показана Орвилем (Orville, 1967), ко-

Ионный обмен щелочных металлов и аммония для санидина при давлении 2000 бар (в мольн. %)

T °C	1			2			3		
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
600	49,0	2,9	48,1	36,1	2,2	61,7	60,9	3,3	35,8
600	22,8	13,1	64,1	23,1	21,0	55,9	22,2	0,0	77,8
650	46,9	2,7	50,4	46,6	2,7	50,7	47,3	2,7	50,0
650	26,0	14,8	59,2	27,2	23,6	49,2	24,2	2,2	73,6
560	8,0	0,9	91,1	4,5	0,9	94,6	44,0	1,4	54,6
550	39,6	4,7	55,7	33,5	7,5	59,0	47,4	1,1	51,5
550	5,0	10,9	84,1	3,8	12,6	83,6	10,9	4,7	84,4
550	11,5	12,1	76,4	7,4	15,4	77,2	24,6	1,5	73,9
550	0,8	20,0	79,2	1,0	26,2	72,8	0,7	0,0	97,3
550	16,5	21,3	62,2	9,9	33,8	56,3	27,2	0,7	72,1
550	12,7	31,1	56,2	8,0	54,6	37,4	18,8	0,8	70,4
700	0,8	15,3	83,9	0,9	16,5	82,6	кварц + муллит		

1 - исходный раствор; 2 - полученный раствор; 3 - полученный санидин

торый синтезировал низкий альбит за счет микроклина путем обменного взаимодействия с расплавом хлористого натрия и микроклин - за счет низкого альбита при температуре 900°C за 48 час.

Так как в природных парагенезисах широко распространены К-полевые шпаты с промежуточной степенью упорядочения кремния и алюминия в каркасе (Марфуни, 1962), значительный интерес представляет оценка зависимости максимальной обменной емкости К-полевых шпатов от степени упорядоченности в надкритических условиях. С этой целью нами были проведены опыты по ионообменному взаимодействию хлоридных растворов калия и натрия или калия и редких щелочных металлов с образцами полевых шпатов природного происхождения различной степени упорядоченности от санидина до максимального микроклина.

В опытах, проводимых по обычной методике, после достижения концентрации насыщения К-полевой шпат под действием растворов хлоридов щелочных металлов подвергается реакционному разложению с образованием собственных алюмосиликатных минералов щелочных металлов, конкурирующих с калием. При взаимодействии растворов хлористого лития с К-полевым шпатом образуется α-эвкрипит (LiAlSiO_4) и петалит ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). При воздействии растворов, содержащих хлористый натрий, после достижения концентрации насыщения происходит альбитизация К-полевого шпата. Растворы, содержащие хлористый рубидий, вызывают образование Rb-полевого шпата, который при закалке обычно переходит в Rb-лейцит. Под действием растворов хлористого цезия за счет К-полевого шпата развивается поллуцит ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$).

Поэтому при определении максимальной обменной емкости был использован прием двух ампул, позволяющий получить после достижения насыщения исследуемый минерал без примеси второй кристаллической фазы. Это достигается путем помещения исследуемого минерала в отдельную открытую с одного конца ампулу, а предполагаемого продукта обменного разложения (в нашем случае альбита или Rb-полевого шпата) на дно общей завариваемой ампулы. Тогда, если раствор подобран с таким расчетом, что имеет место некоторый избыток калия по сравнению с составом нонвариантной жидкости, соответствующей двухфазной области, будет происходить частичная микроклинизация альбита или Rb-полевого шпата, а K-полевой шпат будет участвовать только в ионообменной реакции и после достижения равновесия его состав будет определять максимальную обменную емкость при данных внешних условиях и степени упорядочения. Особенно это важно для оценки максимальной обменной емкости K-полевого шпата по отношению к рубидию, так как содержание рубидия может быть определено только химическим путем.

Были проведены опыты при температурах 500 и 600°C и давлении 1000 кг/см². Навески K-полевых шпатов различной степени упорядочения, а также альбита и Rb-полевого шпата составляли 200 мг. Для опытов использовалась фракция 0,1-0,04 мм. Объем жидкой фазы, вводимой в ампулы, определялся степенью заполнения автоклавов. В опытах с альбитом использовались 1M растворы хлоридов калия и натрия с отношением K:Na = 3:7, а в опытах с Rb-полевым шпатом - 0,1M растворы хлорида калия. При выборе составов растворов использовались данные по составам нонвариантных жидкостей в бинарной системе: K-полевой шпат - альбит (Iiyama et al., 1963). В системе K-полевой шпат + Rb-полевой шпат рубидий не вносился с исходным раствором, чтобы избежать возможности образования метастабильного Rb-полевого шпата. При этом необходимая концентрация рубидия в растворе достигалась за счет микроклинизации буферного Rb-полевого шпата. В качестве контейнеров использовались платиновые ампулы, приготовленные из тонкостенной трубки диаметром 6 и 10 мм.

Структурное состояние и химический состав полевых шпатов, взятых для экспериментов, изучались рентгеновским, оптическим и химическим методами. Структурное состояние определялось по величине угла оптических осей 2V и степени рентгеновской триклинности Δр. Угол оптических осей измерялся методом коноскопирования на столике Федорова, а Δр определялась по величине расщепления отражений 131 и $\bar{1}\bar{3}1$ на дифрактограммах (Goldsmith, Laves, 1954). Поскольку между величиной 2V и Δр для наших образцов наблюдалось хорошее соответствие, в дальнейшем структурное состояние их оценивалось по величине рентгеновской триклинности.

Содержание калия, натрия и рубидия определялось методом фотометрии пламени, а калий и натрий, кроме того, по величине d₂₀₁. Рентгеновское изучение проводилось на дифрактометре УРС-50И (Fe-излучение, скорость вращения гониометра 0,5 град/мин). В качестве эталона был взят KBuO₃. Интерпретация полученных данных проводилась по кривым Орвилля для упорядоченных фаз и Таттла и Боуэна - для неупорядоченных (Orville, 1967; Tuttle, Bowen, 1960). Характеристики исходных образцов приведена в табл. 8,

Характеристика исходных образцов К-полевых шпатов

№ образца	Δp	2V	Состав (вес. %)		
			K ₂ O	Na ₂ O	Rb ₂ O
1	0,17	53 - 54°	11,1	0,89	0,27
2	0,33	63 - 65°	10,52	1,72	0,07
3	0,33	-	-	-	-
4	0,78	-	-	-	-
5	0,97	81	15,54	0,45	0,11

Таблица 9

Максимальная обменная емкость К-полевых шпатов различной степени триклинности по отношению к натрию при температуре 500°

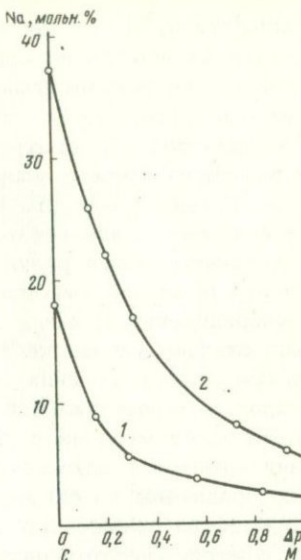
Рентгеновская триклинность		Содержание натрия, мольн. %	Состав невариантной жидкости, мольн. %	
до опыта	после опыта		K	Na
0,17	0,17	9,0	22,6	77,4
0,33	0,29	5,5	22,0	78,0
0,78	0,57	4,0	22,8	77,2
0,97	0,83	2,5	23,1	76,9

Остановимся сначала на результатах изучения зависимости максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к натрию от степени упорядочения кремния и алюминия в каркасе полевошпатовой структуры. При температурах 500 и 600°С установлена резкая зависимость максимальной обменной емкости натрия от рентгеновской триклинности полевого шпата. Для температуры 500°С содержание натрия в К-полевоом шпате колеблется от 2,5 мольн. % при рентгеновской триклинности 0,83 до 9 мольн. % Na при рентгеновской триклинности 0,17. При этом наблюдается некоторое разупорядочение исходных образцов. Экспериментальные данные показывают, что состав невариантной жидкости практически не зависит от степени упорядочения К-полевого шпата (табл. 9).

На основании результатов эксперимента с использованием данных о значении максимальной обменной емкости санидина по отношению к натрию при температуре 500°С (Челишев, 1969) можно построить график зависимости максимальной обменной емкости К-полевых шпатов

Рис. 21. Зависимость максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к натрию, от степени триклинности при температуре 500° (1) и 600° (2)

Δp - рентгеновская триклинность, С - санидин, М - микроклин



по отношению к натрию для всего интервала изменения степени упорядочения от максимального микроклина до ортоклаза (фиг. 21). Характер кривой указывает на резкое возрастание максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к натрию с уменьшением степени упорядочения.

Такие же закономерности наблюдаются и для зависимости максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к натрию от степени упорядочения и при 600°С (табл. 10).

Максимальная обменная емкость возрастает от 6 мольн. % Na при рентгеновской триклинности 0,94 до 27 мольн. % Na при рентгеновской

Таблица 10

Максимальная обменная емкость К-полевых шпатов различной степени триклинности по отношению к натрию при температуре 600°С

Рентгеновская триклинность		Содержание натрия, мольн. %	Состав невариантной жидкости, мольн. %	
до опыта	после опыта		К	Na
0,17	0,15	26	25,7	74,3
0,33	0,21	22	26,3	73,7
0,33	0,32	17	27,5	72,5
0,78	0,73	8	26,6	73,4
0,97	0,94	6	25,2	75,8

триклинности 0,15. Кривая зависимости максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к натрию при температуре 600°С, построенная по результатам эксперимента (табл. 10) с использованием данных о максимальной обменной емкости санидина по отношению к натрию при этой температуре (Iiyama a. oth., 1963), показывает, что с уменьшением степени упорядочения при температуре 600°С максимальная обменная емкость К-полевых шпатов по отношению к натрию возрастает еще более резко, чем при температуре 500°С (фиг. 21).

Приведенные выше результаты экспериментов показывают, что максимальная обменная емкость К-полевых шпатов сильно зависит от степени упорядочения кремния и алюминия в полевошпатовом каркасе. Чем меньше степень упорядочения, тем больше максимальная обменная емкость при данных внешних условиях. При этом следует учитывать, что речь идет о метастабильной степени упорядочения, обусловленной значительно более медленной скоростью протекания процесса перераспределения кремния и алюминия в кристаллической структуре полевых шпатов по сравнению со скоростью ионного обмена щелочных металлов.

Изоморфная примесь рубидия является весьма характерной для К-полевых шпатов. Поэтому наряду с определением максимальной обменной емкости К-полевых шпатов различной степени упорядочения по отношению к натрию теми же методами была изучена зависимость максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к рубидию от степени упорядочения. Содержание рубидия в твердых фазах определялось методом фотометрии пламени.

Экспериментальные данные показали, что так же как и для натрия, максимальная обменная емкость К-полевого шпата для рубидия сильно зависит от степени упорядочения. Для температуры 500°С максимальная обменная емкость колеблется от 0,4 мольн. % Rb при рентгеновской триклинности 0,97 до 2,2 мольн. % Rb при рентгеновской триклинности 0,17 (табл. 11). Характерно, что для ассоциации К-полевой шпат + Rb-полевой шпат состав жидкости в неинвариантной точке смещен в сторону калия, в то время как для ассоциации К-полевой шпат + альбит он смещен в сторону натрия (табл. 9 и 10).

Таблица 11

Максимальная обменная емкость К-полевого шпата различной степени триклинности по отношению к рубидию при температуре 500°С

Рентгеновская триклинность		Содержание рубидия, мольн. %	Состав неинвариантной жидкости, мольн. %	
до опыта	после опыта		К	Rb
0,17	0,17	2,2	83,5	16,5
0,33	0,33	1,6	84,2	15,8
0,97	0,97	0,4	83,3	16,7

Максимальная обменная емкость К-полевого шпата различной степени упорядочения по отношению к рубидию при $T = 600^{\circ}\text{C}$

Рентгеновская триклинность		Содержание рубидия, мольн. %	Состав неинвариантной жидкости, мольн. %	
до опыта	после опыта		K,	Rb,
0,17	0,45	3,7	80,9	19,1
0,33	0,33	2,5	81,2	18,8
0,97	0,94	0,7	81,4	18,6

Те же закономерности наблюдаются и для температуры 600°C (табл. 12). При этом, так же как и для натрия, зависимость максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к рубидию отличается от линейной. В то время как для температуры 500°C отличие от линейной зависимости незначительно, для температуры 600°C это отличие становится более резким (фиг. 22). Анализ экспериментальных данных показывает, что зависимость между максимальной обменной емкостью и степенью упорядочения является логнормальной (фиг. 23, а, б).

Значительный интерес представляют данные по изменению степени триклинности К-полевых шпатов в процессе ионообменных реакций в надкритических условиях. Здесь обращает на себя внимание тот факт, что при ионообменных реакциях с участием натрия, как правило, наблюдается некоторое достаточно значительное разупорядочение исходных образцов К-полевых шпатов (табл. 9 и 10). Ионообменные реакции с участием рубидия практически не сопровождаются изменением степени триклинности (табл. 11 и 12). Если учесть, что в первом случае обмен происходит с более концентрированными (1М) растворами, чем во втором (0,1М растворы), то можно сделать вывод об увеличении скорости санидинизации промежуточных микроклинов в надкритических условиях с увеличением концентрации внешних растворов. Так как простой отжиг в надкритических условиях при отсутствии ионообменных реакций вообще не сопровождается заметным изменением степени упорядочения промежуточных микроклинов за период времени, соответствующий длительности наших опытов, то можно предполагать, что ионный обмен щелочных металлов оказывает каталитическое воздействие на процесс внутрикристаллического перераспределения кремния и алюминия в полевошпатовом каркасе.

Приведенные экспериментальные данные позволяют наметить в системе К-полевой шпат - альбит метастабильные линии сольвуса, соответствующие различной степени упорядочения К-полевого шпата (фиг. 24). Таким образом, положение метастабильных линий сольвуса для промежуточных микроклинов будет резко отличаться от линии сольвуса са-

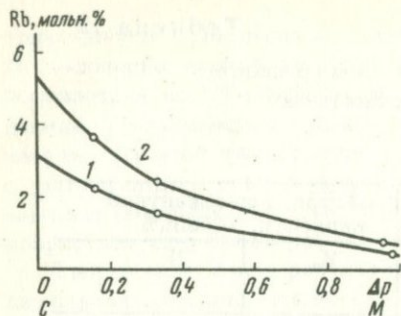
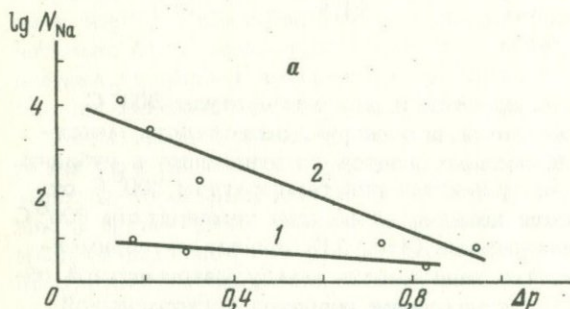
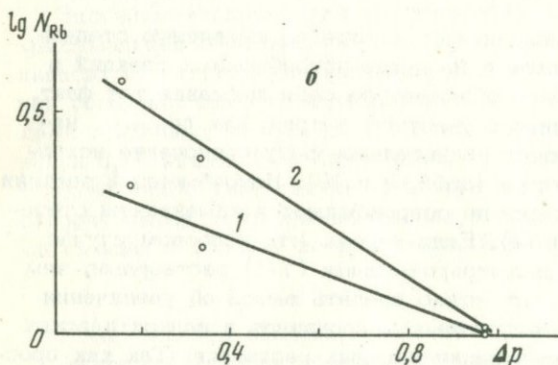


Рис. 22. Зависимость максимальной обменной емкости К-полевых шпатов по отношению к рубидию от степени триклинности при температурах 500° (1) и 600° (2) С.

Δp - рентгеновская триклинность; С - санидин; М - микроклин



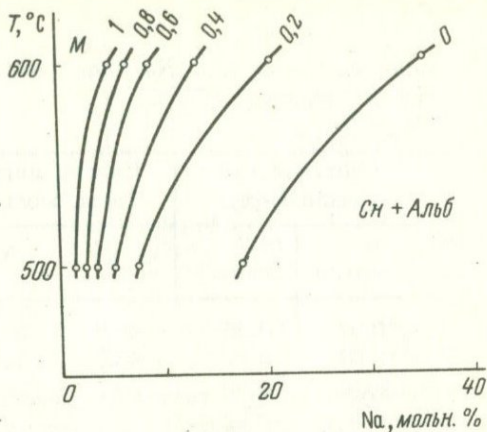
Фиг. 23. Логнормальный характер зависимости обменной емкости (N) К-полевого шпата по отношению к натрию (а) и (б) от степени упорядочения 1 - 500°; 2 - 600°; Δp - рентгеновская триклинность



нидина в системе К-полевой шпат - альбит. Очевидно, что при достижении равновесного упорядочения алюминия и кремния в кристаллической структуре полевого шпата каждой температуре будет соответствовать одно определенное значение триклинности и одна определенная максимальная обменная емкость К-полевого шпата по отношению к натрию или рубидию. Однако есть основания считать, что, так же как и при лабораторных опытах, в природных условиях может наблюдаться метастабильная упорядоченность К-полевых шпатов (Steiger, Hart, 1967; Wright, 1967; Павлишин, Bobk, 1970). Тогда максимальная обменная емкость К-полевых шпатов по отношению к натрию, рубидию и другим

фиг. 24. Положение линий сольвуса в системе К-полево-альбит (со стороны К-полевого шпата) в зависимости от степени триклинности К-полевых шпатов (0-1)

М - микроклин; Сн - санидин; Альб - альбит



щелочным и щелочноземельным металлам будет определяться не только внешними условиями (температурой и давлением), но и степенью упорядочения кремния и алюминия в алюмокремнекислородном каркасе. Вопрос о связи упорядочения кремния и алюминия в каркасе алюмосиликатов с ионообменными свойствами представляет интерес и для ряда других минералов, в том числе фельдшпатоидов (Бершов и др., 1969). Это необходимо учитывать при использовании данных о составе полевых шпатов и других алюмосиликатов природных парагенезисов для оценки физико-химических условий минералообразования. Здесь имеется в виду полевошпатовый геотермометр Барта (Рябчиков, 1965 б; Iiyama, 1966), нефелин-полевошпатовый геотермометр Перчука (Перчук, 1968) и использование линии в качестве геотермометра сольвуса щелочных полевых шпатов.

Значительный интерес представляют результаты ионообменного взаимодействия микроклина с хлоридными расплавами калия и натрия. Опыты проводились в платиновых ампулах. В качестве исходной шихты была использована мономинеральная фракция природного микроклина с рентгеновской триклинностью 0,97. Продолжительность опытов составляла 120 час. После опыта хлоридный расплав отделялся от полевого шпата путем растворения. Силикатная и хлоридная фазы анализировались на натрий и калий методом фотометрии пламени, кроме того, полевоый шпат подвергся рентгеновскому изучению. Было показано, что степень триклинности полевого шпата в процессе опытов практически не изменилась. За счет обмена образовались смешанные полевые шпаты серии твердых растворов: микроклин - низкий альбит (табл. 13). Характер распределения натрия и калия между полевым шпатом и хлоридным расплавом характеризуется S-образной изотермой обмена, приближающейся по форме к изотермам обмена, полученным для санидина в надкритических условиях при температурах выше максимума линии сольвуса.

Непосредственно из экспериментальных данных могут быть рассчитаны только концентрационные, "кажущиеся" константы ионообменных равновесий с участием калиевого полевого шпата. Для расчета термо-

Ионный обмен K и Na для микроклина
при температуре 870°С

Рентгеновская триклинность		Состав жидкой фазы, мольн. %		Состав твердой фазы, мольн. %	
до опыта	после опыта	K	Na	K	Na
0,97	0,95	69,6	30,4	96,5	3,5
0,97	0,97	40,0	60,0	81,3	18,7
0,97	0,99	29,7	70,3	38,7	61,3

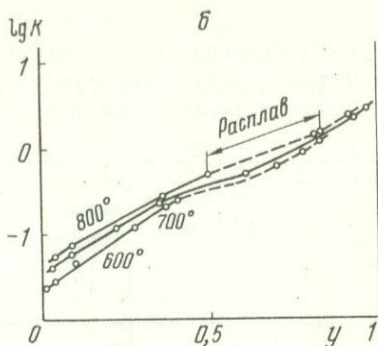
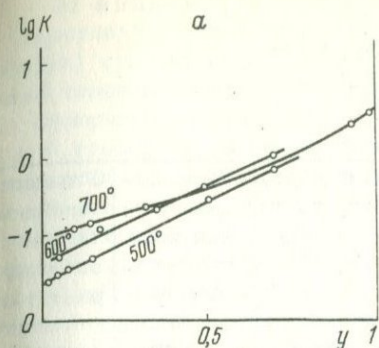
динамических констант обмена в случае калиевого полевого шпата может быть использован приближенный метод Киеланда (Ваггер, 1968), при котором принимается, что $\lg a_A = CN_B^2$ и $\lg a_B = -CN_A^2$ (где a_A и a_B - активности, а N_A и N_B - мольные доли компонентов А и В в кристаллах, а С - величина, постоянная для данной кристаллической фазы). Тогда выражение для термодинамической константы обмена может быть написано в следующем виде:

$$\lg K = \lg \frac{[N_B]_p [N_A]_k}{[N_B]_k [N_A]_p} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_A} + C(1 - 2\gamma),$$

где γ_A и γ_B - коэффициенты активностей компонентов А и В в растворе.

Для разбавленных растворов хлоридов щелочных металлов можно допустить, что отношение $\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \approx 1$ (Стаханова и др., 1963). Тогда $\lg K = \lg \bar{K} + C(1 - 2\gamma)$. Это уравнение отвечает условию линейной зависимости между логарифмом кажущейся константы обмена и составом кристаллической фазы, наблюдаемому у цеолитов и некоторых других алюмосиликатов (Ваггер, 1958; Толмачев и др., 1964).

Данные о зависимости кажущихся констант обмена от состава кристаллической фазы для ионообменных равновесий с участием калиевых полевых шпатов и растворов хлоридов щелочных металлов показывают, что в области составов, соответствующих, собственно, ионообменным равновесиям (сплошные линии), также наблюдаются линейные соотношения между логарифмом концентрационной константы обмена и содержанием обменивающихся ионов в кристаллической фазе (25а,б; 26), что дает возможность использовать приближение Киеланда для расчета термодинамических констант обмена и стандартных свободных энергий.



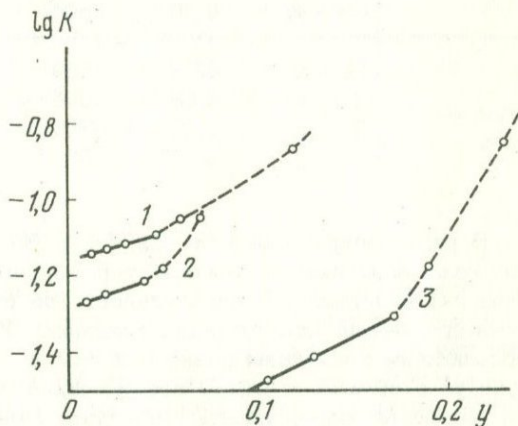
Фиг. 25. Зависимость концентрационных констант (K) обмена щелочных металлов для K -полевых шпатов от состава твердых фаз y , в ионных долях:

а - обмен $K-Na$ для санидина при давлении 2000 бар; б - обмен $K-Na$ для санидина при давлении 1000 бар.

Пунктиром показан интервал интерполяции

Фиг. 26. Зависимость концентрационных констант обмена редких щелочных металлов и натрия от состава микроклина при температуре $500^\circ C$ и давлении 1000 кг/см^2

1 - $K-Cs$; 2 - $K-Rb$; 3 - $K-Na$; y - состав кристаллов, в ионных долях



Полученные таким методом значения термодинамических констант равновесия и стандартных свободных энергий ионообменных реакций с участием калиевых полевых шпатов для различных температур и давлений, а также абсолютные величины разностей ионных радиусов обменивающихся катионов приведены в табл. 14. Эти данные показывают, что термодинамические константы обмена для всех щелочных металлов оказываются меньше единицы, а значения стандартных свободных энергий имеют положительный знак и сравнительно малы по абсолютной величине. Поэтому можно говорить, что в исследованном интервале внешних условий калиевые полевые шпаты обнаруживают более высокое сродство к калию, чем к конкурирующим щелочным металлам, в соответствии со следующим рядом избирательности: $K \gg Cs > Rb > Na \gg Li$.

Термодинамические параметры реакции обмена натрия и редких щелочных металлов на калиевых полевых шпатах

Структурные модификации	Обменная реакция	Разность ионных радиусов, Å	Условия опыта		Термодинамическая константа обмена	Стандартная свободная энергия, ккал/г-ион
			T, °C	P, кг/см ²		
Санидин	Na → K	0,38	500	2000	0,25	+2,12
			600	2000	0,34	+1,87
			700	2000	0,36	+1,95
			600	1000	0,45	+1,38
			700	1000	0,47	+1,46
			800	1000	0,54	+1,31
	Rb → K	0,15	500	1000	0,41	+1,37
	Cs → K	0,36	500	1000	0,46	+1,19
Микроклин	Li → K	0,73	500	1000	0,056	+4,47
	Na → K	0,38	500	1000	0,32	+1,75
	Rb → K	0,15	500	1000	0,36	+1,55
	Cs → K	0,36	500	1000	0,43	+1,29

В ряду избирательности Cs, Rb и Na образуют группу со сравнительно близкими значениями термодинамических параметров ионообменных равновесий. Избирательность по отношению к Li у всех щелочных полевых шпатов резко понижена. Из сопоставления данных по абсолютным величинам разностей ионных радиусов компонентов, участвующих в обмене, с рядом избирательности видно, что избирательность не полностью определяется размером обменных ионов. Действительно, если для реакции Li → K большая величина разности ионных радиусов K и Li соответствует весьма низкому значению термодинамической константы обмена и сравнительно высокой положительной величине свободной энергии, определяющим крайнее правое положение Li в ряду избирательности, и относительное положение Na и Rb в этом ряду соответствует размерам их ионных радиусов, то повышенное сродство калиевых полевых шпатов к Cs не соответствует большой величине разности ионных радиусов K и Cs. Это явление может быть объяснено тем, что наряду с размерами ионов на характер обмена может влиять степень гидратации ионов и целый ряд других факторов. При анализе изоморфных замещений в калиевых полевых шпатах необходимо также учитывать различную способность катионов щелочных металлов к ассоциации с полевошпатовым алюмокремнекислородным радикалом (Шербина, 1964).

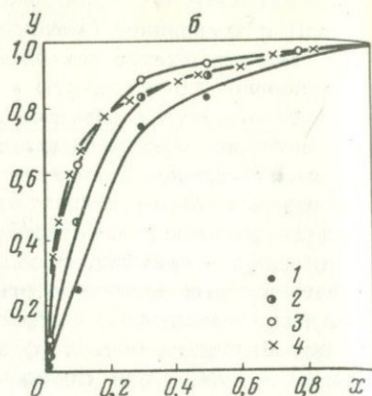
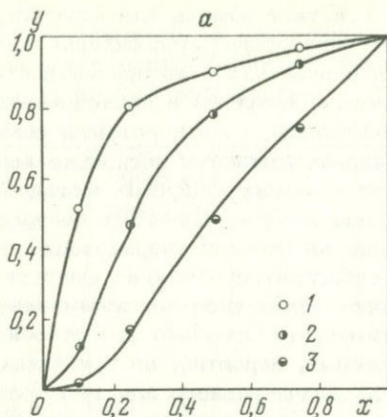
Сопоставление термодинамических констант обмена для моноклинной (санидин) и триклинной (максимальный микроклин) модификаций щелочных полевых шпатов показывает, что различия в избирательности этих минералов по отношению к щелочным металлам в исследованной области температур и давлений незначительны, хотя константы обмена редких щелочных металлов для санидина оказываются несколько выше, чем для микроклина. Вхождение натрия и редких щелочных металлов путем ионного обмена в кристаллическую решетку калиевых полевых шпатов не оказывает заметного влияния на степень упорядочения атомов алюминия и кремния. В области субсолювуса обменная емкость калиевых полевых шпатов по отношению к щелочным металлам значительно ниже максимальной обменной емкости. Особенно это относится к редким щелочным металлам, для которых, вероятно, ни при каких условиях не существует сколько-нибудь значительного или тем более полного обмена с калием в структурах щелочных полевых шпатов.

Таким образом, в природных процессах минералообразования калиевые полевые шпаты в результате ионообменных реакций могут поглощать значительное количество натрия. Возможность рассеяния рубидия и цезия на калиевых полевых шпатах в природных условиях, хотя и ограничена низкой обменной емкостью, имеет важное значение в связи с широким распространением щелочных полевых шпатов в изверженных и метаморфических породах. Весьма ограниченное вхождение лития в калиевые полевые шпаты, несомненно, способствует образованию его собственных алюмосиликатных минералов.

Ионообменные равновесия слюд и глинистых минералов

Изучение ионообменных свойств слюд и глинистых минералов проводилось главным образом при атмосферном давлении и температурах до 100°C. Была получена водородная форма мусковита, на которой изучался обмен бария и цезия. При этом было установлено, что обменная емкость значительно ниже теоретического максимального значения. Большое внимание уделялось изучению ионного обмена для вермикулита. При этом была обнаружена резкая избирательность вермикулита к цезию. Наиболее детально изучен ионный обмен натрия на литиевой форме вермикулита (Амфлетт, 1957) (фиг. 27,а). Характерна отчетливая температурная зависимость распределения натрия между раствором и кристаллами вермикулита, выраженная в уменьшении избирательности с ростом температуры.

Довольно детально изучены ионообменные свойства глинистых минералов. Изотермы обмена щелочных и некоторых щелочноземельных элементов для монтмориллонита, атапульгита, глауконита имеют, как правило, выпуклую форму, симметричную относительно диагонали $K=1$ (Амфлетт, 1966) (фиг. 27,б). Для большинства ионообменных реакций с участием глинистых минералов свободные энергии и теплоты обмена не велики, а термодинамические константы обмена не зависят от суммарной концентрации растворов (Амфлетт, 1966) (табл. 15)



Фиг. 27. Изотермы обмена

а - Li-Na для вермикулита: 1 - 25°; 2 - 80°, 3 - 300°

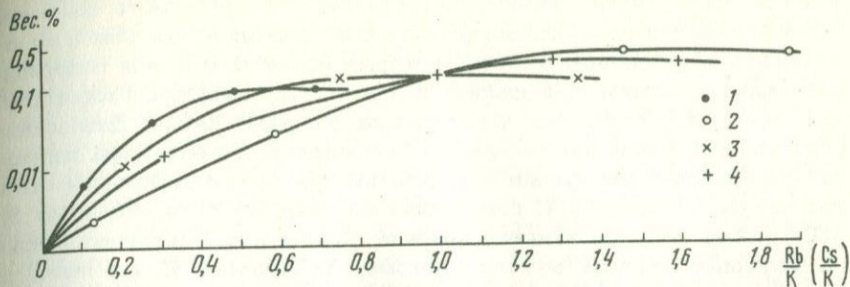
б - для аттапульгита: 1 - Cs-Li; 2 - Cs-Na; 3 - Cs-K при 30°,
4 - Cs-K при 75°

Нами в надкритических условиях изучен ионный обмен редких щелочных металлов для мусковита и флогопита при 500°C и давлении 1000 кг/см² (фиг. 28). Показана низкая обменная емкость слюд по отношению к редким щелочным металлам. Характерно при этом, что и для мусковита и для флогопита наблюдается переход от избирательности к цезию при низких содержаниях редких щелочных металлов к избирательности к рубидию при более высоких относительных содержаниях редких щелочей.

Наряду со слоистыми алюмосиликатами (глинистыми минералами, слюдами) естественно предположить наличие ионообменных свойств у слюдоподобных титано-, цирконо- и ураносиликатов (Челищев, 1970 б). Сюда относятся минералы групп астрофиллита, мурманита и складовскита и др. Нами экспериментально установлены ионообменные свойства межслоевых катионов для астрофиллита, что может иметь важное значение в связи с широким распространением этого минерала (Герасимовский, 1966; Перчук, Зырянов, 1965).

Наличие широкого изоморфизма межслоевых катионов, постоянно наблюдаемое для природных астрофиллитов, определило выбор изучавшихся нами ионообменных пар. Был изучен ионный обмен калия и натрия, калия и рубидия, калия и цезия. Именно эти щелочные металлы являются наиболее характерными межслоевыми катионами астрофиллита. Опыты проводились при температурах 400, 500 и 600°C и давлении 1000 кг/см², что, по нашему мнению, в значительной мере приближается к природным условиям образования астрофиллита.

В качестве исходной шихты использовалась мономинеральная фракция астрофиллита из Хибинского щелочного плутона, любезно предоставленная нам Б.Е. Боруцким. Методом фотометрии пламени в использованном нами астрофиллите обнаружены (в вес.%): Na = 2,57, K = 5,19, Rb = 0,162, Cs = 0,018 (табл. 16). Для опытов использовалась



Фиг. 28. Ионный обмен редких щелочных металлов (Cs, Rb) и калия (K) для слюд

1 - K-Cs для мусковита; 2 - K-Rb для мусковита; 3 - Cs для флогопита; 4 - K-Rb для флогопита

Таблица 15

Термодинамические параметры обмена на глинистых минералах

Минерал	Система	T, °C	K	ΔG° , ккал/моль	ΔH° , ккал/моль
Аттапульгит	$\text{Li}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	30 75	0,029 0,068	2,14	4,1
	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	30 75	0,041 0,090	1,93	3,8
	$\text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	30 75	0,131 0,243	1,22	2,9
Монтмориллонит	$\text{K}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	20	0,076	1,5	-
	$\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Cs}^+$	25 75	$1,9 \cdot 10^{-3}$ $7,2 \cdot 10^{-3}$	3,7	6,5
	$\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Cs}^+$	30 75	$3,8 \cdot 10^{-4}$ $15,9 \cdot 10^{-4}$	4,7	6,6
Глауконит	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	20	0,057	1,85	-
	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cs}^+$	20	0,128	1,19	-
	$\text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Cs}^+$	20	$6,4 \cdot 10^{-4}$	3,89	-

фракция 0,1–0,04 мм. Навески астрофиллита 150 мг вместе со смешанными 1 М растворами хлоридов щелочных металлов объемом 2 мл помещались в никелевые ампулы, которые после заполнения заваривались. Контрольные опыты проводились в платиновых ампулах. Гидротермальный отжиг осуществлялся в автоклавах объемом 120 мл. Давление контролировалось степенью заполнения автоклавов. Температура поддерживалась на заданном уровне с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Продолжительность опытов (в часах) при 400°C составляла 650, при 500°C – 450 и при 600°C – 250. После опытов кристаллические фазы и растворы анализировались на щелочные металлы методом фотометрии пламени. Кроме того, твердые фазы после опытов исследовались оптическими и рентгенографическими методами.

Так как натрий и калий в структуре астрофиллита распределены упорядоченно, а редкие щелочи изоморфно замещают главным образом калий (Woodrow, 1967; Ганзеев и др., 1969), целесообразно опыты по обмену калия и редких щелочных металлов (рубидия и цезия) рассмотреть отдельно. При этом необходимо учитывать, что в исходном минерале имеет место некоторый дефицит межслоевых катионов, за счет чего стехиометрическое соотношение $\text{K}:\text{Na} = 3:2$ несколько смещено в сторону натрия (табл. 16).

В связи с тем, что в исходном астрофиллите содержатся значительные количества и калия и натрия, а объем внешних растворов ограничивался техническими условиями проведения экспериментов, удалось получить данные только о составах астрофиллитов, сосуществующих со смешанными растворами хлоридов калия и натрия. Хотя значительный интерес могли представлять также и данные о составах астрофиллитов, сосуществующих с почти чисто натриевыми и калиевыми растворами, так как без этих данных мы не можем судить о возможности образования путем ионного обмена, собственно, натровых или калиевых астрофиллитов.

Экспериментальные данные для 400°C показывают, что при этой температуре в широком интервале изменения состава растворов состав астрофиллита изменяется в весьма узких пределах. Изотерма обмена для 400°C имеет S-образный характер и обнаруживает широкий, близ-

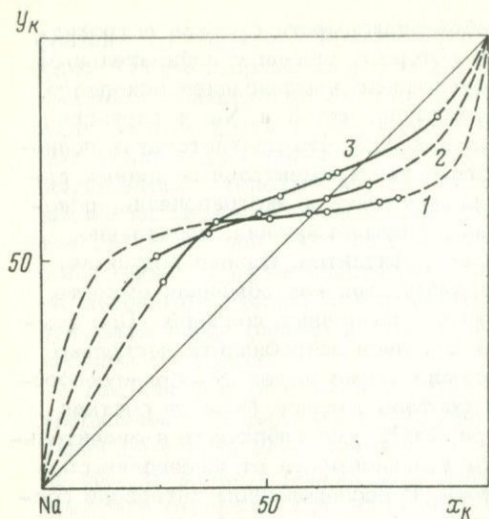
Таблица 16

Соотношения межслоевых катионов в исходном образце астрофиллита

Катионы	Вес. %	Мольн. %	Мольные отношения	Весовые отношения
			$\frac{\text{K}+\text{Rb}+\text{Cs}}{\text{Na}}$	$\frac{\text{K}+\text{Rb}+\text{Cs}}{\text{Na}}$
Na	2,57	45,86		
K	5,19	53,76	1,20	2,1
Rb	0,162	0,31		
Cs	0,018	0,07		

кий к горизонтальному участку слабой зависимости состава астрофиллита от состава раствора, подход к которому связан с избирательным поглощением К, что может быть обусловлено компенсацией исходного дефицита межслоевых катионов. Характерно, что К и Na в горизонтальной области примерно относятся как 3:2, что соответствует полному упорядочению (фиг. 29). Отсутствие экспериментальных данных вынуждает нас при построении изотерм прибегать к экстраполяции, основанной на представлении о возможности существования, собственно, калиевых и, собственно, натриевых астрофиллитов. Однако возможно, что полного обмена происходит не будет, так как обменная емкость будет определяться дефицитом катионов в различных позициях. При температуре 500°C интервал изменения составов астрофиллита несколько расширяется. При этом изотерма обмена также имеет S-образную форму с участком слабой зависимости состава твердой фазы от состава раствора (фиг. 29). При температуре 600°C уже наблюдается значительное изменение состава астрофиллита в зависимости от изменения состава сосуществующего с ним раствора. В исследованном интервале составов растворов наблюдается изменение состава астрофиллита в интервале порядка 30 мольн.%. Таким образом, удалось показать, что с возрастанием температуры значительно расширяется интервал изменения состава астрофиллита по отношению к калию и натрию от изменения состава сосуществующих с ним растворов. Изотерма обмена для 600°C также имеет S-образную форму, но ее ветви значительно меньше удаляются от диагонали, соответствующей экстремуму составов твердой и жидкой фазы, чем это наблюдается при более низких температурах (фиг. 29).

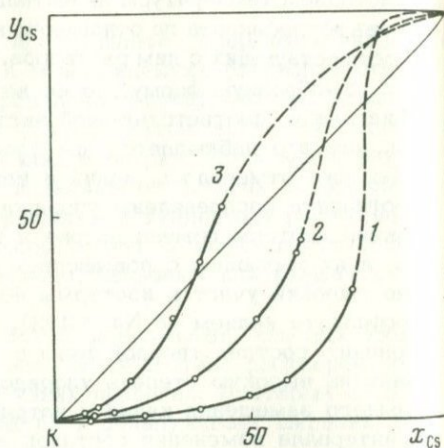
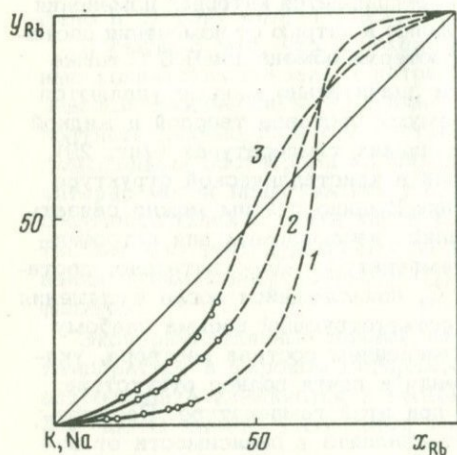
Как уже отмечалось, калий и натрий в кристаллической структуре астрофиллита распределены упорядоченно. Именно с этим можно связать характер изотерм обмена натрия и калия, наблюдаемых для астрофиллита, и их эволюцию с повышением температуры. Действительно, достаточно широкий участок изотермы 400°C, появляющийся после насыщения астрофиллита калием ($K:Na = 3:2$), соответствующий весьма слабому изменению состава твердой фазы с изменением состава раствора, указывает на высокую степень упорядочения и почти полное отсутствие взаимного замещения калия и натрия при этой температуре. Расширение интервала изменения составов астрофиллита в зависимости от изменения состава растворов с ростом температуры естественно связать с явлением разупорядочения, приводящим к тому, что часть ионов калия и натрия приобретают возможность взаимного замещения путем ионного обмена, хотя тот же эффект в какой-то степени может быть связан и с возникновением дефицита катионов в одной из позиций. Однако экспериментальные данные показывают, что астрофиллит после ионообменного взаимодействия с 1M растворами хлоридов щелочных металлов не обнаруживает заметного дефицита межслоевых катионов. В этом отношении характерна некоторая аналогия изотерм обмена калия и натрия для астрофиллита с изотермами обмена этих же катионов для нефелина (Debron, 1965), где также наблюдается участок слабой зависимости состава кристаллической фазы от состава раствора, обусловленный упорядоченным распределением натрия и калия в кристаллической структуре нефелина.



Фиг. 29. Изотермы обмена K-Na для астрофиллита
1 - 400°; 2 - 500°; 3 - 600°

Фиг. 30. Изотермы обмена K-Rb для астрофиллита
1 - 400°; 2 - 500°; 3 - 600°
пунктиром показаны результаты экстраполяции

Фиг. 31. Изотермы обмена K-Cs для астрофиллита
1 - 400°; 2 - 500°; 3 - 600°



Как и следовало ожидать, ионный обмен калия и тяжелых редких щелочных металлов для астрофиллита подчиняется совершенно иным закономерностям, чем ионный обмен натрия и калия. Экспериментальные данные о распределении калия и рубидия между астрофиллитом и хлоридными растворами показывают, что в исследованном интервале концентраций наблюдается постоянное возрастание содержания рубидия в астрофиллите, эквивалентное возрастанию содержания рубидия в растворе. Для 400°С этот эффект проявлен сравнительно слабо. С возрастанием температуры зависимость содержания рубидия в астрофиллите от содержания рубидия в растворе становится более сильной (фиг. 30). По техническим причинам, о которых уже говорилось выше, не удалось исследовать ионообменные равновесия астрофиллита с растворами, бо-

гатыми рубидием. Поэтому вопрос о возможности полного ионообменного замещения калия рубидием в кристаллической структуре астрофиллита остается открытым.

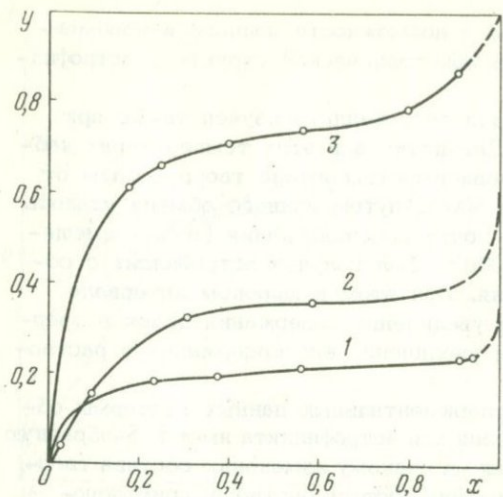
Ионный обмен калия и цезия для астрофиллита изучен также при температурах 400, 500 и 600°C. Для цезия при этих температурах наблюдается гораздо более резкая зависимость состава твердой фазы от состава раствора. Уже при 400 и 500°C путем ионного обмена удалось получить астрофиллит, в котором почти половина калия (в %) замещена на цезий, а при температуре 600°C был получен астрофиллит с содержанием более 50 мольн.% цезия. При этом в широком интервале концентраций наблюдается резкое увеличение содержания цезия в твердой фазе уже при незначительном увеличении его содержания в растворе (фиг. 31).

Построенные на основании экспериментальных данных изотермы обмена калия и рубидия и калия и цезия для астрофиллита имеют S-образную форму с участками, соответствующими резкому изменению состава твердой фазы при незначительном изменении состава раствора, примыкающими к точкам экстремума (фиг. 30, 31). Такой вид изотерм обмена, указывающий на сравнительно резкую смену избирательности от калия к цезию, что может быть связано с ограничениями в размерах катионов, когда уменьшение концентрации калия в растворе способствует увеличению дефицита катионов в межслоевом пространстве, которое компенсируется избирательным вхождением более крупных катионов цезия и рубидия в межслоевое пространство астрофиллита. Такая интерпретация экспериментальных данных хорошо согласуется с указаниями на существование природных астрофиллитов с весьма высокими содержаниями цезия и рубидия (Ганзеев и др., 1969; Челишев, 1972).

Следовательно, астрофиллит является типичным ионообменным минералом, активными центрами обмена у которого служат межслоевые катионы щелочных металлов. Основные особенности ионообменных свойств астрофиллита определяются упорядоченным распределением калия и натрия в кристаллической структуре и вхождением тяжелых щелочных металлов на место калия. При этом повышение температуры способствует ионообменному вхождению рубидия и цезия на место калия с образованием существенно рубидиевых и цезиевых астрофиллитов.

Ионообменные равновесия алюмосиликатных стекол

Ионообменные свойства стекол в последние годы привлекают внимание многих исследователей (Doremus, 1969). Однако эти данные относятся главным образом к ионному обмену между стеклами и расплавами солей. Что касается важного в геохимическом и технологическом отношении ионообменного взаимодействия алюмосиликатных стекол с гидротермальными растворами, то этому вопросу не уделялось достаточного внимания. С целью восполнения этого пробела нами было проведено изучение ионообменных свойств природного кислого алюмосиликатного стекла, характеризующегося повышенным содержанием цезия (0,4 вес.%). Использованное в наших опытах стекло имело мольное отношение кремния к алюминию 9,5 и содержало около 10 вес.% воды.



Фиг. 32. Изотермы обмена для перлита при 180°
 1 - Cs-K; 2 - Rb-K; 3 - Na-K

Опыты проводились с фракцией стекла 0,25-0,5 мм, предварительно очищенной от примесей кристаллических вкрапленников, в качающихся автоклавах с тefлоновыми вкладышами при температуре 180°С и давлении насыщенного пара. Продолжительность опытов составляла 120 час. В результате этих опытов были получены изотермы обмена Na-K,

K-Rb и K-Cs, характеризующие равновесное ионообменное распределение щелочных металлов между стеклом и смешанными 1N хлоридными растворами (фиг. 32). Результаты опытов показали, что максимальная обменная емкость стекла остается постоянной и составляет 1,72 мг-экв.

Анализ изотерм обмена показывает, что кислые водные вулканические стекла обладают резко выраженной избирательностью к калию в широком интервале изменения концентраций натрия и калия в растворе. Избирательность к калию проявляется также по сравнению с рубидием и цезием при достаточно высоких содержаниях этих элементов в растворе. При этом микроколичества тяжелых редких щелочных металлов избирательно извлекаются из калинатовых растворов в соответствии со следующим рядом возрастания селективности: $K < Rb < Cs$.

Опытные данные показывают, что из силикатных стекол смешанного состава происходит преимущественное вытеснение натрия калием, в то время как редкие щелочные металлы участвуют в обмене преимущественно с калием. Путем ионного обмена получена существенно калиевая форма стекла, а также стекла с содержанием цезия 5,60 вес.% и рубидия - 5,53 вес.%. Обратный перевод цезиевых и рубидиевых стекол в калиевую форму может быть осуществлен ионообменным вытеснением редких щелочных металлов калием как в статических, так и в динамических условиях.

Ионообменные равновесия несиликатных минералов, солей кислородных кислот и гетерополикислот

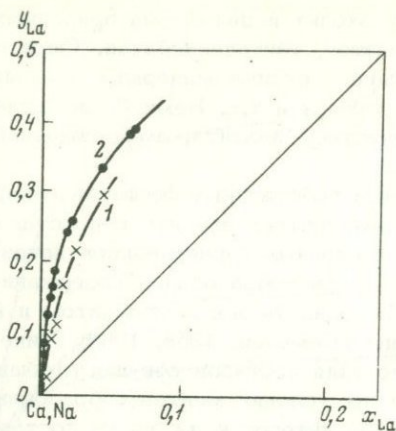
Ионообменные свойства солей кислородных кислот и гетерополикислот начали интенсивно изучаться только в последние годы (Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966). Широкое применение находят такие соединения, не имеющие природных аналогов, как фосфат циркония, фосформол

либдат аммония. Однако в эту группу входит и целый ряд природных минералов: фосфатов, арсенатов, ванадатов, танталониобатов. Сюда относятся такие важные породообразующие и рудные минералы, как апатит, амблигонит, пирохлор, урановые слюдки и т.д. Нами были исследованы ионообменные равновесия с участием апатита, амблигонита и пирохлора в надкритических условиях.

Редкие земли наряду с образованием собственных фосфатов обнаруживают способность в значительных количествах входить в кристаллическую структуру апатита. Изучение природных парагенезисов показывает, что в зависимости от условий минералообразования содержание и состав редких земель в апатитах, ассоциирующих с монацитом и ксенотимом, могут быть весьма различны (Семенов, 1958, 1964; Минеев, 1963). Широкие возможности использования составов сосуществующих минералов для оценки физико-химических условий минералообразования вызывают в последние годы повышенный интерес к изучению составов редких земель в парагенезисах породообразующих, рудных и акцессорных минералов (Семенов, 1958; Бородин, 1965; Минеев, 1963; Хомяков, 1967).

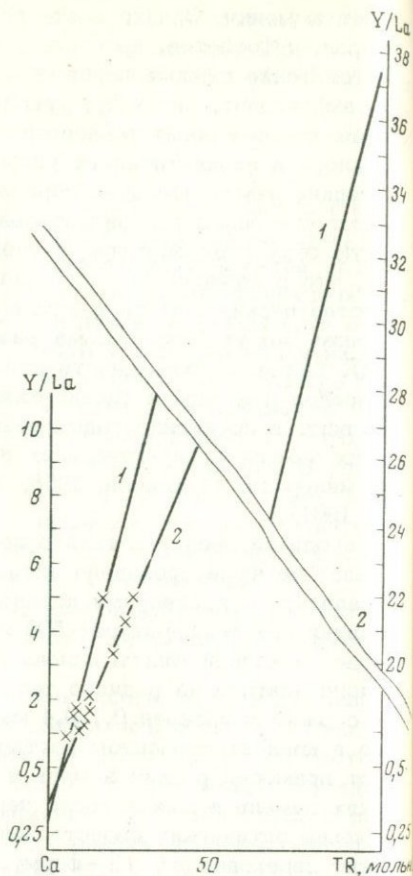
Исходя из представлений о ионообменных свойствах фосфатов группы апатита нами проведено экспериментальное изучение взаимодействия апатита с растворами хлоридов иттрия и лантана в надкритических условиях при температурах 500 и 600°С и давлении 1000 кг/см². В качестве исходной шихты использовалась мономинеральная фракция природного апатита из рудного тела Хибинского апатитового месторождения с размером зерен 0,1–0,4 мм, предварительно перекристаллизованного в концентрированном растворе хлористого кальция, с целью очистки от примесей редких земель и других катионов. Содержание суммы редких земель в шихте после перекристаллизации составляло 0,12 вес.%. Изучение оптических свойств показало, что при перекристаллизации апатит переходит в С1-форму.

С целью количественного определения лантана и иттрия методом фотометрии пламени измерение интенсивностей излучения редкоземельных элементов проводилось на аппаратуре повышенной дисперсии, собранной на основе трехпризменного спектрографа ИСП-51 и фотоэлектрической приставки ФЭП-1, снабженной самопишущим потенциометром. Определение проводилось в ацетилен-воздушном пламени с использованием коротковолнового пика наиболее интенсивной полосы иттрия (597,2 мкм) и полосы лантана (787–791 мкм). Для устранения помех кальция и железа, а также занижающего действия ниобия, тантала и титана использовалось комбинированное кислотно-щелочное разложение твердых образцов. Навеска обрабатывалась плавиковой кислотой с последующим добавлением нерастворимых фторидов со щелочью. При этом одновременно с разложением осуществлялось отделение от ниобия тантала и титана. Отделение от кальция достигалось путем осаждения полуторных окислов свежеперегнанным аммиаком. Концентрации лантана и иттрия определялись по методу внутренних добавок. Для усиления излучения редкоземельных элементов вводились добавки 2% NH₄Cl. Чувствительность определения составляла 2 мг/л при погрешности 10–20 относит.%.



Фиг. 33. Изотермы распределения лантана и кальция между апатитом (y_{La}) и раствором (x_{La}) в ионных долях
1 - 500°; 2 - 600°

Фиг. 34. Зависимость отношения иттрия к лантану в смеси: апатит + ксенотим от относительных содержаний кальция (Ca) и суммы редких земель (TR)
1 - 500°; 2 - 600°; Ca-apatит; TR-ксенотим



В результате оптического и рентгеноструктурного изучения продуктов реакций установлено, что уже при отношении лантана к кальцию и натрию в растворе, равном 1:9, за счет апатита образуется собственный фосфат редких земель (монацит), что указывает на достижение концентрации насыщения апатита лантаном. Рассмотрение изотерм распределения лантана между кристаллическими фазами и надкритическим раствором показывает, что лантан избирательно экстрагируется из флюидной фазы (фиг. 33). Повышение температуры усиливает экстракционный эффект. Избирательная экстракция редких земель из надкритических хлоридных растворов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, обусловленная изоморфным вхождением редких земель в кристаллическую структуру апатита и образованием за счет апатита собственных редкоземельных фосфатов, указывает на большее сродство фосфатных кислородных радикалов к редким землям, чем к щелочным и щелочноземельным металлам.

При взаимодействии апатита со смешанными растворами лантана и иттрия (7 частей 0,5M $CaCl_2 + NaCl$ и 3 части $TRCl_3$) изменение

отношения редких земель в растворе приводит к сложному изменению характера распределения лантана и иттрия между кристаллическими фазами и надкритическими растворами. С растворами, богатыми иттрием, устойчива ассоциация апатита с ксенотимом. Избирательная экстракция из раствора лантана, обусловленная предпочтительным изоморфным вхождением лантана в кристаллическую структуру апатита, указывает на резкое преобладание апатита над ксенотимом в твердой фазе, что подтверждается оптическими и рентгеноструктурными исследованиями. После достижения концентрации насыщения наряду с ксенотимом появляется монацит.

Значительный интерес представляет оценка составов редких земель в сосуществующих апатите и собственных редкоземельных фосфатах. Из полученных экспериментальных данных может быть определен характер распределения лантана и иттрия между апатитом и ксенотимом. По данным о составах редких земель в смесях этих минералов мы можем определить составы редких земель для каждого из этих минералов в отдельности (Перчук, Глаголева, 1960). Действительно, на диаграмме зависимости отношения иттрия к лантану от относительных концентраций кальция и редких земель значение $Ca = 0$ будет отвечать составу редких земель в ксенотиме, а значение $TR = 0$ — составу редких земель в апатите, сосуществующем с ксенотимом при различных температурах (фиг. 34). Для ксенотима отношения иттрия к лантану при температурах 500 и 600°C будут равны 22,7 и 37,5, а для апатита 0,28 и 0,32 соответственно. Таким образом, обнаруживается весьма резкая избирательность ксенотима к иттрию и менее значительная избирательность апатита к лантану, что соответствует представлениям о ксенотиме как селективном иттриевом минерале, а апатите — селективном цериевом минерале (Семенов, 1958). Обращает на себя внимание более сильная температурная зависимость состава редких земель в ксенотиме по сравнению с составом редких земель в апатите, а также возрастание различий в избирательности ксенотима и апатита с понижением температуры. Это позволяет рассматривать данные о составе редких земель в сосуществующих фосфатах природных парагенезисов как возможный геотермометр.

Ионообменные свойства апатита по отношению к Sr и амблигонита по отношению к Na изучались по стандартной методике при температурах 250 и 350°C и давлении насыщенного пара, а также при температуре 500°C и давлении 1000 кг/см². В опытах использовались 1М хлоридные растворы щелочных и щелочноземельных металлов. Обменная емкость апатита оказалась весьма низкой (табл. 17). То же относится и к обмену лития на натрий для амблигонита (табл. 18).

Таким образом, фосфатные минералы группы апатита и амблигонит обнаруживают весьма низкую обменную емкость, а наличие в растворах противоионов, сродство которых к фосфатным радикалам выше, чем у кальция или лития, приводит к их обменному разложению. Значительно более отчетливо ионообменные свойства проявлены у межслоевых катионов слоистых фосфатов. Сюда относятся уранофосфаты, ураноарсенаты и уранованадаты из урановых слюдок, обладающие обменной емкостью 2,61–2,48 мг-экв/г (Ваггер, 1962). Обменными ионами для ми-

Ионный обмен между кальцием и стронцием в апатите

Температура, °C	Состав жидкой фазы, мольн. %		Состав твердой фазы, мольн. %	
	Ca	Sr	Ca	Sr
250	71,5	28,5	99,7	0,3
250	47,6	52,4	99,6	0,4
250	7,5	92,5	99,5	0,5
350	88,5	11,5	99,8	0,2
350	74,2	25,8	99,3	0,7
350	52,5	47,5	99,1	0,9
350	17,8	82,2	99,0	1,0
500	91,5	8,5	99,7	0,3
500	87,4	12,6	99,3	0,7
500	70,0	29,4	97,3	2,7
500	61,2	38,8	96,2	3,8
500	11,0	98,0	96,1	3,9

Таблица 18

Ионный обмен между литием и натрием в амблигоните при 500°C и давлении 1000 кг/см²

Состав жидкой фазы, мольн. %		Состав твердой фазы, мольн. %	
Li	Na	Li	Na
5,2	99,8	99,3	0,7
17,4	82,6	99,5	0,5
51,3	48,7	99,7	0,3
68,8	31,2	99,8	0,2
79,5	20,5	99,9	0,07

нералов группы торбернита являются K^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Rb^+ , Cs^+ а также Ca^{2+} и Ba^{2+} и некоторые другие (Ross et al., 1965). Можно ожидать проявления ионообменных свойств и у целого ряда других фосфатов, арсенатов и ванадатов.

Наряду с фосфатами было проведено детальное изучение ионообменных свойств пирохлора, кристаллохимические особенности которых позволяли предполагать ионообменную подвижность катионов группы А.

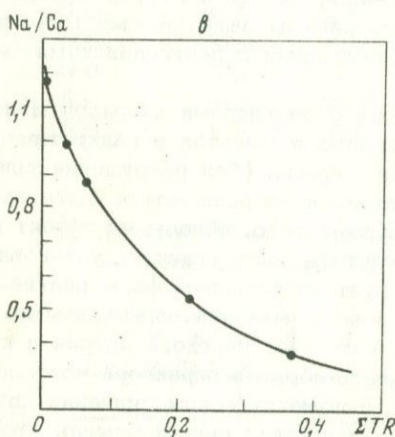
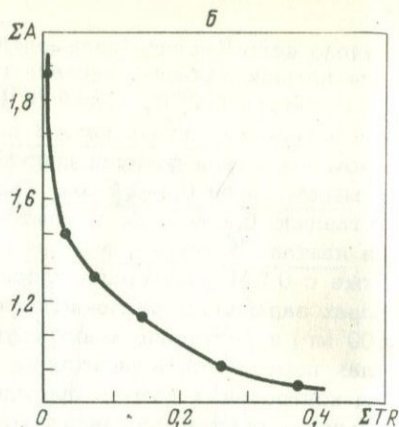
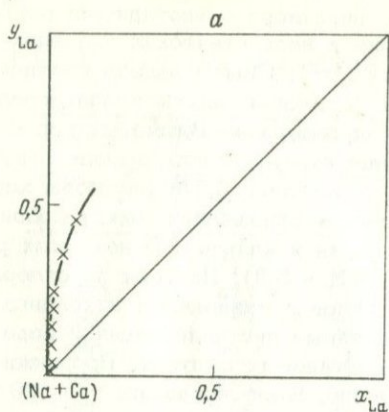
В геохимическом и кристаллохимическом отношении наибольший интерес представляет изучение возможности ионообменного вхождения редких земель в кристаллическую структуру пирохлора. Именно в этом направлении и были проведены наши исследования. Экспериментально

изучено ионообменное взаимодействие пирохлора с хлоридными растворами натрия, кальция, лантана и иттрия в надкритических условиях (температура 600°C , давление 1000 кг/см^2). Опыты велись статическим методом в автоклавах. В качестве исходной шихты использовалась мономинеральная фракция природного пирохлора из Вишневых гор с размером зерен $0,1-0,4\text{ мм}$. Содержание суммы редких земель в шихте составляло $0,2\text{ вес. \%}$. В опытах использовались $0,5\text{M}$ растворы хлоридов лантана и иттрия, взятые в различных отношениях между собой, а также с $0,5\text{M}$ растворами хлоридов натрия и кальция. В исходных растворах задавалась слабокислая среда ($\text{pH} \sim 5,5$). Навески пирохлора (200 мг) и растворов конкурирующих ионов в заваренных никелевых ампулах помещались в автоклавы, заполненные дистиллированной водой. Ряд контрольных опытов проведен в платиновых ампулах. Продолжительность опытов составляла $120-480\text{ час}$. Было показано, что 120 час достаточно для достижения равновесия. После опытов твердая и жидкая фазы анализировались на натрий, кальций, лантан и иттрий методом фотометрии пламени, детально рассмотренным выше. Кроме того, кристаллические фазы исследовались оптическими и рентгеновскими методами.

Изучение взаимодействия пирохлора с растворами хлоридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов в надкритических условиях показало, что путем ионного обмена (без разрушения кристаллической структуры) часть ионов натрия и кальция может быть замещена редкими землями (табл. 19). Кроме того, обнаружен эффект ионообменного декатионирования. В результате экспериментов установлено, что пирохлор избирательно экстрагирует из флюидной фазы редкие земли (фиг. 35а). При этом с возрастанием содержания редких земель возрастает дефицит катионов в группе А за счет перехода натрия и кальция в раствор (фиг. 35б). Для исходного образца пирохлора коэффициент при группе А составляет $1,8$ (при стехиометрическом значении коэффициента, равном 2). С возрастанием содержания редких земель этот коэффициент опускается до значений, меньших 1 при доле редких земель в группе А около $0,4$, т.е. больше половины мест в этой позиции становятся вакантными. При этом структурный тип пирохлора сохраняется. Такое возрастание дефектности с увеличением содержания редких земель наблюдается и в природных образцах пирохлора (Бородин, Назаренко, 1957; Бонштедт-Куплетская, 1966).

Характерно, что натрий и кальций вытесняются редкими землями не эквивалентно. С возрастанием содержания редких земель в критической фазе наблюдается уменьшение отношения натрия к кальцию (фиг. 35в), что указывает на предпочтительное вытеснение натрия при вхождении редких земель в кристаллическую структуру пирохлора.

При взаимодействии пирохлора со смешанными растворами лантана и иттрия наблюдается сложная зависимость между изменением состава раствора и составом кристаллической фазы (табл. 20). S-образный характер изотермы обмена (фиг. 36 а) указывает, что избирательность пирохлора по отношению к лантану с изменением состава кристаллической фазы (увеличением содержания иттрия) сменяется избирательностью к иттрию. При этом уже незначительное увеличение



Фиг. 35. Вхождение лантана в кристаллическую структуру пирохлора в процессе ионообмена

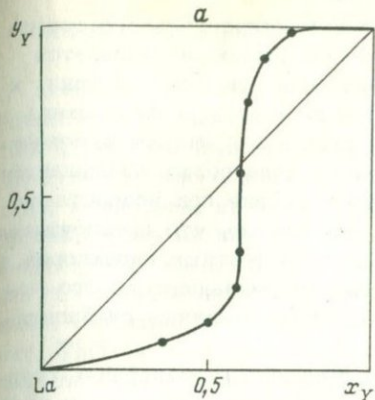
а - зависимость состава твердой фазы от состава раствора, в ионных долях; б - зависимость количества катионов группы А от количества редких земель (в ионных долях по отношению к стехиометрическому коэффициенту группы А); в - зависимость ионного отношения натрия к кальцию от доли редких земель в катионной группе А

Таблица 19

Соотношение катионов в группе А пирохлора при ионообменном вхождении лантана

Вес. %				Ионные %				Сумма катионов группы А
Na	Ca	La	Y	Na	Ca	La	Y	
*6,14	9,10	0,32	0,11	53,8	45,7	0,3	0,2	1,797
4,34	7,63	1,25	0,08	48,6	46,9	2,3	0,2	1,350
3,81	7,56	2,16	0,07	45,2	50,4	4,2	0,2	1,295
2,30	7,32	5,42	0,05	31,5	56,3	12,0	0,2	1,142
1,63	5,28	10,02	0,03	25,7	47,8	26,4	0,1	1,003
1,01	4,66	13,80	0,02	16,9	44,8	38,2	0,1	0,940

* В первой строке дан состав исходного образца.



Фиг. 36. Ионный обмен лантана и иттрия на пирохлоре
 а - изотерма распределения (600, 1000 атм) лантана и иттрия между пирохлором (y) и раствором (x) в ионных долях; б - зависимость доли редких земель в группе А от ионного отношения иттрия к лантану; в - зависимость ионного отношения натрия к кальцию от отношения иттрия к лантану

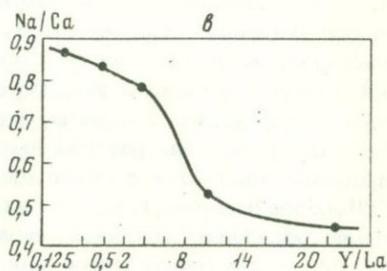
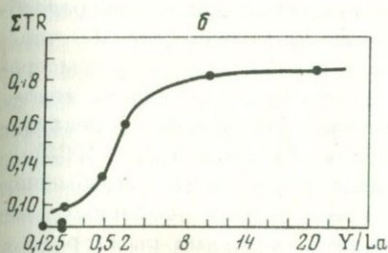


Таблица 20

Соотношение катионов в группе А пирохлора при ионном обмене La-Y

Вес. %				Ионные %				Сумма катионов группы А
Na	Ca	La	Y	Na	Ca	La	Y	
3,35	6,64	3,24	0,35	43,9	49,0	6,9	1,2	1,180
3,28	6,93	2,96	0,94	41,0	49,9	6,1	3,0	1,217
3,35	7,35	2,04	2,18	39,2	50,0	4,0	6,8	1,288
2,41	7,97	0,57	3,74	30,0	56,9	1,1	12,0	1,244
2,12	7,92	0,28	4,01	27,2	58,7	0,6	13,5	1,179

содержания иттрия в растворе приводит к резкому увеличению содержания иттрия в кристаллической фазе.

Такой эффект может, например, наблюдаться при переходе от обмена, в котором значительное участие принимают ионы натрия и кальция (TR-Na,Ca), к предпочтительному непосредственному обмену лантана на иттрий (La-Y) при достижении концентрации насыщения для суммы

редких земель. Действительно, с возрастанием относительного содержания иттрия в кристаллической фазе сначала резко увеличивается сумма редких земель, а дальнейшее возрастание отношения иттрия к лантану уже весьма незначительно влияет на сумму редких земель в пирохлоре (фиг. 36 б). В зависимости от содержания иттрия изменяется и отношение натрия к кальцию, которое сначала резко уменьшается, а потом практически остается на постоянном уровне при возрастании отношения иттрия к лантану (фиг. 36 в). Характерно, что предпочтительное вхождение лантана наблюдается для более дефектных пирохлоров, а с возрастанием содержания иттрия дефектность уменьшается. Это может быть связано с тем, что крупные ионы лантана лучше стабилизируют дефектную структуру пирохлора.

Проведенные опыты подтверждают представление о минералах группы пирохлора как ионообменниках, в которых наряду с натрием и кальцием в ионообменных реакциях могут участвовать также и редкие земли. Показана значительная скорость ионообменных реакций в надкритических условиях, приближающихся к условиям эндогенного минералообразования, когда для достижения равновесия достаточно уже 100 час. Однако есть основания предполагать, что и при более низких температурах и давлениях минералы группы пирохлора будут проявлять ионообменные свойства, так как имеются примеры ионообменного декатионирования пирохлора в гипергенных условиях (Семенов и др., 1963).

Необходимо отметить, что установленные особенности ионообменного распределения щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов между кристаллами пирохлора и надкритическими растворами относятся к слабокислой среде минералообразования. Очевидно, что изменение кислотности — щелочности может оказывать значительное влияние на характер распределения и изоморфного вхождения щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов в кристаллическую структуру пирохлора (Коржинский, 1963). Так, например, если дефицит катионов в группе А связывать с ионообменным декатионированием пирохлора, то такому процессу будет способствовать возрастание кислотности минералообразующих растворов и уменьшение их ионной силы. При этом следует ожидать, что в кислой среде из пирохлора в раствор металлы будут предпочтительно переходить в следующей последовательности: Na, Ca, La, Y, соответствующей ряду убывающей основности. Тогда на фоне возрастания общей дефектности будет наблюдаться относительное обогащение пирохлора кальцием за счет натрия и иттрием за счет лантана. Сопоставление данных по составам пирохлоров щелочных пород и гранитов подтверждает такие представления (Бородин, Назаренко, 1957; Минеев и др., 1965). Поэтому наряду с кристаллохимическими аспектами возможных причин дефицита катионов группы А в кристаллической структуре пирохлора (выполнение условия локальной компенсации валентностей при вхождении редких земель на место натрия и кальция (Пятенко, 1959 и др.) необходимо учитывать также возможное влияние физико-химических условий минералообразования (в первую очередь кислотности — щелочности среды).

Ионообменные равновесия окисей и гидроокисей

Большинство окислов металлов в той или иной степени обнаруживает ионообменные свойства (Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966; Вольхин, 1969). Давно используются в качестве ионообменников Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Обнаружены также ионообменные свойства у окиси хрома, висмута, титана, молибдена, циркония, тория, олова, ниобия, тантала, вольфрама и других, часть из которых представляет собой природные минералы. Эти амфотерные окислы в зависимости от кислотности - щелочности среды могут обладать либо катионообменными, либо анионообменными свойствами. Наиболее устойчивы окислы элементов IV группы: CeO_2 - церианит, ThO_2 - торианит, SnO_2 - боделит. Однако в виде минералов встречаются и полуторные окислы (Al_2O_3 - корунд, V_2O_5 - карешанит, Cr_2O_3 - деколаит, Fe_2O_3 - гематит, Mn_2O_3 - биксбиит, Bi_2O_3 - бисмит и др.) и окислы элементов II группы (ZnO - цинкит, CuO - тенорит, CdO - кадмоксит, NiO - бунзенит и др.).

Наблюдаются ионообменные свойства и у гидроокисей металлов. Амфотерные гидроокиси ($Al(OH)_3$ - гибсит и др.) в кислой среде являются анионитами, а в щелочной - катионитами. Амфотерные окислы, так же как и гибсит, могут поглощать из раствора либо катионы, либо анионы в зависимости от pH. Амфотерные свойства при ионном обмене проявляют, например, магнетит и гематит. Гидроокись цинка под действием растворов сернокислой меди переходит в брошантит $Cu_4[SO_4](OH)_6$. Вероятно, здесь происходит молекулярная сорбция осадком гидроокиси цинка $CuSO_4$ из раствора (Вольхин, Львович, 1970).

Количественная характеристика ионообменных свойств окисей и гидроокисей имеется для ограниченного круга соединений. Для манганяна обменная емкость составляет 0,73 г-экв/г. При обмене на этом минерале наблюдается следующий ряд сродства: $Cs > NH_4 > K > Na > Li$. В большинстве случаев обменная емкость имеет еще более низкие значения. Поэтому окиси, гидроокиси обычно используются для разделения микроколичеств элементов.

Для сложных окислов типа цинкалюмогидрата наблюдаются как анионообменные, так и катионообменные свойства. Однако здесь это связано не с изменением pH раствора, а с наличием двух типов активных центров обмена. Есть основания считать, что и для других минералов, являющихся сложными гидроокислами, будут наблюдаться ионообменные свойства. Это относится, например, к минералам группы бекерелита, мангалюмогидрата, магницинкогидрата и др.

Ионообменные равновесия сульфидных минералов

В последние годы обращено внимание на ионообменные свойства ряда сульфидов тяжелых металлов (Рябчиков и др., 1962; Вольхин и др., 1968; Вольхин и др., 1969). Все эти данные касаются опытов при комнатной температуре и атмосферном давлении. Нами были проведены опыты по замещению ионов цинка в сфалерите ионами кадмия и железа путем ионного обмена с нитратными растворами этих метал-

лов при повышенных температурах и давлениях. Здесь приводятся результаты изучения ионообменных свойств сфалерита при температуре 500°C и давлении 1000 кг/см^2 , а также литературные данные по ионообменным свойствам некоторых других сульфидов.

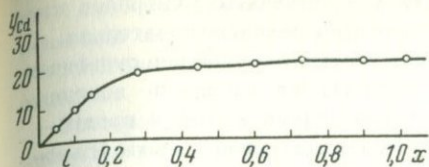
Ионообменные реакции с участием сфалерита проводились статическим методом в автоклавах. В качестве исходной шихты использовался природный сфалерит одного из месторождений рудного Алтая, любезно предоставленный нам Р.П.Куличихиной. Содержание железа и кадмия в исходном минерале составляло 11,5 и 2,4 вес. % соответственно. Навески сфалерита (200 мг) и 1М растворы нитратов цинка и кадмия или цинка и железа, взятые в различных соотношениях, помещались в заваренные никелевые ампулы в автоклавы, заполненные дистиллированной водой. Никелевые ампулы являлись одновременно и контейнерами и никель-миллеритовым буфером (Ni-NiS), поддерживающим активность серы на постоянном уровне.

Продолжительность опытов составляла 100–140 час. Контрольные опыты длительностью около 500 час подтвердили, что уже 100 час достаточно для достижения равновесия. После опытов твердые фазы анализировались на цинк и железо или цинк и кадмий рентгеноспектральным методом. Кроме того, кристаллические фазы исследовались оптическими и рентгенографическими методами. Достижение концентрации насыщения устанавливалось по постоянству параметра решетки сфалерита.

Результаты изучения ионообменных равновесий Zn-Cd и Zn-Fe нанесены на диаграммы зависимости состава твердой фазы, выраженного в мольн. % (Y), от исходного отношения содержаний кадмия или железа к цинку, выраженных в мг-экв (X). При расчете величины X учитывалось количество железа и кадмия, вносимое вместе с исходным сфалеритом.

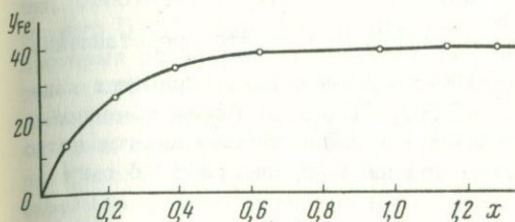
Изотерма обмена Zn-Cd для сфалерита показывает, что концентрация насыщения сфалерита кадмием при температуре 500°C и давлении 1000 кг/см^2 составляет 21,5 мольн. % и достигается при исходном отношении кадмия к цинку порядка 0,6 (фиг. 37). Установление рентгеноструктурным анализом во всем этом интервале концентраций одной кристаллической фазы и пропорционального содержания кадмия изменения параметра кристаллической решетки сфалерита указывает на изоморфное вхождение кадмия в кристаллическую структуру сфалерита в результате ионного обмена. После достижения концентрации насыщения происходит реакционное замещение сфалерита кубическим сульфидом кадмия (холиитом).

Изотерма обмена Zn-Fe для сфалерита дает величину концентрации насыщения, равную 39,2 мольн. %, что достаточно хорошо согласуется с данными, полученными для этой температуры методом гидротермального синтеза с температурным перепадом (Чернышев и др., 1968). Концентрация насыщения достигается при исходном отношении железа к цинку около 1 (фиг. 38). Так же как и при обмене Zn-Cd замещение цинка железом до достижения концентрации насыщения не сопровождается разрушением кристаллической структуры сфалерита.



Фиг. 37. Изотерма обмена Cd-Zn для сфалерита ($T=500^{\circ}$, $P = 1000$ атм)

y - мольн.% Cd в твердой фазе; x - отношение Cd к Zn



Фиг. 38. Изотерма обмена Fe-Zn для сфалерита ($T = 500^{\circ}$, $P = 1000$ атм)

y - мольн.% Fe в твердой фазе; x - отношение Fe к Zn

После достижения концентрации насыщения в кристаллическом агрегате появляется вторая фаза (пирротин). Состав пирротина нами не определялся. Приводимые здесь концентрации насыщения сфалерита кадмием и железом соответствуют активности серы, задаваемой никель-миллеритовым буфером. Значительно более низкие концентрации железа и кадмия в природных сфалеритах, вероятно, обусловлены более высокой активностью серы в рудных месторождениях.

При комнатной температуре обменная емкость сфалерита по отношению к кадмию и железу, вероятно, будет еще более значительной. Так, при комнатной температуре в сфалерите 89,9 мольн. % цинка могут быть замещены на медь (Вольхин, Львович, 1968). Путем обменной реакции рекристаллизации за счет сфалерита образуется ковеллин. Этому эквивалентному обмену катионами между кристаллической фазой и раствором сопутствует процесс неэквивалентного перехода цинка в раствор за счет частичного окисления сульфидной серы. Кроме того, в сернокислой среде может происходить поглощение твердой фазой ионов водорода за счет образования гидросульфидов (Львович, Вольхин, 1970).

Обменное взаимодействие между сфалеритом и растворами, содержащими несколько противоионов в режиме колоночной хроматографии, будет приводить к образованию в пределах колонки отдельных мономинеральных зон, сложенных различными сульфидами. При этом, чем выше величина произведений растворимостей сульфида данного металла, тем дальше по ходу раствора через колонку будет располагаться соответствующая ему зона (Вольхин, 1969). Как будет показано дальше, комплексообразование в растворе может значительно влиять на характер осадочнохроматографического разделения тяжелых металлов при фильтрации через колонки, сложенные сульфидными минералами.

В обменных реакциях при комнатной температуре участвует и ряд других сульфидов. В кубическом сульфиде никеля (NiS) никель может быть замещен на 25% свинцом, 22,6% кадмием, на 65,5% медью (Львович, Вольхин, 1968). Кубический сульфид кадмия (холиит) используется для извлечения из растворов меди, ртути, серебра и некоторых других тяжелых металлов (Phillips et al., 1963).

Механизм обменных реакций с участием сульфидных минералов изучен слабо. Однако уже тот небольшой экспериментальный материал, который имеется сейчас, показывает, что обменные реакции сульфидов и растворов солей электролитов тяжелых металлов далеко не всегда подчиняются ряду растворимости. Некоторый дефицит серы в продуктах реакций по сравнению с исходным сфалеритом может быть объяснен частичным окислением с образованием гидроокислов металлов по реакции (Гинзбург, Ольшанский и др., 1961): $2\text{MeS} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MeS}_2\text{O}_3 + \text{Me}(\text{OH})$, где $\text{Me}: \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$. Это представление

подтверждается данными изучения ИК-спектров осадка сульфида кадмия, полученного в системе $\text{NiS} - \text{CdSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. После обменной реакции у смешанного сульфида никеля и кадмия обнаруживается четко выраженная полоса поглощения гидроксильной группы ($358 \pm 5 \text{ см}^{-1}$) (Львович, Вольхин, 1968).

Важное значение для понимания механизма обменных реакций сульфидов с водными растворами солей тяжелых металлов может иметь явление вытеснения металла из осадка сульфида под действием ионов водорода в кислой среде. В результате такого процесса в системе $\text{NiS} - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ был получен осадок состава

$(\text{Ni}_{0,27}\text{Cu}_{0,09}\text{H}_{0,28}\text{S}_{1,95})$. В присутствии избытка H_2SO_4 поглощение осадком ионов меди из раствора падает с 63 до 13 мольн.%. То же явление наблюдается в системе $\text{NiS} - \text{CdSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, где в присутствии избытка H_2SO_4 кристаллическая фаза имеет следующий состав $(\text{Cd}_{0,77}\text{Ni}_{0,19}\text{H}_{0,18}\text{S}_{1,24})$ (Вольхин, Львович, 1968). Очевидно,

что для обеих этих систем состав осадка будет зависеть не только от pH среды, но и от активности кислорода и серы. Нужно также учитывать возможность молекулярной сорбции сероводорода осадками сульфидов.

Участие в обменных реакциях целого ряда важных рудообразующих сульфидных минералов указывает на большое значение ионообменных реакций при формировании и метаморфизме сульфидных руд.

Ионообменные равновесия сосуществующих минералов

Распределению изоморфных компонентов между сосуществующими минералами природных парагенезисов посвящены многочисленные исследования (Kretz, 1961; Коржинский, 1958, 1963; Маракушев, 1965, 1968; Перчук, 1964, 1968, 1969, 1970 и др.). Имеется и целый ряд экспериментальных исследований в этом направлении (Iiyama, 1966; Челищев, 1967 а; Зырянов, 1969; и др.). Кинетические особенности ионообменных реакций позволяют отводить важное место ионообменному механизму установления равновесия между сосуществующими минералами, обладающими ионообменными свойствами, важное место в природных процессах минералообразования. Непосредственное отношение к

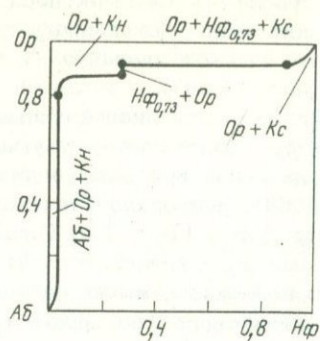
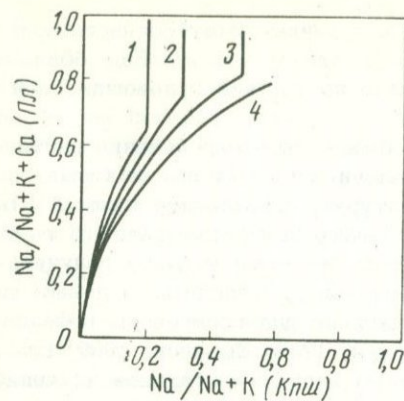
этой проблеме имеют экспериментальные данные о субсолъвусных соотношениях щелочных полевых шпатов, приведенные выше. Еще большее петрологическое значение имеют данные по тройной полевошпатовой системе.

Экспериментальное изучение ионообменного распределения щелочных металлов между сосуществующими щелочными полевыми шпатами и плагиоклазами при различных температурах, проведенное Ииямой (Iiyama, 1966), позволило значительно уточнить двуполевошпатовый геотермометр Барта (фиг. 39). В.Н.Зыряновым экспериментально получена изотерма распределения калия и натрия между щелочным полевым шпатом и нефелином, имеющая важное значение для построения нефелин-полевошпатового геотермометра (Перчук, 1968; Зырянов, 1969) (фиг. 40).

Нами основное внимание обращено на экспериментальное изучение распределения микроколичеств редких щелочных металлов между калиевыми минералами гранитов в надкритических условиях. Методом ионообменных реакций между минералами, помещенными в отдельные ампулы, и раствором нами изучен характер распределения микроколичеств рубидия и цезия между сосуществующими биотитом и К-полевым шпатом (Челишев, 1967а), а также биотитом и мусковитом в надкритических условиях (фиг. 41).

Очевидно, что для оценки характера распределения обменных компонентов между сосуществующими минералами могут быть использованы экспериментальные данные по частным ионообменным системам. В этом отношении большой интерес представляют исследования Л.Л.Перчука (Перчук, 1968, 1970), который использовал экспериментальные данные по ионообменным равновесиям санидина (Orville, 1963; Iiyama et al., 1963) и нефелина (Debron, 1965) для построения изотерм распределения калия и натрия между сосуществующими К-полевым шпатом и нефелином при различных температурах, являющихся нефелин-полевошпатовым геотермометром. При этом были широко использованы термодинамические методы расчета, позволяющие обоснованно экстраполировать и таким образом значительно дополнить имеющиеся экспериментальные данные.

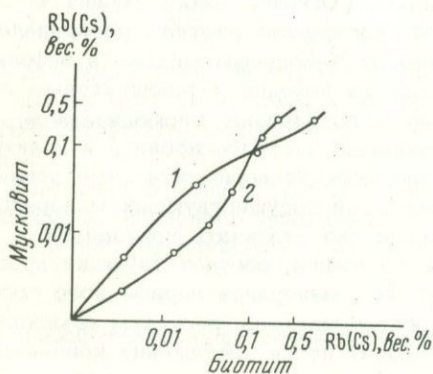
При изучении ионообменных равновесий сосуществующих минералов необходимо в соответствии с правилом фаз различать при заданных внешних условиях моновариантные ассоциации, соответствующие протеканию ионообменных реакций с участием минералов переменного состава, и невариантные ассоциации, соответствующие реакциям обменного разложения (распада твердых растворов) после достижения концентраций насыщения. Ассоциации минералов, возникающие за счет реакций обменного разложения, приводящих к уменьшению числа степеней свободы системы на единицу, можно рассматривать как буферные. Для систем, имеющих геохимическое значение, интенсивными параметрами, поддерживающимися на постоянном уровне за счет буферных ассоциаций, могут быть концентрации обменивающихся ионов - при ионообменных реакциях, концентрация водородных ионов (рН среды минералообразования) - при реакциях гидролиза, парциальное давление кислорода (E_h среды минералообразования) - при окислительно-восстановительных реакциях, парциальное давление серы - при реакциях сульфидизации и т.д.



Фиг. 39. Распределение Аб составляющей между плагиоклазом и щелочным полевым шпатом при различных температурах (Jiyama, 1966)
 1 - 500°; 2 - 600°; 3 - 700°; 4 - 800°; Пл - плагиоклаз; Кпш - К-полевого шпат

Фиг. 40. Изотерма распределения К и Na между нефелином и щелочным полевым шпатом 500°С, 1000 кг/см² (карбонатные растворы) (Зырянов, 1969).

Нф - состав нефелинов; Оп - состав полевых шпатов; Аб - альбит; Кн - канкринит; Кс - кальсилит



Фиг. 41. Изотерма распределения рубидия (1) и цезия (2) между мусковитом и биотитом при температуре 500° и давлении 1000 кг/см²

При ионообменных реакциях в бинарных системах буферный эффект проявляется после достижения концентрации насыщения, когда за счет исходного минерала образуется новая кристаллическая фаза. В качестве примера может быть рассмотрена реакция альбитизации микроклина, когда увеличение содержания натрия в растворе полностью компенсируется увеличением количества альбита в кристаллическом агрегате, в результате чего состав раствора поддерживается на постоянном уровне вплоть до полного исчезновения микроклина. Тот же эффект наблюдается при взаимодействии с микроклином смешанных растворов

калия и редких щелочных металлов. Таким образом, природные парагенезисы типа: микроклин + альбит, микроклин + поллцит + кварц и т.д. могут рассматриваться как буферные смеси, контролирующие относительные концентрации щелочных металлов в минералообразующих растворах.

Буферный эффект по отношению к pH среды минералообразования наблюдается при гидролизе некоторых алюмосиликатов (Овчинников, Масалович, 1968). При этом характер реакций зависит от относительных концентраций хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты (Hemley, Jones, 1964; Челищев, 1970в). Экспериментальное изучение кинетики реакции гидролитического разложения микроклина показало, что в результате частичного замещения К-полевого шпата слюдой (серицитом) pH среды возвращается в нейтральную область независимо от кислотности исходного раствора. Тот же эффект наблюдается при более интенсивном гидролизе микроклина с образованием каолина (фиг. 42). Механизм гидролиза алюмосиликатов щелочных металлов может быть рассмотрен на примере гидролиза К-полевого шпата: $3\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{SiO}_2 + 2\text{K}^+ + 2(\text{OH})^-$.

Из этой реакции очевидно, что повышение pH среды при частичном замещении К-полевого шпата слюдой обусловлено образованием в процессе реакции свободных OH^- -групп. Мусковит (серицит) является промежуточным продуктом гидролиза. Он в свою очередь при взаимодействии с водой или разбавленными кислотами переходит в каолин: $2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9 + 2\text{K}^+ + 2(\text{OH})^-$.

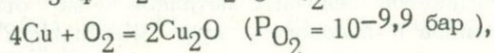
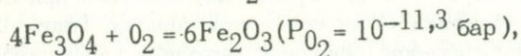
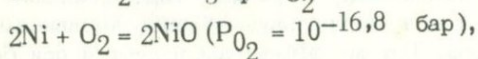
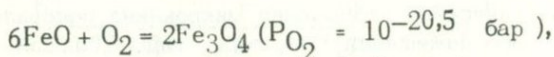
Эта реакция также сопровождается буферным эффектом (фиг. 42).

Необходимо отметить, что гидролитическому разложению К-полевого шпата и других алюмосиликатов щелочных металлов в разбавленных водных растворах кислот предшествует частичное декатионирование без разрушения кристаллической структуры исходного минерала. Однако полный переход в Н-форму без разложения возможен только для некоторых цеолитов.

Фиг. 42. Кинетические кривые гидролитического разложения микроклина, $T=29^\circ$, $P=1$ атм
pH исходных растворов:
1 - 6,0, 2 - 5,0, 3 - 4,0;
4 - 2,0



Широко распространены буферные окислительно-восстановительные реакции. Использование буферных смесей типа: металл - окисел, окисел низшей валентности - окисел высшей валентности позволяет контролировать парциальное давление кислорода в экспериментальных условиях. Аналогичные буферные ассоциации могут иметь важное значение и в природных процессах минералообразования. В качестве примера рассмотрим данные Югстера и Уонса (Eugster, Wones, 1962), изучавшие зависимость состава биотита от парциального давления кислорода. Им использовались следующие реакции:



Эти исследования показывают, что при парциальном давлении кислорода, соответствующем буферной смеси магнетит + гематит при температуре 700°C и давлении 2046 бар, биотит может содержать не более 40% аннита. При более высоком парциальном давлении кислорода этот биотит будет разлагаться на флогопит и гематит. Схематическую суммарную реакцию с участием железомagneзильной слюды, магнетита и гематита можно записать в следующем виде: $\text{K}(\text{MgFe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = \text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Эти данные могут быть использованы для оценки парциального давления кислорода при образовании природных парагенезисов по составу биотита, сосуществующего с окислами железа.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ

Экспериментальное изучение ионообменных реакций с участием минералов переменного состава позволяет оценивать роль отдельных факторов ионообменных равновесий применительно к природным процессам минералообразования. При этом целесообразно различать факторы, определяемые внешними условиями (температура, давление) и факторы, определяемые внутренними свойствами фаз, участвующих в реакциях (кристаллохимические особенности минералов, состояние, строение и свойства растворов).

Влияние температуры на характер ионообменных равновесий с термодинамических позиций разобрано выше, приведены также экспериментальные данные, иллюстрирующие влияние температуры на характер распределения обменивающихся ионов между сосуществующими минералами переменного состава и растворами. Обобщая эти данные можно отметить следующие общие тенденции ионообменных равновесий, свя-

занные с возрастанием температуры: 1) увеличивается обменная емкость минералов; 2) уменьшается степень разделения компонентов между сосуществующими фазами. Кроме того, при ионообменных равновесиях обычно наблюдается линейная зависимость $\lg K$ от $\frac{1}{T}$. Необходимо отметить, что, судя по экспериментальным данным в интервале температур, соответствующим природным процессам минералообразования, изменение констант ионообменных равновесий может быть весьма существенным. Поэтому температуру следует рассматривать как один из основных факторов ионообменных равновесий в природных условиях.

Влияние давления, как это следует из термодинамических соображений и экспериментальных данных, значительно менее сильно сказывается на характере ионообменных равновесий, особенно если учитывать ограниченный интервал изменения давлений в верхних частях земной коры, где следует предполагать наиболее благоприятные условия для развития ионообменных реакций. Давление, как фактор ионообменных равновесий, оказывает действие, обратное температуре. С возрастанием давления уменьшается обменная емкость минералов. Что касается степени разделения, то здесь влияние давления может оказываться по-разному. Особенно это относится к случаям, когда наряду с общим давлением фактором равновесия является парциальное давление определенного компонента. Так например, при ионообменных реакциях, сопровождающихся явлениями гидратации, кроме общего давления необходимо учитывать также парциальное давление воды.

Подробно влияние кристаллохимических особенностей минералов перемного состава на характер ионообменных равновесий будет разобрано в специальной главе. Однако приведенные выше экспериментальные данные позволяют уже сейчас сделать некоторые выводы о влиянии кристаллической структуры минералов на характер ионообменных равновесий с их участием. Так, например, видно, что минералы, не обладающие жесткой кристаллической структурой, способные к набуханию (глины, слюды), а также минералы с жесткой, но достаточно открытой кристаллической структурой (цеолиты) обычно обнаруживают постоянную избирательность к определенным ионам во всем интервале изменения концентраций. Минералы с более закрытой кристаллической структурой обычно характеризуются сменой избирательности на обратную после достижения определенного состава или же вообще без разрушения кристаллической структуры могут обменять только некоторое количество ионов в данной кристаллохимической позиции, значительно меньшее, чем максимальная обменная емкость.

Из приводимых выше экспериментальных данных очевидно, что значительное влияние на характер ионообменных равновесий может оказывать анионный состав растворов. Особенно сильное влияние на характер ионообменного распределения компонентов между сосуществующими кристаллическими и жидкими фазами оказывает комплексообразование в растворе, когда эффективные концентрации ионов, участвующих в обменных реакциях, резко изменяются за счет образования комплексов различной устойчивости. Имеющиеся данные об анионном составе минералообразующих растворов заставляют отводить важное значение явлениям комплексообразования в природных процессах, в том числе и при ионообменных реакциях минералообразования.

КИНЕТИКА ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МИНЕРАЛОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Для понимания роли ионообменных реакций в процессах минералообразования важное значение приобретают данные об абсолютных скоростях ионообменных реакций при температурах и давлениях, приближающихся к условиям протекания природных процессов, полученные в лабораторных опытах. Кинетике ионообменных реакций с участием минералов переменного состава до сих пор не уделялось достаточного внимания, хотя на важность этой проблемы указывал целый ряд исследователей (Файф и др., 1962; Лейси, 1967). Поэтому экспериментальному изучению кинетики ионообменных реакций наряду с изучением ионообменных равновесий в нашей работе было уделено большое внимание. Первоначально не ставились задачи оценки кинетических параметров ионообменных реакций, а проводилось снятие кинетических кривых, позволяющих определять время, необходимое для достижения равновесия. Эти данные представляют определенный интерес для характеристики скоростей ионообменных реакций, однако обычно бывают недостаточными для оценки такой важной величины, как энергия активации, так как относятся к одной, как правило, минимальной температуре. Для ряда ионообменных реакций было проведено систематическое изучение кинетики обмена, позволяющее оценить энергии активации и коэффициенты диффузии. Кроме того, были проведены эксперименты по изучению ионообменных реакций в динамических условиях.

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов экспериментального изучения скоростей ионообменных реакций с участием минералов переменного состава, коротко остановимся на некоторых вопросах неравновесной термодинамики, кинетики и механизма ионообменных реакций, так как это необходимо для правильного понимания и интерпретации эмпирических данных.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Целый ряд вопросов, связанных с кинетикой ионообменных реакций, удобно рассмотреть с позиций неравновесной термодинамики (Де Гроут и Мазур, 1964; Жариков, 1965; Дмитриев и др., 1965; Челищев, 1965).

В частности, такой подход позволяет охарактеризовать особенности процесса приближения к равновесию. На основании принципа Кюри (Пригожин, 1964) выражение производства энтропии сложного процесса, каковым является ионный обмен, естественно разобьется на три положительных члена различной тензорной размерности, перекрестные эффекты между которыми будут отсутствовать. Это позволяет ограничиться рассмотрением скалярных процессов обменных реакций и явлений объемной (химической) вязкости (Хаазе, 1967), на затрагивая векторных процессов. Тогда уравнение производства энтропии запишется в виде

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} I_i A - I_v \operatorname{div} u, \quad (1.)$$

где I_i - скорость обменной реакции; I_v - скорость изменения объемной (химической) вязкости; u - массовая скорость; A - химическое сродство; T - абсолютная температура; t - время.

Локальное феноменологическое уравнение обменной реакции запишется в виде

$$I_i = cA - \lambda \operatorname{div} u, \quad (2)$$

где c и λ - феноменологические коэффициенты Онзагера. Для несжимаемых систем ($\operatorname{div} u = 0$) получим

$$I_i = cA. \quad (3)$$

При малых значениях A для состояний, близких к равновесию, будет наблюдаться линейная зависимость между скоростью реакции и ее химическим сродством. Тогда коэффициент c , отнесенный к единице объема, примет физический смысл константы скорости обменной реакции.

Из условия $K \frac{c_1}{c_2}$, где K - константа равновесия обменной реакции, c_1 и c_2 - константы скорости прямой и обратной реакции, можем записать

$$\left| \frac{\partial \ln c_1}{\partial T} \right|_p = \frac{\epsilon_1^*}{RT^2} \quad \text{и} \quad \left| \frac{\partial \ln c_2}{\partial T} \right|_T = \frac{\epsilon_2^*}{RT^2}, \quad (4)$$

где ϵ_1^* и ϵ_2^* - энергии активации прямой и обратной реакций.

В результате интегрирования (4) получаем

$$\ln c = -\frac{\epsilon^*}{RT} + B. \quad (5)$$

Это уравнение указывает на прямую зависимость между $\ln c$ и обратной температурой при постоянном значении энергии активации. Дей-

ствительно, как показывают экспериментальные данные, графики зависимости $\ln c - \frac{1}{T}$ обычно являются прямыми линиями.

Так как энергия активации прямой реакции является разностью между энергиями активированного и исходного состояния ($\epsilon_1^* = \epsilon_{\text{акт.}} - \epsilon_{\text{исх.}}$), а энергия активации обратной реакции — разностью между энергиями активированного и конечного состояний ($\epsilon_2^* = \epsilon_{\text{акт.}} - \epsilon_{\text{кон.}}$), то с уче-

том $K = \frac{c_1}{c_2} \Delta H^0 = \epsilon_{\text{кон.}} - \epsilon_{\text{исх.}}$, и, следовательно, константа и состояние равновесия не зависят от энергии активации.

Скорость обменной реакции может быть выражена следующим образом:

$$V = \frac{d\xi}{dt}, \quad (6)$$

где ξ — степень прохождения реакции.

В случае состояния, близкого к равновесному, обменную реакцию можно рассматривать как процесс релаксации, при котором переменная по экспоненциальному закону приближается к своему равновесному значению $\bar{\xi}$;

$$\xi - \bar{\xi} = A e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (7)$$

где t — время релаксации.

Если записать линейное феноменологическое уравнение скорости реакции (3) в виде

$$\frac{d\xi}{dt} = cA, \quad (8)$$

то, разложив в ряд химическое сродство A при изобароизотермических условиях вблизи точки равновесия ($A=0$, $\xi = \bar{\xi}$) и ограничившись первым членом ряда, получим

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\text{ТР}} (\xi - \bar{\xi}). \quad (9)$$

Откуда имеем

$$\frac{d\xi}{dt} = c \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\text{ТР}} (\xi - \bar{\xi}). \quad (10)$$

Проинтегрировав это уравнение при условиях

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right)_{\text{ТР}} < 0, c > 0 \text{ и введя обозначение}$$

$$\tau_{\text{ТР}} = -\frac{1}{c} \left(\frac{\partial \xi}{\partial A} \right)_{\text{ТР}},$$

получаем

$$\xi - \bar{\xi} = \text{Ve}^{-\frac{t}{\tau_{TP}}}. \quad (11)$$

Таким образом, степень прохождения обменной реакции приближается к своему равновесному значению по экспоненциальному закону и достигнет равновесия за время τ , имеющее значение, аналогичное значению времени релаксации в уравнении (7). Применительно к ионообменным реакциям в бинарных двухфазных системах это уравнение может быть применено в виде

$$N_t - N_\infty = e^{-ct}, \quad (12)$$

где N_t и N_∞ — мольная доля одного из обменных компонентов в момент времени t и при достижении равновесия. Линейная зависимость между логарифмом степени прохождения реакции и временем, устанавливаемым уравнением (12), обычно подтверждается экспериментально, как это будет показано ниже.

Возвращаясь к уравнению (2), можно предполагать, что объемная (химическая) вязкость характеризует замедление установления равновесия за счет внутренних превращений (термическая, объемная релаксация и т.д.). Поэтому присутствие в уравнении обменной реакции отрицательного члена, соответствующего объемной вязкости, является феноменологической формой учета молекулярных процессов, лимитирующих скорость приближения к равновесию (Хаазе, 1967). Для ионообменных реакций таким молекулярным механизмом будет механизм обмена мест при диффузии противоионов внутри кристаллической фазы. Для минеральных ионитов именно этот процесс, как правило, и является лимитирующим скорость реакции.

Простейшей моделью, описывающей диффузию противоионов в минерале, является случай, когда подвижность обменных ионов одинакова ($D_A = D_B = D$) и справедлив первый закон Фика

$$I_A = D \frac{\partial C_A}{\partial x}, \quad (13)$$

где C_A — концентрация компонента А; D — коэффициент диффузии.

Однако в случае различной подвижности противоионов необходимо использовать модель Нернста-Планка, учитывающую влияние градиента электрического потенциала (Barrer, 1958; Barrer a. oth., 1963). При этом электронейтральность сохраняется за счет уменьшения потока быстрых противоионов и замедления потока медленных противоионов в электрическом поле.

$$Z_A I_A + Z_B I_B = 0, \quad (14)$$

где Z_A и Z_B — число зарядов ионов А и В соответственно. С учетом

электрического переноса уравнение потоков компонентов в направлении x запишем в виде

$$I_A = D_A \left[\frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{C_A Z_A F}{RT} \frac{\partial Q}{\partial x} \right],$$

$$I_B = D_B \left[\frac{\partial C_B}{\partial x} + \frac{C_B Z_B F}{RT} \frac{\partial Q}{\partial x} \right],$$
(15)

где Q - потенциал электрического поля в минерале; F - постоянная Фарадея.

Решая совместно уравнения (14) и (15), получаем новое уравнение для потоков компонентов А и В в минерале

$$I_A = -D_{A-B} \frac{\partial C_A}{\partial x}; \quad I_B = -D_{A-B} \frac{\partial C_B}{\partial x},$$
(16)

где

$$D_{A-B} = \frac{D_A D_B (C_A Z_A^2 + C_B Z_B^2)}{D_A C_A Z_A^2 + D_B C_B Z_B^2}.$$
(17)

D_{A-B} - коэффициент взаимодиффузии обменивающихся ионов.

Развиваемая теория не учитывает зависимости коэффициента взаимодиффузии при ионном обмене от концентрации обменивающихся ионов. Зависимость эта сложная и в значительной степени определяется кристаллической структурой ионообменного минерала. При уменьшении концентрации одного из ионов коэффициент взаимодиффузии приближается к коэффициенту диффузии индивидуального микрокомпонента. Действие электрического потенциала сказывается в том, что микрокомпоненты перемещаются в меньшем количестве, чем макрокомпоненты. Очевидно, что опытным путем может быть определен только эффективный коэффициент диффузии, характеризующий суммарный эффект ионообменной реакции.

Для сферических частиц ионита радиусом r при обмене ионов одинакового заряда зависимость между степенью обмена $\left(\frac{N_t}{N_\infty} \right)$ и эффективным коэффициентом диффузии может быть выражена в виде (Barrer, 1962; Barrer a. oth., 1963)

$$\frac{N_t}{N_\infty} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$
(18)

Возможны и другие приближенные уравнения кинетики ионообменных реакций, где лимитирующей стадией является диффузия в твердой фазе (Голубев, Гарибянц, 1968).

Температурная зависимость эффективного коэффициента ионообменной диффузии, так же как и коэффициента диффузии каждого из ионов, определяется известным уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{RT}\right). \quad (19)$$

Таким образом, энергия активации обменных реакций представляет собой энергию активации диффузии противоионов в кристаллической фазе, участвующей в обмене.

ИОННЫЙ ОБМЕН В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Коротко остановимся на некоторых общих вопросах теории ионообменных реакций в динамических условиях (Классон, 1950; Рачинский, 1959). Рассмотрим случай простого вытеснения компонента А из твердой фазы ионообменной колонки компонентом В раствора. Распределение компонента В между раствором (x) и кристаллической фазой (y) будет определяться характером зависимости $y = f(x)$, а также режимом работы колонки и в общем случае будет изменяться с течением времени. При этом процесс ионообменного взаимодействия в динамических условиях (без учета явлений вязкости) будет описываться простым уравнением баланса вещества

$$\frac{\partial x}{\partial t} + u \frac{\partial x}{\partial l} + \frac{\partial y}{\partial t} = 0 \text{ или } \frac{\partial x}{\partial t} [1 + f'(x)] + u \frac{\partial x}{\partial l} = 0, \quad (20)$$

где t - время; l - расстояние от начала колонки; u - скорость движения раствора. Откуда с учетом $\left(\frac{\partial l}{\partial t}\right)_x = -\left(\frac{dx}{dt}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial l}\right)$ получаем сле-

дующее выражение для скорости движения точки фронта, в которой наблюдается определенная концентрация:

$$V_x = \frac{u}{1 + f'(x)}, \quad (21)$$

В общем случае, когда процесс обмена в динамических условиях является неравновесным, необходимо привлекать уравнение кинетики ионообменной реакции. Если ограничиться частным случаем мгновенного установления равновесия между кристаллической фазой, слагающей колонку, и движущимся раствором, то в соответствии с законом действующих масс зависимость $y = f(x)$ выразится в следующем виде:

$$y = \frac{K_{A/B} \cdot x}{1 + (K_{A/B} - 1)x}. \quad (22)$$

Откуда

$$y = \frac{1}{K_{A/B}} \left[\frac{1}{1 + (K_{A/B} - 1)} \right]^2. \quad (23)$$

Из уравнений (22) и (23) следует, что кривые распределения компонента В в растворе по длине колонки $x=f(l)$ для данного момента времени (изохроны) в зависимости от характера сродства обменивающихся ионов в кристаллической фазе будут по-разному эволюционировать во времени. Если $K_{A/B} < 1$, производная $f'(x)$ будет возрастать с ростом концентрации компонента В в растворе и, следовательно, скорость перемещения точек фронта V_x будет уменьшаться с ростом концентрации (точки фронта, соответствующие меньшим концентрациям, будут перемещаться быстрее), а фронт при своем продвижении по колонке будет расширяться со временем. При $K_{A/B} > 1$ скорость перемещения точек фронта, наоборот, будет увеличиваться с ростом концентрации, и в результате вытеснения фронт будет стремиться к стационарному состоянию. При этом процесс разобьется на стадию формирования стационарного фронта и стадию его параллельного переноса вдоль колонки (Рачинский, 1959). При $K_{A/B} = 1$ скорость $V_x = \text{const}$ и, следовательно, вид фронта не будет изменяться во времени.

Из уравнений (23) и (25) также следует, что в общем случае фронт обмена будет тем же, чем $K_{A/B}$ больше отличается от 1. Растягивание фронта со временем при $K_{A/B} < 1$ и сжатие его при $K_{A/B} > 1$ будет тем больше, чем больше $K_{A/B}$ в соответствующую сторону отличается от 1. Те же закономерности сохраняются и для реальных случаев, когда скорость фильтрации растворов не достаточно мала для того, чтобы в каждой из точек могло установиться равновесие. Действительно, характер зависимости скоростей перемещения точек фронта от знака $K'_{A/B} - 1$ (где $K'_{A/B}$ — одно из значений константы обмена, отличное от равновесного) качественно сохранится таким же и в неравновесных условиях. Так как обычно $K'_{A/B} < K_{A/B}$ (Челишев, 1968), то очевидно, что отклонение динамики обмена от равновесных условий будет способствовать растягиванию фронта как для случая $K_{A/B} < 1$, так и для случая $K_{A/B} > 1$. Поэтому отклонение от равновесия будет способствовать растяжению фронта обмена при $K_{A/B} < 1$ и препятствовать его сжатию при $K_{A/B} > 1$.

В случае, когда раствор содержит несколько конкурирующих ионов, во фронтальной зоне происходит относительное разделение за счет различных скоростей перемещения их вдоль колонки, обусловленных разной степенью сродства ионов к кристаллической фазе. При этом очевидно, что скорости перемещения точек фронта будут больше для ионов с меньшим сродством. Тогда при условии, что сродство конкурирующих ионов к кристаллической фазе возрастает в следующем порядке: $A < B < \dots < I$, скорости движения точек фронта для конкурирующих ионов запишутся в виде

$$V_A = \frac{u}{1 + f'(x_A)}, V_B = \frac{u}{1 + f'(x_B)}, \dots, V_y = \frac{u}{1 + f'(x_y)}, \quad (24)$$

где $V_A > V_B > \dots > V_y$.

При этом будет наблюдаться относительное обогащение вытекающего из колонки раствора ионами, скорости перемещения точек фронта которых больше, за счет ионов, скорости перемещения точек фронта которых меньше. В соответствии с законом действующих масс обогащение раствора каждым из конкурирующих ионов может быть выражено в следующем виде:

$$\bar{x}_A = \frac{(K_{A/I} - 1) x_A}{x_A + K_{A/B} x_B + \dots + K_{A/I} x_y}, \quad (25)$$

$$\bar{x}_B = \frac{(K_{B/I} - 1) x_B}{x_B + K_{B/A} x_A + \dots + K_{B/y} x_y} \quad \text{и т.д.}$$

Очевидно, что раствор будет обогащаться всеми компонентами, кроме того, сродство которого к кристаллической фазе наибольшее, а скорость перемещения точек фронта которого наименьшая. Чем ближе сродство конкурирующих ионов, тем меньше относительное обогащение и тем более растянут фронт обмена. Эволюция кривых распределения конкурирующих ионов в вытекающем растворе с течением времени подчиняется тем же закономерностям, что и фронт вытеснения одного иона другим.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

При изучении кинетики ионообменных реакций с участием минералов переменного состава нами использовался главным образом метод снятия кинетических кривых в статических условиях. Кинетические опыты проводились в тех же условиях, что и опыты по изучению ионообменных равновесий, так как значительная часть этих исследований была проведена специально для оценки времени достижения равновесия в исследовавшихся системах. Как правило, эти опыты проводились при минимальной из требуемых температур.

С целью изучения кинетических параметров ионообменных реакций были проведены специальные опыты по снятию кинетических кривых при различных температурах, позволяющие не только оценить время установления равновесия, но и в соответствии с изложенной выше теорией оценить такие важные величины как коэффициенты диффузии и энергии активации ионообменных реакций.

В общем случае кинетические кривые могут строиться по данным об изменении концентрации любого из компонентов, участвующих в реакции, в минерале или в растворе в зависимости от времени при заданных внешних условиях. Однако для оценки кинетических параметров ионообменных реакций нами, как правило, использовались данные об изменении со временем составов исследуемых минералов, так как ли-

митирующей стадией ионного обмена является диффузия обменных ионов в минерале переменного состава, участвующем в реакции. Строгая интерпретация экспериментальных данных затрудняется тем, что скорости ионообменных реакций могут зависеть от степени обмена, поэтому рассмотренными выше методами могут быть оценены только средние эффективные коэффициенты диффузии, лимитирующие скорость ионообменных реакций.

Оценка кинетических параметров ионообменных реакций динамическими методами при наших исследованиях не производилась. Опыты в динамических условиях ставили своей целью изучение пространственного разделения компонентов при фильтрации через колонки, сложенные ионообменными минералами. При этом экспериментальные данные получаются в виде изоляций концентраций обменных ионов в вытекающем растворе. В простейшем случае, когда в колонку вводится раствор, содержащий только один противоион, происходит простое вытеснение иона, содержащегося в исходном материале, ионом, вводимым вместе с раствором. Обмен ионов происходит только в некоторой части колонки. Ширина фронта обмена определяется ионообменными свойствами минерала, слагающего колонку, и параметрами колонки. Изменение концентрации определяется в поступающем из колонки растворе, как функция его объема. Особое внимание было уделено случаю, когда через колонку фильтруется раствор нескольких ионов, участвующих в обменной реакции. При этом процесс обмена сопровождается фронтальным разделением компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Изучению кинетики процессов минералообразования, в том числе и ионообменных реакций с участием минералов переменного состава, до сих пор не уделялось достаточного внимания. Наиболее подробно изучена кинетика ионообменных реакций с участием цеолитов и некоторых других неорганических материалов, используемых в качестве ионитов (Амфлетт, 1966). В цеолитах, как и в большинстве других неорганических ионитах, лимитирующей стадией, определяющей скорость ионообменных реакций, является диффузия ионов в твердой фазе. По данным Баррера (Barter, 1958), коэффициенты диффузии для ряда цеолитов меняются в пределах от 10^{-16} до 10^{-12} см²/сек, а энергии активации диффузии составляют 10–30 ккал/моль, что значительно отличается от кинетических параметров ионного обмена для органических ионитов (табл. 21). Таким образом, скорости обменных реакций для цеолитов значительно ниже, чем для органических полимеров. При этом температурная зависимость скоростей реакций у цеолитов в 2–4 раза выше, чем у ионообменных смол. Как будет показано дальше, скорости ионообменных реакций для других минералов переменного состава обычно еще ниже, однако они обычно значительно превосходят скорости реакций синтеза, рекристаллизации или обменного разложения для тех же минералов.

Данные Баррера относятся прежде всего к ионному обмену однозарядных катионов. Значительный интерес представляют результаты изучения кинетики ионообменных реакций щелочноземельных элементов для цеолитов (Dyer, Iettins, Molyneux, 1968). Этими авторами изучена зависимость степени обмена от времени при различных температурах, позволяющая установить, что для щелочноземельных металлов, так же как и для одновалентных катионов при ионообменных реакциях с участием цеолитов, наблюдается линейная зависимость между логарифмом коэффициента диффузии и обратной температурой. Эти данные позволяют оценить кинетические параметры обмена щелочноземельных металлов для цеолита типа А (табл. 22).

Большой интерес представляют данные о подвижности воды в цеолитах (Dyer, Molyneux, 1968). Для определения степени обмена молекул воды использовался сцинтилляционный спектрометрический метод. Это позволило определить коэффициенты диффузии тритиевой воды в анализиме при различных температурах (табл. 23).

В анализиме, так же как и при диффузии катионов в цеолитах, наблюдается линейная зависимость между логарифмом коэффициентов диффузии воды и обратной температурой. Эти данные позволяют оценить энергию активации диффузии воды в цеолитах. Интересны сопоставления данных о диффузии воды в анализиме с данными для других цеолитов (табл. 24). Таким образом, чем больше диаметр свободных полостей и каналов в цеолитах, тем большее значение имеют коэффициенты диффузии воды и тем меньше температурная зависимость скорости диффузии (меньше энергия активации). При этом характерно, что для цеолитов с наиболее открытой структурой коэффициент диффузии воды в кристаллической решетке приближаются к коэффициентам самодиффузии жидкой воды.

На кинетику дегидратации определенное влияние оказывает катионная форма цеолитов. В этом отношении значительный интерес представляют данные по дегидротации различных катионных форм клиноптилолита (табл. 25). Возрастание энергии активации дегидратации с уменьшением размера катионов хорошо согласуется с данными по энтальпиям гидратации этих катионов в водных растворах и еще раз подтверждает представления о взаимодействии воды с обменными катионами во внутрикристаллическом пространстве цеолитов.

Кинетика обменных реакций с участием слюд и глинистых минералов изучена слабо. Значительный интерес представляют предварительные результаты кислотного декатионирования цезийсодержащего биотита. При воздействии на биотит достаточно концентрированной серной кислоты происходит одновременное извлечение межслоевых катионов, катионов октаэдров и тетраэдрического алюминия. Сохраняется только кремнекислородный слоистый остов, на рентгеновской дифрактограмме которого обнаруживаются основные линии исходного биотита. При достаточно длительном воздействии кислоты, особенно при нагревании, слоистый остов биотита может быть полностью разрушен. В межслоевом пространстве декатионированного слоистого остова биотита присутствуют молекулы воды, по своим свойствам приближающейся к цеолитной. При

Кинетические параметры ионообменных реакций с участием цеолитов и органических ионообменников

Ионообменник	Система	Температура °C	$D_2 \times 10^{14}$, см ² /сек	E, ккал/моль
Канкринит	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$	95	5,66	13,3
		25	0,05	—
Анальцим	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Tl}^+$	110	45,2	14,9
		75	6,3	—
Ультрамарин	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ag}^+$	95	22,2	22,4
		60	0,89	—
	$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Na}^+$	75	1,25	21,9
		45	0,047	—
	$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Li}^+$	75	45,5	27,0
		45	10,0	—
Органический катионит с феносульфо-группами	$\text{Ag}^+ \rightarrow \text{K}^+$	75	0,057	—
	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_4^+$	25	$5 \cdot 10^5$	5,1
	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	25	$2,4 \cdot 10^6$	—

Таблица 22

Кинетические параметры ионного обмена щелочноземельных металлов для цеолита типа А

Подвижный ион	$D_2 \times 10^{14}$, см ² /сек	E, ккал/моль
Ca^{2+}	$4,75 \cdot 10^{-4}$	$16,1 \pm 0,2$
Sr^{2+}	$7,40 \cdot 10^{-4}$	$19,6 \pm 0,2$
Ba^{2+}	$1,59 \cdot 10^{-1}$	$23,7 \pm 0,2$

Таблица 23

Коэффициенты диффузии (D, см²/сек) тритиевой воды из анальцима в окружающую среду: воду (1) и 0,2 М раствор NaCl(2)

Температура °C	1	2
65	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$8,0 \cdot 10^{-13}$
65	$6,8 \cdot 10^{-13}$	$6,8 \cdot 10^{-13}$
85	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
105	$6,7 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$

Таблица 24

Кинетические параметры диффузии воды в цеолитах

Минерал	Диаметр каналов \AA	E, ккал/моль	D, $\text{см}^2/\text{сек}$	T, °C	D_0 $\text{см}^2/\text{сек}$
Анальшим	2,6	17,0±0,3	1,97 10 ⁻¹³ 1,46 10 ⁻¹²	46 75	1,52 10 ⁻¹
Натролит	2,6-3,9	15,0	-	-	-
Гейландит	3,9-4,5	11,0±0,3	2,07 10 ⁻⁸	45	7,6 10 ⁻¹
Шабазит	3,7-4,2	8,7±0,3	1,26 10 ⁻⁷	45	1,2 10 ⁻¹
Гмелинит	3,4-4,1; 6,9	8,1±0,3	5,80 10 ⁻⁸	45	-
Фажазит	7,4	6,9	2,11 10 ⁻⁵	40	-
Цеолит типа X	8,9	6,8	2,41 10 ⁻⁵	40	-
Цеолит типа Y	8,9	5,6	-	40	-
Лед	-	13,5±1,1	1,0 10 ⁻¹⁰	-2	-
Жидкая вода	-	4,6	3,87 10 ⁻⁵ 3,40 10 ⁻⁵	45 40	- -

Таблица 25

Энергия активации дегидратации различных катионов
форм клиноптилолипа

Катионная форма	Радиус катиона, \AA	Энтальпия гидратации, ккал/моль	Энергия актива- ции дегидратации, ккал/моль
Li	0,60	229,414	6,4
Na	0,95	203,294	5,6
K	1,33	183,110	4,7
Rb	1,48	177,197	4,2
Cs	1,69	169,281	3,8

более мягких условиях декатионирования наблюдается некоторая инконгруэнтность растворения биотита, выраженная в том, что по своей подвижности намечаются три группы катионов. Наиболее легко переходят в раствор межслоевые катионы (Cs, Rb, K), несколько менее подвижны катионы октаэдров (Fe, Mg, H), еще медленней переходит в раствор тетраэдрический алюминий.

Имеются интересные данные по обменному вытеснению катионов из вермикулита (Ганнибал, Афанасьева, 1969) под действием хлоридных растворов калия и натрия. Для ускорения процесса применялся 3%-ный раствор перекиси водорода. Наибольшая скорость обмена зафиксирована

при использовании 0,5 н. раствора хлористого натрия, содержащего перекись водорода. Путем ионного обмена с растворами хлористого калия Mg-форма вермикулита была переведена в K-слюду. Оказалось, что 140 час достаточно для установления ионообменного равновесия. При использовании растворов хлористого натрия скорость обмена значительно увеличивается и для достижения равновесия в тех же условиях достаточно всего 3 суток. При этом было установлено, что скорость обмена практически не зависит от концентрации исходных растворов, в то время как уменьшение размера частиц вермикулита значительно ускоряет процесс обмена.

Особый интерес представляет изучение кинетики ионообменных реакций с участием полевых шпатов. Некоторые данные в этом направлении были получены Орвиллем при изучении ионообменных равновесий санидина в надкритических условиях (Orville, 1960). Однако для количественной оценки кинетических параметров ионообменных реакций эти данные недостаточны. Важное геохимическое значение имеет также изучение реакции обменного разложения микроклина с образованием альбита. Эти вопросы также до сих пор систематически не изучались, нам известны только качественные опыты В.С.Балицкого (Балицкий, Комова, 1972). Поэтому были проведены специальные исследования кинетики ионного обмена для санидина и кинетики обменного разложения микроклина.

Оценка кинетических параметров реакции альбитизации микроклина может иметь важное значение для понимания механизма протекания этой реакции в природных условиях. Экспериментальные исследования по снятию кинетических кривых проводились с мономинеральной фракцией природного микроклина (рентгеновская триклинность 0,97) с размером зерен 25–50 мк. Содержание натрия в исходном микроклине составляло около 2 мольн.%. Навески микроклина (150 мг) и 1M растворы хлористого натрия (2 мл) помещались в завариваемые никелевые ампулы. Опыты проводились при температурах 400, 500 и 600°C и давлении 1000 кг/см². Продолжительность опытов составляла 6, 12, 24, 48, 72 и 96 час. После опытов твердые и жидкие фазы анализировались на натрий и калий методом фотометрии пламени. Кроме того, твердые фазы подверглись оптическому и рентгенографическому изучению. Уже при продолжительности опыта, равной 6 час, и при температуре 400°C были обнаружены новообразования альбита. Малая обменная емкость микроклина по отношению к натрию позволяет считать, что практически весь натрий в твердой фазе связан с процессом альбитизации (Челищев, Наджарян, 1971).

В результате опытов получены кинетические кривые, показывающие, что с возрастанием температуры скорость реакции альбитизации микроклина резко увеличивается (фиг. 43). Эти данные позволяют рассчитать эффективные коэффициенты диффузии обменных катионов для различных температур. Температурная зависимость коэффициентов диффузии дает возможность рассчитать энергию активации альбитизации микроклина, а также предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (табл. 26). Определенная таким методом энергия активации указывает на относительно более слабую зависимость скорости реакции альбитизации от температуры, чем для реакции с участием кислородных радикалов.

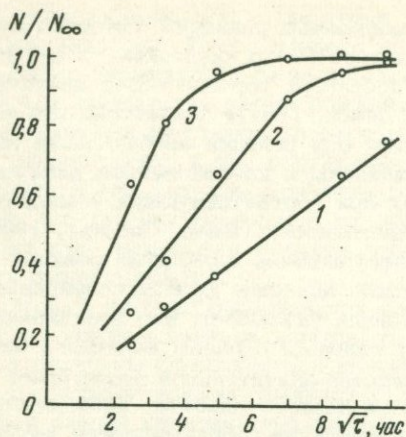
Действительно, для большинства ионообменных реакций с участием алюмосиликатов энергия активации составляет 10–30 ккал/моль, а для реакций рекристаллизации и синтеза она достигает гораздо более значительных величин (Файф, Ферхуген, 1962; Лейси, 1967). Характерно при этом, что эффективные коэффициенты диффузии для реакции альбитизации микроклина оказались близки по своим значениям к коэффициентам диффузии щелочных металлов в полевых шпатах при соответствующих температурах, определенным методом электропроводности (Виар, Саботье, 1969). Это подтверждает представление о диффузионном механизме реакции альбитизации микроклина. Весьма низкое значение предэкспоненциального множителя для реакции альбитизации указывает, что реакционная способность микроклина определяется главным образом величиной энергии активации. Это может быть объяснено значительной структурной близостью максимального микроклина и низкого альбита, приводящей к тому, что реакция альбитизации микроклина не сопровождается существенной перестройкой полевошпатового каркаса.

Полученные в результате экспериментальных исследований кинетические параметры реакции альбитизации микроклина указывают на сравнительно высокие скорости этой реакции при температурах, характерных для эндогенного минералобразования, сопоставимые со скоростями ионообменных реакций алюмосиликатов. Весьма низкое значение энергии активации реакции альбитизации микроклина позволяет предполагать заметные скорости этого процесса и при температурах ниже 400°С, когда скорости реакций, имеющих более высокие величины энергий активации, резко уменьшаются. Эти представления подтверждаются широким развитием процесса альбитизации микроклина в природных образованиях, весьма различных по условиям своего генезиса.

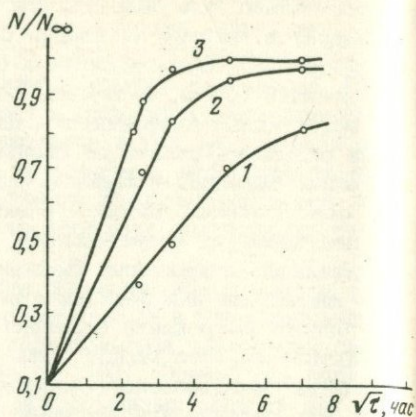
Теми же методами было проведено изучение кинетики реакции ионного обмена калия и натрия с участием санидина в области, достаточно далекой от достижения концентрации насыщения. Нами были проведены опыты при 500 и 600°С. Для построения кинетической кривой при 700°С были использованы качественные данные Орвилля (Orville, 1960). Сопоставление кинетических кривых для 500, 600 и 700°С показывает, что с возрастанием температуры скорость обмена резко возрастает (фиг. 44). Данные по зависимости степени обмена от времени позволяют рассчитать коэффициенты диффузии для каждой из температур (табл. 27).

Данные по температурной зависимости коэффициента диффузии использованы для определения энергии активации (табл. 27). Определенная таким образом энергия активации близка по величине к энергиям активации ионообменных реакций с участием других алюмосиликатов (фельдшпатоидов, цеолитов).

Сравнение кинетических параметров реакций ионного обмена и обменного разложения с участием щелочных полевых шпатов обнаруживает близость скоростей этих реакций при температуре 500°С. Однако различия в энергиях активации будут приводить к значительному относительному ускорению ионообменных реакций при повышении температуры и к значительно более слабому замедлению реакции альбитизации при



Фиг. 43. Кинетические кривые реакции альбитизации микроклина при температурах 400 (1), 500 (2) и 600° С (3). Зависимость степени прохождения реакции от корня квадратного из времени τ



Фиг. 44. Кинетические кривые ионного обмена К-Na для санидина при температурах 500 (1), 600 (2) и 700° С (3). Зависимость степени прохождения реакции от корня квадратного из времени τ

Таблица 26

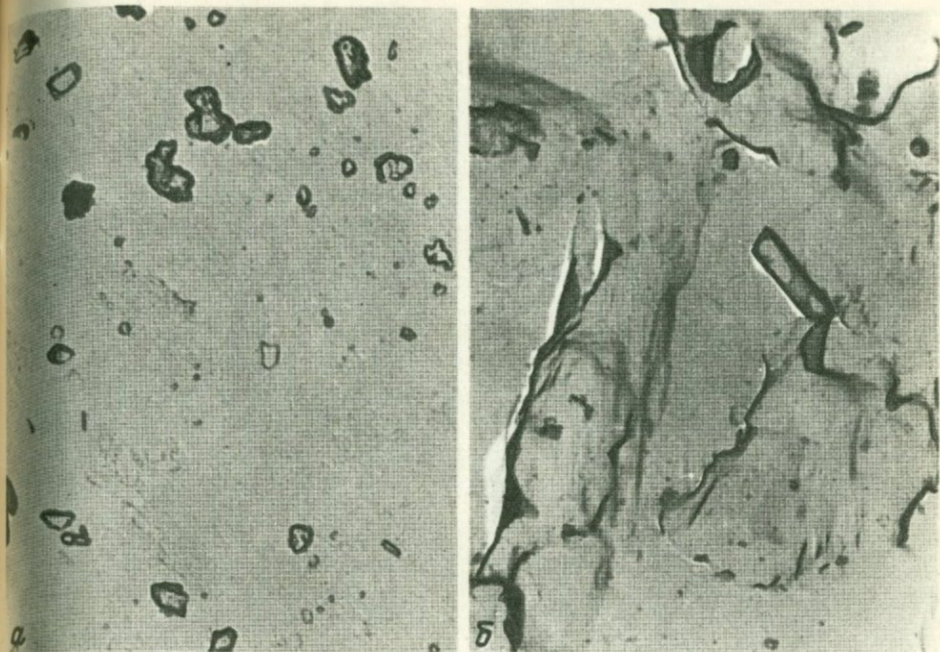
Кинетические параметры реакции альбитизации микроклина

Температура, °С	Е, ккал/моль	Д, см ² /сек	Предэкспонен- циальный мно- житель, (D ₀)
400	13,0	0,91×10 ⁻¹²	1,4×10 ⁻⁸
500		2,46×10 ⁻¹²	
600		8,05×10 ⁻¹²	

Таблица 27

Кинетические параметры реакции ионного обмена натрия и калия для ортоклаза

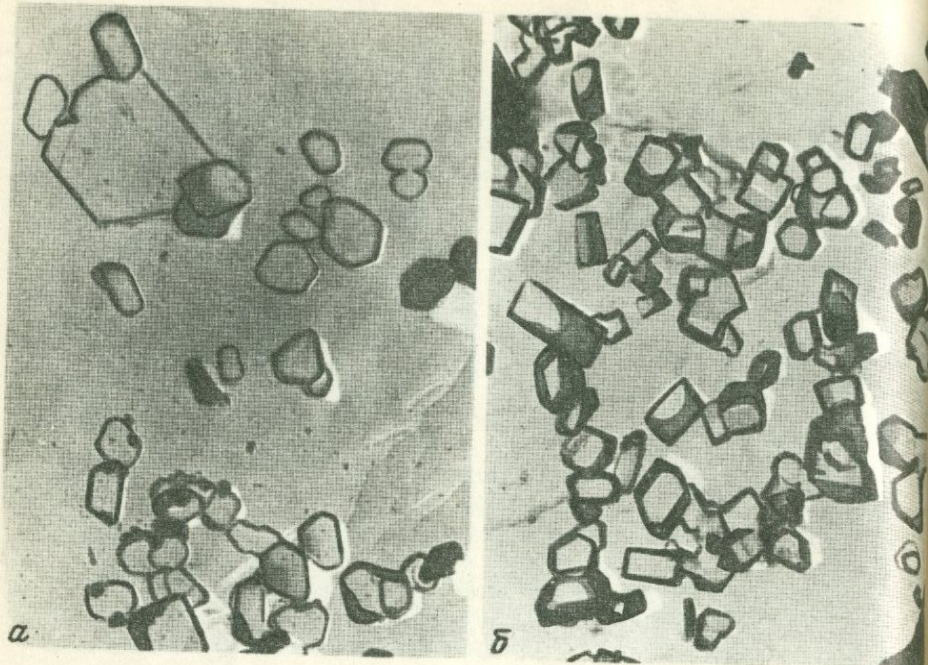
Температура, °С	Е, ккал/моль	Д, см ² /сек	D ₀
500	18,0	6,5×10 ⁻¹²	8,2×10 ⁻⁷
600		2,6×10 ⁻¹¹	
500		7,4×10 ⁻¹¹	



Фиг. 45. Поверхность зерна полевого шпата
 а - до опыта (исходный образец), б - после ионообменной реакции,
 угольная реплика, увел. 15000

понижении температуры. Учитывая также значительное уменьшение обменной емкости щелочных полевых шпатов с понижением температуры, можно предполагать, что при температурах ниже 500°C преобладающее значение в процессах минералообразования имеют реакции взаимного замещения полевых шпатов (альбитизация микроклина, микроклинизация альбита), а при более высоких температурах важную роль приобретают ионообменные реакции с участием щелочных полевых шпатов.

Значительный интерес представляют результаты изучения продуктов ионообменных реакций и обменного разложения с участием щелочных полевых шпатов под электронным микроскопом. Сопоставление угольных реплик с поверхностей исходного образца полевого шпата и продуктов взаимодействия полевого шпата с хлоридными растворами щелочных металлов в надкритических условиях показывает, что в процессе ионообменных реакций не происходит значительных изменений поверхности зерен, в то время как реакции обменного разложения сопровождаются частичной или полной рекристаллизацией. Ниже будут приведены только отдельные микрофотографии иллюстративного характера. При этом необходимо учитывать, что общие закономерности, о которых будет говориться ниже, основаны на рассмотрении более 150 микрофотографий продуктов



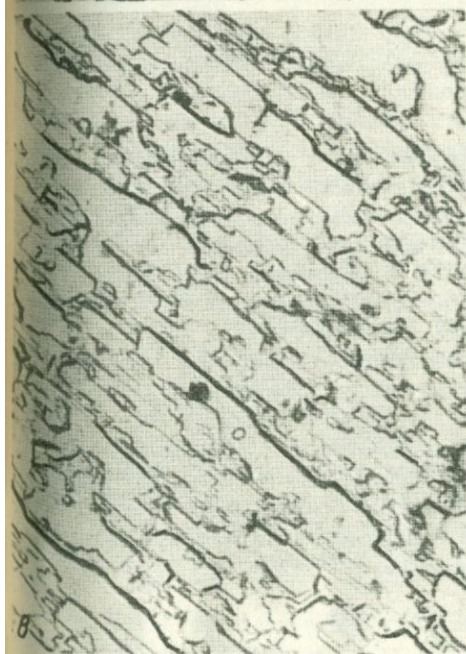
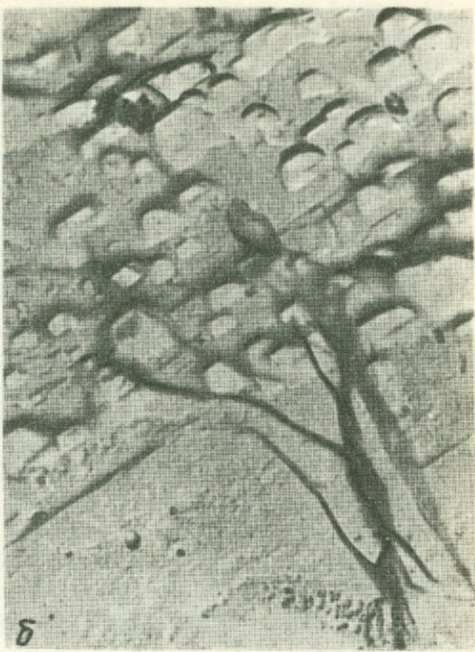
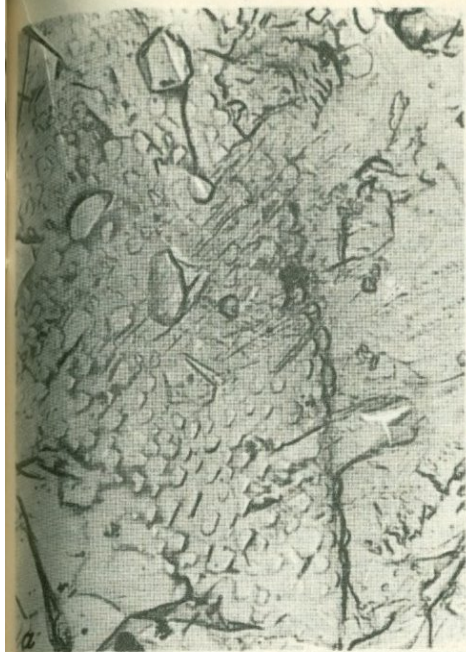
Фиг. 46. Синтезированные кристаллы

а - микрокристаллы альбита на поверхности зерна микроклина, угольная реплика, увел. 15 000; б - кристаллы калиевого полевого шпата на поверхности зерна альбита, угольная реплика, увел. 7500

реакций, проведенной с целью изучения кинетики ионного обмена и обменного разложения полевых шпатов.

Микрофотографии с угольных реплик исходного образца полевого шпата до опыта (фиг. 54а) и продукта ионообменной реакции (фиг. 45б) не обнаруживают значительных различий. Значительно более сложная картина наблюдается при реакциях обменного разложения. При этом структурные особенности поверхностей зерен в значительной мере определяются направлением реакций в зависимости от того, с какой стороны будет осуществляться приближением к равновесию.

В случае, когда исходный минерал представлен чистым К-полевым шпатом или альбитом, а раствор содержит только натрий или только калий, после достижения концентрации насыщения будет наблюдаться образование мелких кристаллов новой фазы на поверхности зерен исходного минерала. При альбитизации К-полевого шпата на поверхности его зерен будут возникать мелкие кристаллы альбита (фиг. 46а), размеры которых будут заметно увеличиваться с увеличением времени гидротермального отжига. При микроклинизации альбита будет наблюдаться сходная картина (фиг. 46б): Такой характер новооб-



Фиг. 47. Поверхности зерен в двухфазной области
а - калиевый полевой шпат + альбит, угольная реплика, увел. 7 500;
б - то же, увел. 15 000; в - калиевый полевой шпат + альбит, распад
твёрдого раствора, угольная реплика, увел. 6 600; г - то же, увел.
15 000

разований наблюдается на начальных стадиях реакций. С приближением к равновесию и особенно в равновесных условиях характер поверхностей зерен твердой фазы в двухфазной области значительно изменяется и имеет вид тесных прорастаний сосуществующих минералов (фиг. 47а, б).

Гидротермальный отжиг гомогенного полевого шпата в присутствии жидкости, приближающейся по составу к невариантной, приводит к распаду твердого раствора с образованием типичных микропертитовых прорастаний сосуществующих полевых шпатов (фиг. 47в, г). Таким образом, в отличие от реакций альбитизации или микроклинизации, имеющих место при значительном отклонении состава жидкой фазы от равновесного значения и проявляющихся в образовании собственных кристаллов новой фазы на поверхности зерен исходного минерала, образование пертитовых прорастаний связано с распадом гомогенного полевого шпата, не сопровождающимся заметными изменениями в полевошпатовом каркасе. Поэтому можно предполагать, что в условиях, близких к равновесию между жидкой и твердой фазой реакции обменного разложения щелочных полевых шпатов, так же как и ионообменные реакции, будут лимитироваться скоростью диффузии противоионов щелочных металлов в полевошпатовом каркасе. Этим может быть объяснена сравнительная близость кинетических параметров ионообменных реакций и реакций обменного разложения, установленная ранее.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Особое значение ионообменные реакции могут иметь для разделения компонентов в динамических условиях. Действительно, при фильтрации растворов электролитов через гранулированные среды (минералы, горные породы) наряду с фильтрационным эффектом, имеющим электрокинетическую природу (Коржинский, 1947; Овчинников и Шур, 1953; Жариков, 1968), может иметь место разделение компонентов, обусловленное ионообменным взаимодействием между раствором и кристаллической фазой. Учитывая наличие ионообменных свойств у большего числа порообразующих и рудных минералов, можно предположить, что ионообменное хроматографическое разделение является важным фактором геохимической дифференциации элементов в природных процессах минералообразования. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть некоторые вопросы ионообменного разделения компонентов в динамических условиях на примере взаимодействия микроклина со смешанными растворами хлоридов щелочных металлов при повышенных температурах и давлениях.

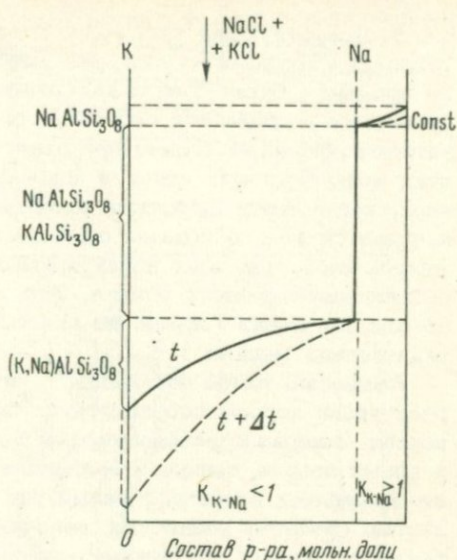
Проведение экспериментов по разделению щелочных металлов на микроклин в проточном реакторе высокого давления (Хитаров, Лебедев, 1962) встречает ряд затруднений при выборе параметров и режима работы колонки, которые связаны с близкой величиной сродства щелочных металлов к микроклину и кинетическими особенностями обмена. В то же время данные о равновесном распределении щелочных

Фиг. 48. Изохрона вытеснения калия натрием из К-полевого шпата, $x = f(l)$

металлов между кристаллами микроклина и хлоридными растворами могут быть непосредственно использованы для анализа основных закономерностей ионообменного разделения щелочных металлов на К-полевоом шпате в динамических условиях (Челишев, 1971а).

В случае простого вытеснения калия каким-нибудь одним конкурирующим щелочным металлом характер фронта взаимодействия для некоторой условной эффективности работы колонки может быть получен непосредственно из соответствующих изотерм обмена графическим путем по методу Мак-Кэба и Тиле (Tremillon, 1965). Для этого могут быть использованы наши данные по распределению редких щелочных металлов и натрия хлоридными растворами при температуре 500°C и давлении 1000 кг/см². Имеющиеся изотермы обмена позволяют графическим путем охарактеризовать вид изохрон вытеснения для любых отношений калия к конкурирующему иону в исходном растворе (фиг. 48).

Сложный вид изохрон вытеснения обусловлен наличием участков, соответствующих постоянным отношениям калия к конкурирующим щелочным металлам в движущихся растворах, поддерживаемым на заданном уровне за счет разложения К-полевого шпата и обращением сродства твердой фазы по отношению к щелочным металлам. На всех изохронах выделяются участки, соответствующие значениям констант обмена, меньшим 1, и участки, соответствующие значениям констант обмена, большим 1. Поэтому во всех рассматриваемых случаях фронт обмена будет сложно эволюционировать во времени. Так, в случае вытеснения калия из К-полевого шпата натрием фронт будет растягиваться за счет области смешанных щелочных полевых шпатов. Двухфазная область: К-полевой шпат + альбит также будет растягиваться, так как большая ее часть соответствует значениям констант обмена, меньшим 1. Наоборот, область альбита с примесью калия будет казаться (фиг. 48). Точно так же для случая вытеснения калия литием будет расширяться часть фронта, соответствующая рассеянию лития в микроклин, а также двухфазная область: микроклин + α - эвкрипит и трехфазной области: микроклин + α - эвкрипит + петалит. Двухфазная область: α - эвкрипит + 2 петалит будет сужаться. При вытеснении калия цезием будет расширяться часть фрон-



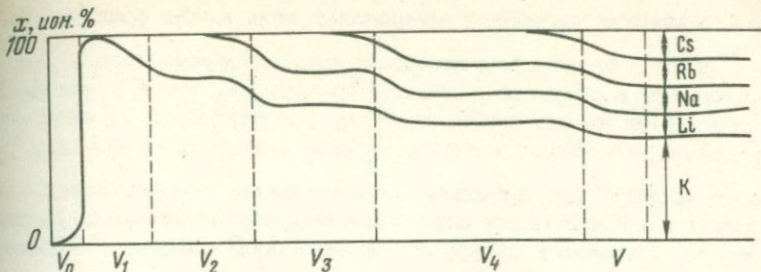
та, соответствующая рассеянию цезия в микроклине и двухфазной области: микроклин + поллудит. Двухфазная область: поллудит + кварц со временем будет сужаться. Следует отметить, что появление на фронте взаимодействия собственных минералов редких щелочей и натрия происходит только при значительных относительных концентрациях конкурирующих ионов в исходных растворах. В остальных случаях, когда взаимодействие исходных растворов с микроклином ограничивается только ионным обменом (не сопровождается разложением микроклина), для всех конкурирующих ионов наблюдается характерное растягивание фронтов обмена. Это объясняется тем, что константы обмена К-полевого шпата по отношению ко всем щелочным металлам значительно меньше 1.

Введенное ранее допущение о мгновенном установлении обменного равновесия хорошо соответствует представлениям о природных процессах минералообразования, при которых скорость фильтрации мала, а время весьма велико. Реализация этих условий при лабораторных исследованиях встречает целый ряд затруднений, связанных с близостью сродства различных щелочных металлов к микроклину, а также с низкими значениями констант обмена, когда состав раствора практически не меняется со временем (Голубев, Гарибянц, 1968).

Действительно, предварительными опытами по фильтрации смещенных растворов калия, натрия и редких щелочных металлов с концентрациями, соответствующими области ионообменного взаимодействия, через колонку, сложенную К-полевым шпатом, при температуре 500°C , давлении 500 кг/см^2 , скорости потока 1–5 мл/час и отношении длины колонки к ее диаметру, равном 14, было показано, что фронтальный эффект лежит за пределами чувствительности определения щелочных металлов методом фотометрии пламени. Для усиления эффекта разделения необходимо значительно увеличить относительную длину колонки, уменьшить скорость фильтрации и т. д. Поэтому для оценки эффекта разделения щелочных металлов на К-полевым шпате представляется целесообразным использовать экспериментальные данные, полученные в статических условиях.

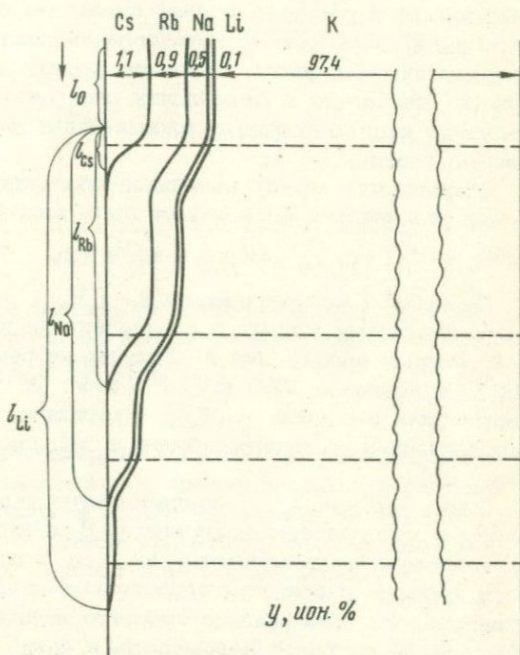
Возможность расчетного определения составов фронтальных фракций вытекающего раствора очевидна из проведенного выше теоретического рассмотрения. Полученные таким образом величины относительного обогащения будут максимальными, соответствующими условию мгновенного установления равновесия между твердой и жидкой фазой. В реальных условиях при учете кинетических факторов и неравновесности процесса обмена эти величины будут ниже, но общие тенденции сохраняются.

Так как параметры работы колонки (скорость движения раствора, масса кристаллической фазы, длина) и особенности кинетики обмена остаются неопределенными, проводимый анализ позволяет оценить лишь величину относительного разделения компонентов за счет ионообменного взаимодействия в динамических условиях. Преимущественно такого подхода является то, что установленные закономерности могут быть распространены на любые случаи фильтрации многокомпонентной смеси через твердую фазу, обладающую ионообменными свойствами, для которой известны величины сродства конкурирующих ионов.



Фиг. 49. Распределение на фронте фильтрации смеси щелочных металлов в вытекающем растворе при фильтрации через колонку, сложенную микроклином, $x = f(V)$

Рис. 50. Распределение щелочных металлов на фронте обмена в колонке, сложенной микроклином, $y = f(l)$, $T = 500^\circ$, $P = 1000 \text{ кг/см}^2$



Сродство щелочных металлов к микроклину возрастает в следующей последовательности: $\text{Li} < \text{Na} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Предположим, что через колонку микроклина фильтруется раствор с отношением калия к сумме конкурирующих ионов 1:1, которые в свою очередь также присутствуют в исходном растворе в равных отношениях. Из экспериментальных данных видно, что такому составу исходного раствора соответствует область ионообменного взаимодействия К-полевого шпата с хлоридными растворами щелочных металлов. Тогда изменение состава раствора, вытекающего из гипотетической колонки, может быть схематически изображено как функция объема (фиг. 49).

На этой схеме V_0 - объем промежутков колонки. Следующая за ним фракция $V_0 - V_1$ будет содержать только ионы калия, так как ионы остальных щелочных металлов будут полностью поглощаться микроклином. Фракция $V_1 - V_2$ будет обогащена литием за счет щелочных

металлов, сродство которых к микроклину больше. Во фракции V_2-V_3 , вместе с литием будет присутствовать также натрий. Причем эти ионы будут находиться в растворе в тех же пропорциях, что и в исходной смеси, но суммарная концентрация их будет увеличиваться за счет отсутствия в растворе рубидия и цезия. Рубидий появится во фракции V_3-V_4 , и для него также будет наблюдаться обогащение за счет цезия, сродство которого к К-полевому шпату наибольшее. Во фракциях раствора вслед за V_4 появится цезий, и при некотором объеме V состав вытекающего раствора станет идентичен составу исходного раствора, что свидетельствует об установлении равновесия между раствором и кристаллической фазой. Близость сродства различных щелочных металлов по отношению к микроклину позволяет считать, что обогащение раствора конкурирующими ионами будет незначительно, а фронт обмена весьма растянут.

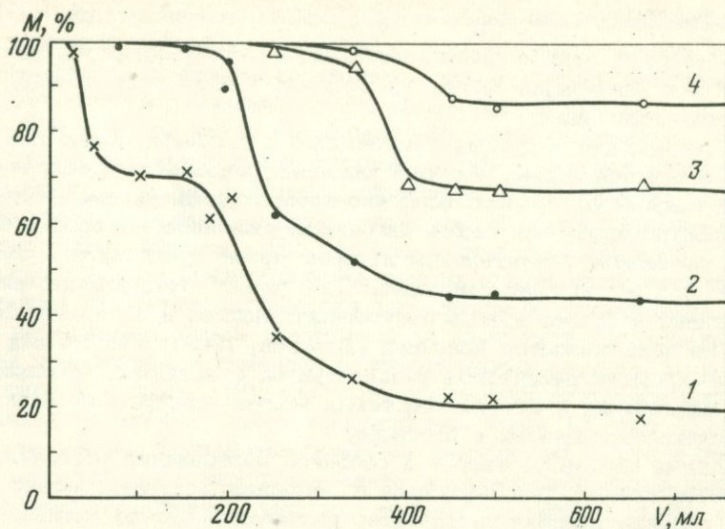
Зависимость между величиной обогащения и содержанием компонентов в кристаллической фазе может быть выражена в следующем виде: $\bar{x}_A = (K_A/l - 1) y_A$, $\bar{x}_B = (K_B/l - 1) y_B$ и т.д.

Поэтому с учетом изоплан $x = f(V)$ (фиг. 49) на основании экспериментальных данных о распределении щелочных металлов между кристаллами микроклина и хлоридными растворами при температуре 500°C и давлении 1000 кг/см^2 (табл. 25) могут быть получены схематические изохроны $y = f(l)$, характеризующие распределение щелочных металлов на фронте обмена в колонке, сложенной микроклином (фиг. 50).

Здесь участку l_0 соответствует равновесие между исходным раствором и кристаллами микроклина. В каждом последующем участке число компонентов уменьшается на 1 за счет полного связывания щелочного металла с большим сродством в предыдущей зоне. Таким образом, очевидно, что чем меньше сродство щелочного металла к микроклину, тем дальше он будет перемещаться вдоль фронта обмена. При этом длина перемещения возрастает в следующей последовательности: $l_{\text{Cs}} < l_{\text{Rb}} < l_{\text{Na}} < l_{\text{Zi}}$; что соответствует ряду убывания сродства щелочных металлов к микроклину.

Интересный в технологическом отношении пример фронтального анализа дает разделение смешанных растворов щелочных металлов при фильтрации через колонку, заполненную клиноптилолитом (фиг. 51). Эти данные указывают на возможность использования клиноптилолита для избирательного извлечения крупных катионов редких щелочных металлов из растворов сложного состава с последующим разделением путем элюирования растворами карбоната аммония.

Значительный интерес представляют результаты изучения хроматографического разделения двухвалентных катионов тяжелых металлов с использованием в качестве ионообменника синтетического касситерита (Donaldson, et al., 1968). Хорошие результаты получены также при



Фиг. 51. Разделение на фронте фильтрации смешанного раствора щелочных металлов при фильтрации через колонку, заполненную клиноптилолитом (ионные %), 1-Na; 2-K; 3-Rb; 4-Cs

разделении на синтетическом касситерите кобальта и трехвалентного железа. Увеличение обменной емкости при предварительной обработке материала разбавленными растворами кислот указывает на то, что ионообменный эффект связан с явлением гидратации касситерита, как это уже отмечалось для других окислов тяжелых металлов.

ОСАДОЧНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Эффект разделения тяжелых металлов, связанный с различиями в произведениях растворимости или pH гидролиза, отчетливо проявлен в ряде сульфидных и окисных систем (Чаус, Шека, 1969; Вольхин, 1969). Разделение в соответствии с различиями в произведениях растворимости для сульфидных и окисных систем будет проявляться в обменном разложении исходных минералов с одновременным осаждением в виде соединения того же типа противоиона, сульфид или окисел которого обладает меньшим произведением растворимости. Так как ионы, соединения которых обладают большей растворимостью, переходят в раствор, происходит разделение компонентов в соответствии с различиями в произведениях растворимости. В динамических условиях это будет приводить к осадочно-хроматографической зональности, при которой зоны, сложенные сульфидами отдельных металлов, будут располагаться вдоль колонки в соответствии с возрастанием величин произведений растворимости. Расположив сульфиды тяжелых металлов в ряд возраст-

тающей растворимости: $\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} \rightarrow \text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{PbS} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow$
 $\rightarrow \text{CoS} \rightarrow \text{ZnS} \rightarrow \text{FeS}$, можно предполагать, что в динамических условиях будет наблюдаться вытеснение катионов, стоящих в этом ряду правее, катионами, стоящими левее.

При разделении рудных компонентов в условиях, когда они осаждаются в окисной форме, большое значение приобретает различие в pH реакции гидролиза. Процесс осадочно-хроматографического разделения может контролироваться также явлениями окисления — восстановления. В этом отношении значительный интерес может представлять разделение Ni^{2+} и Co^{2+} за счет окисления Co^{2+} до Co^{3+} гидроокисью никеля и осаждения кобальта в виде полуторного оксида, в то время как ион никеля не задерживается колонкой (Вольхин, 1969). Так же как и при осадочно-хроматографическом разделении на сульфидных колонках, характер разделения в окисных системах может значительно зависеть от комплексообразования в растворе.

Анионный состав растворов и особенно образование устойчивых комплексов ионами, участвующими в обменных реакциях, может оказывать сильное влияние на характер разделения рудных компонентов (Овчинников, Челищев, 1969). Возникновение комплексных ионов рудных или редких элементов, обладающих различной устойчивостью, будет приводить к относительному обогащению минералообразующих растворов теми ионами, комплексы которых более устойчивы. В этом отношении определенный интерес представляет ряд возрастающей устойчивости хлоридных комплексов тяжелых металлов (Яцимирский, Васильев, 1959): $\text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Bi} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Hg}$.

Учитывая широкое распространение хлоридных минералообразующих растворов в природных условиях, можно в значительной мере связывать эффект разделения рудных компонентов с различной устойчивостью хлоридных комплексов. В динамических условиях это будет приводить к резкому изменению характера пространственного разделения рудных компонентов в зависимости от состава минералообразующих растворов. Так, например, большой устойчивостью хлоридных комплексов кадмия по сравнению с хлоридными комплексами цинка можно объяснить неполное осаждение кадмия при кристаллизации сфалеритов (Mokerjee, 1962).

Внешние условия (температура, давление) могут оказывать значительное влияние на характер разделения рудных компонентов. При ионообменных реакциях возрастание температуры, как правило, уменьшает эффект разделения. При реакциях обменного разложения и рекристаллизации влияние температуры является более сложным. Устойчивость комплексных ионов тяжелых металлов с возрастанием температуры и давления обычно возрастает, что может значительно усиливать эффект разделения, обусловленный комплексообразованием в растворах. Значительное влияние на характер разделения могут оказывать кислотность-щелочность и окислительно-восстановительный потенциал. Все эти факторы необходимо учитывать при оценке возможных причин геохимической дифференциации рудных компонентов в природных условиях.

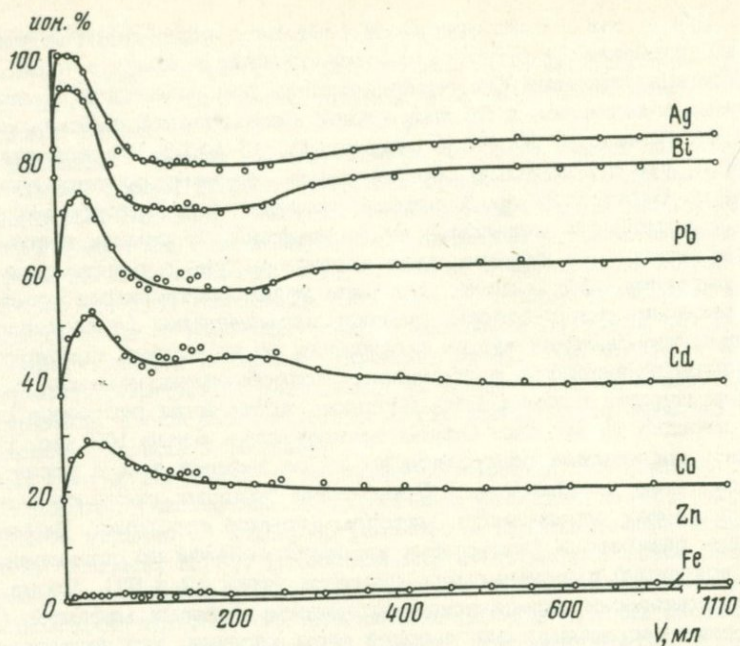
В качестве примера рассмотрим результаты экспериментального изучения взаимодействия растворов тяжелых металлов (Ag , Pb , Zn , Cd ,

Bi, Co, Fe) различного анионного состава с полиминеральными колонками (плагноклаз + биотит + К-полевой шпат + кварц + пирит) в динамических условиях. Опыты проводились при комнатной температуре. Колонки заполнялись полиминеральной механической смесью, состоящей из 5 вес.% кварца, 20 вес.% микроклина, 15 вес.% плагноклаза, 10 вес.% биотита, что приблизительно соответствует среднему составу изверженных пород по Баргу и 50 вес.% пирита, играющего роль сорбента, способного осаждать тяжелые металлы в виде сульфидов. В опытах использовались 4М растворы либо нитрата, либо хлорида натрия с содержаниями тяжелых металлов 0,1М и ниже. Для ряда труднорастворимых солей тяжелых металлов эти растворы являлись насыщенными (приготавливались снятием пересыщения путем охлаждения до комнатной температуры).

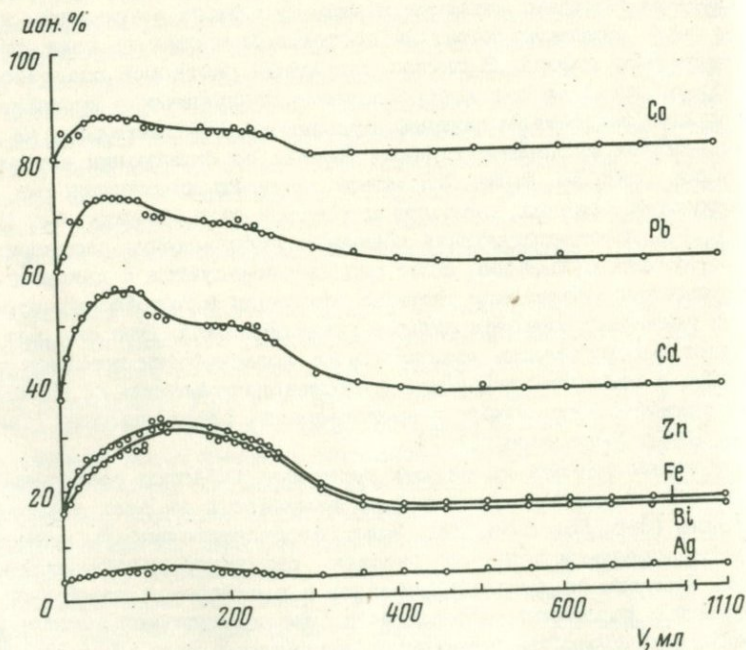
Опыты проводились в стеклянных ионообменных колонках с отношением ширины к длине 1:10. Скорость протекания растворов составляла порядка 10 мл/час. Опыты продолжались более 100 час. Первые 26 час для анализа собирались пробы за каждый час, а после этого времени — за каждые 5 час. Содержание тяжелых металлов в вытекающих растворах определялось методом атомной адсорбции. Вывод о достижении равновесия (насыщении колонки) делался по совпадению состава исходного и вытекающего раствора (фиг. 52 и 53). После достижения равновесия определялись содержания тяжелых металлов (концентрации насыщения) для твердой фазы колонки, что позволяет считать константы разделения (табл. 28 и 29). При этом необходимо учитывать, что равновесие является адсорбционным.

В этих опытах эффект разделения обусловлен в первую очередь осаждением тяжелых металлов в виде сульфидов в условиях, когда активность серы поддерживается на постоянном уровне за счет пирит-широтинового буфера. В случае нитратных растворов осадочно-хроматографический эффект контролируется различиями в произведениях растворимости соответствующих сульфидов. Действительно, на основании анализа экспериментальных данных по фильтрации нитратных растворов (фиг. 54, табл. 28) можно наметить следующий ряд убывания сродства тяжелых металлов к твердой фазе колонки: Ag, Bi, Pb, Cd, Co, Zn, Fe, соответствующий убыванию произведения растворимости соответствующих сульфидов. Этот ряд не согласуется с данными о пространственном разделении тяжелых металлов в рудоносных провинциях и первичных ореолах рудных месторождений. Это еще раз подтверждает необходимость отказаться от возможности переноса тяжелых металлов в виде простых ионов и последовательности их осаждения в соответствии с различиями в произведениях растворимости (Овчинников, 1967; Хельгесон, 1967).

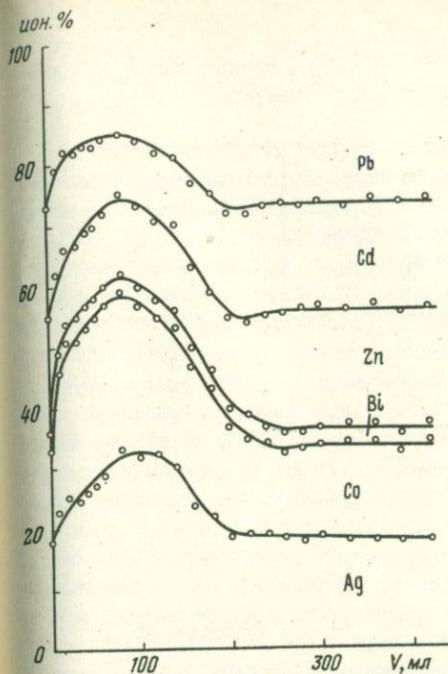
При использовании хлоридных растворов характер разделения на колонке того же состава значительно изменяется за счет комплексобразования (фиг. 55, табл. 29). Здесь последовательность вытеснения будет определяться в первую очередь различной устойчивостью хлоридных комплексов тяжелых металлов в растворах. Суммарный эффект, связанный с различным сродством к сере и различной устойчивостью хлоридных комплексов, приводит к следующему ряду убывания сродства тяжелых металлов к твердой фазе колонки: Co, Fe, Zn, Pb, Cd, Bi, Ag. Этот



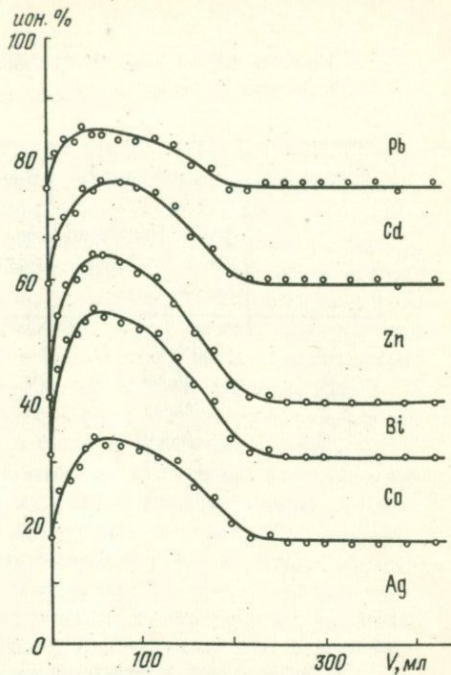
Фиг. 52. Фронтальное разделение тяжелых металлов из нитратных растворов в колонке, заполненной алюмосиликатами и пиритом



Фиг. 53. Фронтальное разделение тяжелых металлов из хлоридных растворов на колонке, заполненной алюмосиликатами и пиритом



Фиг. 54. Фронтальное разделение тяжелых металлов из нитратных растворов на колонке, не содержащей пирита



Фиг. 55. Фронтальное разделение тяжелых металлов из хлоридных растворов на колонке, не содержащей пирита

ряд уже в значительной мере приближается к эмпирическому ряду пространственного разделения тяжелых металлов, наблюдаемому в природных условиях при формировании рудных месторождений. Однако полного совпадения достичь не удастся. Это указывает на то, что остаются неучтенными еще какие-то факторы разделения. В первую очередь сюда могут относиться другие формы переноса хлоридных комплексов тяжелых металлов с повышением температуры и давления. Действительно, если, например, широкие надрудные ореолы серебра легко связать с весьма высокой устойчивостью хлоридных комплексов, то резкое пространственное разделение серебра и висмута в эндогенных ореолах не может быть объяснено с этих позиций.

Такие же опыты по фильтрации нитратных и хлоридных растворов тяжелых металлов через колонки, не содержащие пирита, показывают, что наряду с осадочно-хроматографическим эффектом, обусловленным различным сродством к сере, происходит ионообменное поглощение некоторых металлов (в первую очередь, свинца и кадмия) силикатными минералами (фиг. 54, 55).

Равновесные концентрации компонентов (ионные %) в колонке и фильтрате для нитратных растворов

Элементы	Концентрация в твердой фазе (среднее из 5 определений)	Концентрация в растворе (среднее из 7 определений)	Коэффициент разделения
Ag	36,76	22,07	1,66
Bi	9,49	6,29	1,51
Pb	30,83	21,58	1,43
Cd	12,65	27,00	0,47
Co	10,28	23,06	0,45

Таблица 29

Равновесные концентрации компонентов (ионные %) в колонке и фильтрате для хлоридных растворов

Элементы	Концентрация в твердой фазе (среднее из 5 определений)	Концентрация в растворе (среднее из 7 определений)	Коэффициент разделения
Co	34,65	24,89	1,39
Pb	30,90	25,78	1,20
Cd	24,51	29,61	0,83
Bi	7,51	14,58	0,50
Ag	2,44	5,16	0,47

Таким образом, характер пространственного разделения тяжелых металлов в динамических условиях на полиминеральных колонках определяется целым рядом факторов (ионообменное вхождение в породообразующие алумосиликаты, сорбция на пирите, различная устойчивость комплексных ионов, кинетические особенности обменных реакций), суммарный эффект которых наряду с геолого-структурными условиями и приводит к геохимической дифференциации металлов в природных процессах минералообразования.

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Приведенные выше экспериментальные данные показывают, что по кинетическим параметрам ионообменные реакции представляют собой достаточно четко обособленную группу, характеризующуюся значениями энергии активации порядка 10–20 ккал/моль. Для сравнения отметим, что энергия активации перемещения кремния или алюминия в алюмосиликатах составляет 50–70 ккал/моль, самодиффузия кислорода в силикатах – 55–75 ккал/моль, возникновение новой связи, обусловленное перестройкой кислородного радикала – 60–90 ккал/моль, нескомпенсированное разрушение связей – 100–200 ккал/моль (Лейси, 1967). Таким образом, основной отличительной особенностью ионообменных реакций можно считать их сравнительно низкую энергию активации. В общем случае более низкие значения энергии активации соответствуют более высоким скоростям реакций и их менее значительному замедлению с понижением температуры и менее значительному ускорению с ростом температуры. Поэтому ионообменные реакции будут характеризоваться достаточно большими скоростями в гораздо более широком температурном интервале, чем реакции других типов, имеющие более высокие значения энергий активации. Особенно это относится к сравнительно низким температурам (ниже 400 °C), при которых реакции, имеющие высокие энергии активации, будут резко замедляться.

Как уже отмечалось, необходимым условием протекания ионообменных реакций является наличие дефектов, не нарушающих структуру исходного минерала. Действительно, если активированный ион перемещается по вакансиям, то он встречает минимум препятствий. С этим можно связывать низкие значения энергий активации ионообменных реакций.

Представления о диффузии обменных ионов в минералах переменного состава как лимитирующей стадии ионного обмена находят экспериментальное подтверждение. Полученные нами на основании кинетических исследований коэффициенты диффузии щелочных металлов в полевых шпатах достаточно близко совпадают с коэффициентами самодиффузии щелочных металлов в полевых шпатах, рассчитанными по результатам измерения электропроводности. Значительный интерес представляет также сопоставление величин коэффициентов самодиффузии кислорода и щелочных металлов, указывающее на значительную большую подвижность щелочных металлов по сравнению с кислородом в полевых шпатах (Вигар, Сабатье, 1969).

При ионообменных реакциях в динамических условиях кинетические факторы также могут иметь важное значение. Это относится к реакциям, лежащим в внешнедиффузионной области, когда скорость ионного обмена зависит от скорости потока (Голубев, Гарибянц, 1968). Однако, как уже отмечалось, для природных процессов скорее следует ожидать протекания ионообменных реакций во внутридиффузионной области, когда скорость обмена не зависит от скорости потока. При этом можно предполагать, что скорость потока настолько мала, что в каждой точке колонны фильтрации достигается локальное равновесие.

СВЯЗЬ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ С КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛОВ

Проведенное ранее рассмотрение результатов экспериментального изучения ионообменных равновесий и кинетики ионообменных реакций с участием минералов переменного состава позволяет охарактеризовать некоторые общие закономерности, отражающие связь ионообменных свойств с кристаллической структурой минералов. Становятся понятными взаимоотношения между ионным обменом и изоморфизмом в минералах, между ионообменными реакциями и реакциями рекристаллизации. Удастся наметить отличительные особенности ионообменных свойств минералов различных групп и на этой основе предложить кристаллохимическую классификацию ионообменных минералов.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

Как было показано выше, особенности кристаллической структуры в значительной мере определяют ионообменные свойства минералов. Поэтому представляется целесообразным коротко остановиться на структурных особенностях основных групп ионообменных минералов с тем, чтобы охарактеризовать положение активных центров обмена в кристаллической структуре. Важность этого вопроса становится особенно очевидной после того, как было показано, что далеко не все изоморфные замещения могут быть реализованы путем ионного обмена.

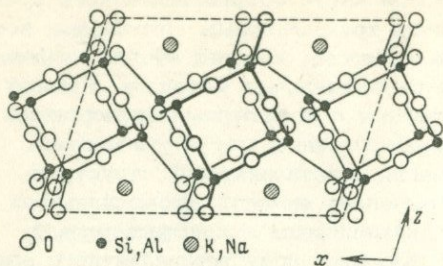
Наиболее обширную и важную группу ионообменных минералов образуют алюмосиликаты. Поэтому особое внимание будет уделено характеристике структурного положения активных центров обмена именно для алюмосиликатов. Коротко также будут охарактеризованы структурные особенности других групп ионообменных минералов, для которых наряду с рядом общих черт, сближающих их с алюмосиликатами, могут быть отмечены и существенные различия, выявление которых представляет значительный интерес для понимания процесса ионного обмена во всей его сложности.

В кристаллической структуре силикатов атомы алюминия могут находиться либо в шестерной координации вместе с такими катионами, как железо, магний и другие, либо частично замещать атомы кремния

в кремнекислородных тетраэдрах. Когда часть четырехвалентного кремния в структуре силикатов замещается трехвалентным алюминием, возникает избыточная отрицательная валентность, которая обычно компенсируется катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Именно эти катионы, достаточно слабо связанные с алюмокремнекислородным остовом, обладают значительной подвижностью и могут участвовать в ионообменных реакциях без нарушения кристаллической структуры минералов. Поэтому максимальная обменная емкость алюмосиликатов зависит от числа атомов алюминия, находящихся в кристаллической структуре в четверной координации. Каждому иону трехвалентного алюминия, замещающему четырехвалентный кремний, соответствует один эквивалент подвижных катионов. Если количество катионов превышает эквивалентное, в кристаллическую структуру алюмосиликатов могут входить анионы (SO_4 , Cl^- , OH^- и др.), компенсирующие избыточные положительными валентности. Эти анионы также обладают значительной подвижностью и склонностью к ионному обмену. Таким образом, алюмосиликаты могут обладать как катионообменными, так и анионообменными свойствами.

Наиболее отчетливо ионообменные свойства проявлены у каркасных алюмосиликатов, в которых весь алюминий находится в четверной координации. Поэтому число подвижных катионов и максимальная обменная емкость их достаточно велики. Структура каркасных силикатов определяется алюмосиликатным остовом, состоящим из тетраэдров $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, соединенных между собой атомами кислорода. Избыток отрицательного заряда, вызываемый замещением кремния на алюминий, компенсируется катионами. Наиболее компактной структурой обладают полевые шпаты. Обменные катионы полевых шпатов располагаются в сравнительно небольших полостях и полностью окружены атомами алюмокремнекислородного каркаса (Cole et al., 1949) (фиг. 56). Такая прочная связь катионов с каркасом приводит к тому, что в полевых шпатах обмен натрия и калия на кальций обязательно сопровождается изменением отношения кремния к алюминию. Каркас фельдшпатоидов и особенно цеолитов имеет более крупные полости и каналы. В этих полостях располагаются обменные катионы и анионы, а у цеолитов также и молекулы воды. Так как катионы в цеолитах слабо связаны с каркасом и заполняют не все полости, для них становится возможным замещение натрия и калия на кальций без изменения отношения кремния к алюминию в алюмокремнекислородных тетраэдрах. Кроме того, по каналам в кристаллической решетке цеолитов и некоторых фельдшпатоидов могут свободно перемещаться молекулы определенного размера, чем обуславливается способность цеолитов к сорбции газов и жидкостей.

Несмотря на закрытый характер структуры, полевые шпаты обладают отчетливо выраженной способностью к ионному обмену. Важное значение для характеристики ионообменных свойств щелочных полевых шпатов имеют структурные особенности серии твердых растворов, промежуточных между моноклинным санидином и триклинным альбитом (Donney, Donney, 1952). При замещении калия на натрий наблюдается сжатие полевошпатового каркаса, связанное с относительно небольшим



Фиг. 56. Кристаллическая структура полевого шпата в проекции на (010) (Cole a. oth., 1949)

размером атома натрия. Структурные изменения приводят к изменению ионообменных свойств. Моноклинные разновидности характеризуются избирательностью по отношению к калию, а триклинные – к натрию.

Максимальная обменная емкость калиевого полевого шпата составляет 3,47 мг-экв/г. Причем ионы натрия и рубидия могут замещать калий в широких пределах. Баррером изучен ионный обмен Rb и Tl на калиевом полевым шпате и синтезирован рубидиевый полевой шпат (Barrer, Mc Collum, 1953). В результате ионообменного взаимодействия альбита и раствора хлорида лития получен литиевый полевой шпат (Scavincor, Sabatier, 1957). Кроме того изучены закономерности распределения микроколичеств редких щелочных металлов, таллия и свинца между калиевым полевым шпатом и растворами хлоридов соответствующих металлов при повышенных температурах и давлениях (Eugster, 1955; Челишев, 1967; Сретенская, 1967). Перевод щелочных полевых шпатов путем ионного обмена в H-форму затруднен из-за их неустойчивости в достаточно разбавленных кислых растворах.

Замещение щелочных металлов на двухвалентные катионы Ca^{2+} и Ba^{2+} в полевых шпатах обусловлено изоморфизмом типа $\text{CaAl} \rightarrow \text{NaSi}$ и не реализуется путем ионного обмена. Характер изоморфных замещений такого типа определяется, с одной стороны, близостью размеров между атомами Na и Ca и K и Ba, а с другой – различным характером упорядочения атомов алюминия и кремния в конечных членах этих серий. Таким образом, отсутствие ионообменных взаимоотношений между щелочными и щелочноземельными металлами в кристаллической структуре полевых шпатов связано с тем, что изоморфные замещения в катионной части обязательно должны сопровождаться изоморфными замещениями в каркасе, что возможно только путем рекристаллизации.

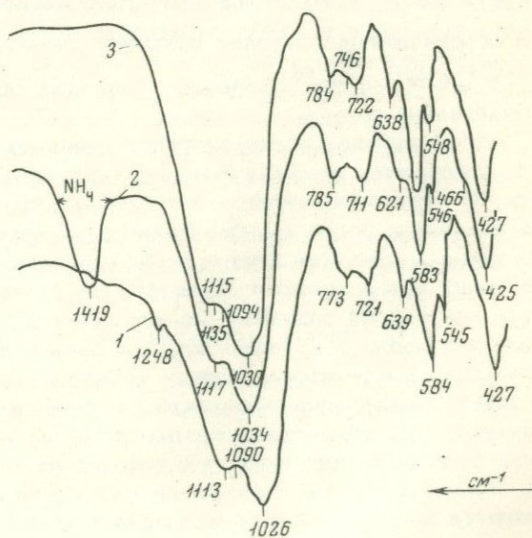
Для понимания связи ионообменных свойств с кристаллической структурой щелочных полевых шпатов большой интерес представляют данные об аммониевом полевым шпате и баддингтоните – водном аммониевом минерале из группы санидина (Barker, 1964; Erd et al., 1964). Из приведенных выше данных мы знаем, что в надкритических условиях путем ионного обмена до 80% калия в санидине могут быть замещены на аммонийную группу NH_4^+ . При этом кристаллическая структура исходного минерала не претерпевает существенных изменений. С другой стороны, баддингтонит при температуре 118°C и давлении насыщенного пара не проявляет заметных ионообменных свойств по от-

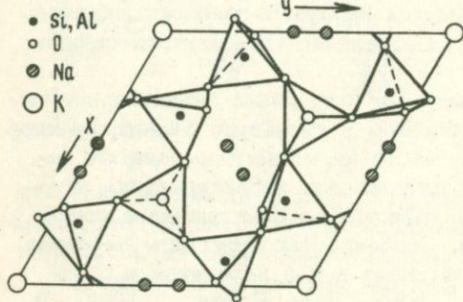
ношению к щелочным металлам и в этом отношении аналогичен санидину, у которого заметная скорость ионного обмена проявляется только в надкритических условиях. Таким образом, баддингтонит можно рассматривать как аммониевый аналог моноклинного К-полевого шпата с цеолитной водой. Это хорошо видно из сравнения ИК-спектров санидина и баддингтонита (фиг. 57).

Способность к обмену у фельдшпатоидов еще более значительна, чем у полевых шпатов. Это связано с наличием в структуре фельдшпатоидов более открытых и крупных полостей, часто не полностью занятых катионами. Так же как и для полевых шпатов, для характеристики ионообменных свойств минералов группы нефелина важное значение имеет взаимное замещение натрия и калия. Особенностью структуры нефелина является то, что атомы щелочных металлов в ней находятся в двух различных позициях (Burger a. oth., 1954; Hann, Burger, 1955). В нефелине идеального состава $\text{Na}_6\text{K}_2\text{Al}_8\text{S}_8\text{O}_{32}$ все атомы натрия располагаются в более мелких полостях, а все атомы калия – в более крупных (фиг. 58). В реальных структурах оба положения могут занимать атомы натрия, так и атомами калия. Кроме того, могут оставаться вакантные полости (Donney et al., 1959). Однако полного замещения натрия на калий в структуре нефелина не наблюдается. Даже при весьма высоких температурах (700°C) в системе нефелин – кальсилит – водный раствор хлоридов щелочей имеется широкая область распада твердых растворов (Debron, 1965).

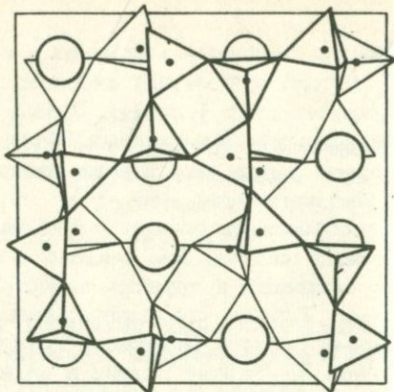
Структура лейцита также характеризуется наличием двух видов полостей разных размеров. Катионы калия располагаются в более крупных полостях, более мелкие полости остаются незаполненными (Nagy-Szabo, 1942) (фиг. 59). При замещении около 20% ионов калия на натрий происходит превращение лейцита в анальцит (Barber, 1958). Анальцит имеет такой же алумокремнекислородный каркас, что и лей-

Фиг. 57. Инфракрасные спектры санидина (1, 3) и баддингтонита (2) (Erd a. oth., 1964)





Фиг. 58. Кристаллическая структура нефелина в проекции на (0001) (Hahn, Burger, 1955)



○ K • Si, Al

Фиг. 59. Кристаллическая структура лейцита. (Nagy-Szabo, 1942)

цит. В больших полостях располагаются молекулы воды, а в более мелких катионы натрия и калия. В случае вхождения в структуру анальцима крупных катионов цезия происходит потеря соответствующего количества воды, так как цезий не может обмениваться непосредственно с натрием, расположенным в более мелких полостях. Промежуточный по размеру ион калия может либо непосредственно занимать положение натрия с образованием К-анальцима (при низких температурах), либо вытеснить воду из больших полостей с одновременным удалением натрия, образуя лейцит (при высоких температурах). Ион натрия в анальциме может быть полностью замещен на NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ , Rb^+ .

В ограниченных пределах возможно замещение натрия на Li^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Ba^{2+} .] Методом ионного обмена также получена Н-форма анальцима.

Несмотря на изоструктурность лейцита, поллуцита, анальцима и β -сподумена, ионообменные свойства этих минералов весьма различны. В структуре лейцита и поллуцита крупные полости заняты калием и цезием, а более мелкие полости остаются вакантными. Обмен цезия и калия в этих минералах на натрий затруднен малым размером окон и носит поверхностный характер. Он сопровождается поглощением воды, так как натрий занимает мелкие полости, а вода входит на место цезия или калия в крупные полости (Beger et al., 1967). Непрерывный ряд твердых растворов между лейцитом, поллуцитом и анальцимом отсутствует. Повышение активности воды увеличивает обменную емкость поллуцита. При этом следует отметить, что ионообменного замещения натрия цезием в анальциме практически не наблюдается.

Анальцим и β -сподумен по своим ионообменным свойствам приближаются к цеолитам и обнаруживают ионообменные свойства уже при

комнатной температуре. Содалит, канкринит и лазурит обладают как катионообменными, так и анионообменными свойствами, причем их максимальная обменная емкость очень велика (для содалита 7,20 мг-экв/г). Ион натрия в содалите, нозеане и лазурите может быть замещен на литий и калий (Barrer, 1958). Полный обмен катионов в канкрините возможен для Li и Ag. Катионы K, Tl и Rb только частично могут замещать натрий, а крупный ион Cs на канкрините вообще не участвует в обмене. В анионной части содалита, лазурита и канкринита наблюдается обменное замещение Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и OH^- . Можно ожидать проявления ионообменных свойств также у скаполитов.

Приведенные данные показывают, что ионный обмен катионов, расположенных в полостях алюмокремнекислородного каркаса, является характерной чертой фельдшпатоидов. По сравнению с полевыми шпатами, ионообменные свойства которых проявляются только при достаточно высоких температурах, фельдшпатоиды характеризуются значительно более слабыми связями внешних катионов с кислородным радикалом, на что указывает значительная скорость ионообменных реакций уже при комнатной температуре.

Ионообменные свойства фельдшпатоидов, многие из которых являются важными породообразующими минералами, необходимо учитывать при интерпретации физико-химических условий природных процессов. Так очевидно, что ионообменное взаимодействие фельдшпатоидов с поровыми растворами будет продолжаться до самых низких температур. Поэтому составы таких минералов, как нефелин, содалит, поллузит и других, не будут в полной мере отражать первоначальных условий их образования вследствие возможных последующих ионообменных изменений.

Ионообменные свойства цеолитов хорошо изучены в связи с использованием их в качестве селективных катионообменников и молекулярных сит. Максимальная ионообменная емкость цеолитов близка к обменной емкости полевых шпатов и фельдшпатоидов (Barrer, 1958, 1962; Sherry, 1969). Для цеолитов характерна высокая избирательность при ионном обмене, связанная с соотношениями размеров обменивающихся ионов и размерами полостей в структуре цеолитов. Так, например, крупный ион Cs^+ вступает в обмен с шабазитом, у которого свободный объем решетки составляет 50% общего объема, и не участвует в обмене с анальцимом, у которого свободный объем составляет всего 20% (Barrer a. oth., 1956).

Кристаллохимия цеолитов определяется особенностями строения алюмокремнекислородных каркасов, представляющих собой трехмерные поликонденсаторы власовитовых цепочек $[Si_3O_9]$, батиситовых и волостонитовых цепочек $[Si_6O_{12}]_\infty$ или четверных колец $[Si_4O_{12}]_\infty$ (Амиров, Мамедов, 1968). В зависимости от различий в прочности связей по трем направлениям алюмокремнекислородного каркаса могут быть выделены трехмерные, слоистые и волокнистые цеолиты. В структурном отношении цеолиты изучены весьма подробно (Баррер, 1971; Meier, Olson, 1971; и др.).

Таблица 30

Структурная характеристика некоторых цеолитов

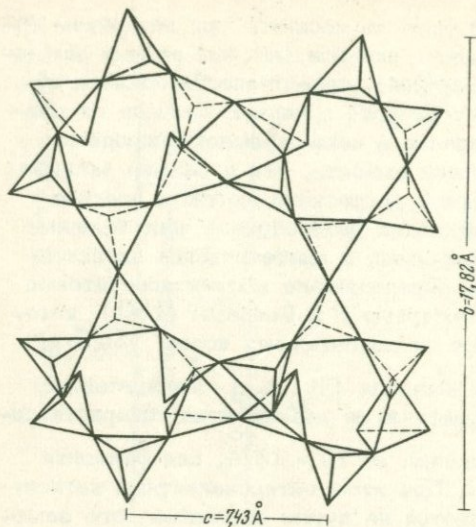
Название	Тип каркаса	Идеализированный состав	Диаметр каналов, \AA	Емкость, мг-экв/г
Содалит	Трёхмерный	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \times 2\text{NaCl}$	2,6	7,04
Канкринит	"	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \times \text{CaCO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$	6,2	7,04
Фожазит	"	$(\text{Na}_2\text{Ca}, \text{Mg})_{29}\text{Al}_5\text{Si}_{134}\text{O}_{384} \times 240\text{H}_2\text{O}$	7,4	5,02
Анальцит	"	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \times 16\text{H}_2\text{O}$	2,6	4,95
Шабазит	"	$\text{Ca}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \times 40\text{H}_2\text{O}$	3,7-4,2	4,95
Гмелинит	"	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_4\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48} \times 24\text{H}_2\text{O}$	3,4-4,1; 6,9	4,95
Эрионит	"	$(\text{Na}_2\text{Ca})_{4,5}\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O}$	3,6-4,8	3,86
Морденит	"	$\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \times 24\text{H}_2\text{O}$	2,9-5,7; 6,7-7,0	2,62
Стильбит	Слоистый	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \times 28\text{H}_2\text{O}$	4,1-5,7	4,24
Гейландит	"	$\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O}$	3,9-5,4; 4,2-7,1	3,45
Клиноптилолит	"	$(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O}$	3,8-4,5; 4,1-6,2	2,64
Натролит	Волокнистый	$\text{Na}_{16}\text{Al}_{10}\text{Si}_{24}\text{O}_{80} \times 16\text{H}_2\text{O}$	2,6-3,9	5,30

В то время как максимальная емкость цеолитов при катионном обмене определяется зарядом анионного каркаса (числом атомов алюминия, заместивших кремний в тетраэдрах), селективность ионного обмена и молекулярноситовой эффект зависит в первую очередь от размера и количества полостей и каналов в алюмокремнекислородном каркасе. Как максимальная обменная емкость, так и размер входных каналов цеолитов могут колебаться в достаточно широком пределе (табл. 30). Именно этим и определяется разнообразие ионообменных и молекулярноситовых свойств природных и синтетических цеолитов.

Кристаллохимические факторы, определяющие молекулярноситовые свойства цеолитов, подробно рассмотрены Н.В.Беловым (1961), который наглядно показал, что переход от одноэтажных колец $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ бериллового типа к двухэтажным кольцам $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ миларитового типа приводит к значительному увеличению размеров внутрикристаллических полостей от 3 \AA для анальцима до $10 - 13 \text{ \AA}$, для фожазита (синтетического цеолита типа X). При этом гетеровалентный катионный обмен в цеолитах осуществляется не путем эквивалентного замещения противоионов, а с соблюдением локальной компенсации валентностей за счет возникновения вакансий.

При одинаковой структуре алюмокремнекислородного каркаса ионообменные свойства цеолитов могут значительно изменяться в зависимости от числа атомов алюминия, замещающих кремний в тетраэдрах. Это относится не только к максимальной обменной емкости, но и к селективности цеолитов. Хорошим примером в этом отношении является гейландит $\text{Ca}_4\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O}$ и клиноптилолит $(\text{Na}_2\text{K}_2\text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O}$. Эти цеолиты имеют одинаковый каркас, пронизанный каналами, образованными восьмичленными кольцами в направлении $[100]$ десятичленными кольцами в направлении $[001]$ и восьмичленными кольцами в направлении $[010]$. Представление об особенностях этой интересной структуры дает фрагмент каркаса, на котором показаны 8-, 6- и 4-членные кольцевые группы тетраэдров (Merckle, Slaughter, 1968) (фиг. 60). Две трети тетраэдров каркаса связаны друг с другом своими вершинами с образованием сеток, расположенных в плоскостях, параллельных $[010]$. Этим обусловлена спайность гейландита. Связь между слоями осуществляется через атомы кислорода, которые не разделены тетраэдрами в пределах слоя посредством оставшейся трети тетраэдров. При этом возникает весьма открытый алюмокремнекислородный каркас, в полости которого способны проникать катионы и молекулы воды, а также других жидкостей и газов.

Несмотря на структурное сходство, клиноптилолит и гейландит значительно различаются по ионообменным свойствам. Резкая избирательность клиноптилолита к цезию может быть связана со стабилизирующей ролью крупных катионов в условиях значительного уменьшения их количества во внутрикристаллическом пространстве, обусловленного уменьшением содержания тетраэдрического алюминия. Что касается весьма высокой устойчивости клиноптилолита к нагреванию и воздействию кислот, то ее можно объяснить возрастанием стабильности кар-



Фиг. 60. Фрагмент каркаса гейландита (Merkle, Slaughter, 1968)

каса, связанным с уменьшением числа более слабых связей Si, Al - O (1,66 Å) и увеличением числа более сильных связей Si - O (1,62 Å).

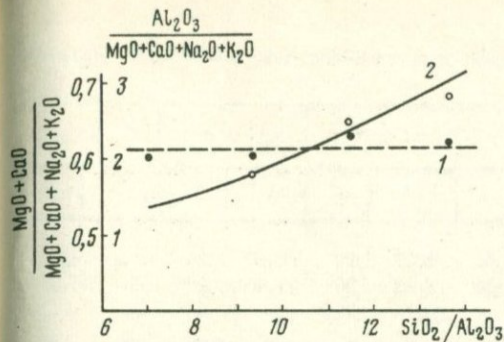
Результаты изучения воздействия на клиноптилолит растворов различной кислотности (0,1 н., 1 н., 2 н. H_2SO_4 и 2 н. HCl в течение 4 час

при температуре $85^\circ C$) показывают, что наряду с декатионированием наблюдается dealюминирование каркаса. При этом с возрастанием отношения кремния к алюминию на фоне общего уменьшения количества обменных катионов происходит возрастание относительных концентраций щелочноземельных металлов по сравнению с щелочными (фиг. 61). Характерно, что между содержанием алюминия и суммой обменных катионов наблюдается линейная зависимость, и в процессе dealюминирования достаточно концентрированными растворами кислот отношение алюминия к сумме обменных катионов практически не меняется, в то время как путем воздействия разбавленных кислот может быть достигнуто полное декатионирование клиноптилолита без выноса алюминия. Термическая устойчивость цеолитов зависит от их катионной формы. Так, для синтетического цеолита типа А наблюдается следующий ряд убывания термической устойчивости: $Ca > K > Na > NH_4$

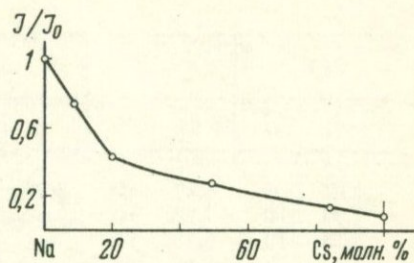
(Неймарк и др., 1962), а для шабазита: $Ca > Rb > K > Na > Li$ (Barrer и др., 1956).

Сопоставление результатов рентгенографического изучения различных катионных форм клиноптилолита показывает, что интенсивность линии сильно зависит от размера и заряда обменных катионов, в то время как межплоскостные расстояния практически не изменяются (табл. 31). При замещении натрия на цезий и некоторые тяжелые металлы (Ag, Pb) происходит значительное уменьшение интенсивности всех линий и особенно самых сильных. В этом отношении характерно уменьшение интенсивности линии 020 при замещении натрия цезием (фиг. 62). При этом наблюдается сначала весьма резкое, а потом более постепенное уменьшение интенсивности линии 020, вплоть до практически полного исчезновения этой линии в цезиевой форме клиноптилолита.

Описанный эффект может быть связан со значительными напряжениями в алюмокремнекислородной матрице клиноптилолита, обусловлен-



Фиг. 61. Зависимость количества (1) и состава (2) катионов от степени dealюминирования клиноптилолита



Фиг. 62. Зависимость интенсивности линии (020) на рентгенограммах от содержания цезия в клиноптилолите

$$\frac{\text{Количество катионов}}{\text{MgO} + \text{CaO}} \cdot \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}, \quad \text{состав катионов}$$

Фиг. 62. Зависимость интенсивности линии (020) на рентгенограммах от содержания цезия в клиноптилолите

ными вхождением крупных и тяжелых катионов во внутрикристаллическое пространство цеолита. Характерно, что при обратном переводе клиноптилолита в натриевую форму интенсивность линий полностью восстанавливается.

Кроме ионообменных свойств цеолиты обладают способностью адсорбировать молекулы жидкостей и газов (Дубинин, 1967). Сорбционная способность цеолитов возрастает в результате термической дегидратации, после которой цеолиты могут сорбировать органические жидкости, SO_2 , H_2S , инертные газы и т.д. (Шишакова, Дубинин, 1965; Босачек, 1965).

Суммарный объем пор наряду с размером каналов и полостей в значительной мере определяет ионообменные и молекулярноситовые свойства цеолитов. Действительно, при заполнении внутрикристаллического пространства цеолитов обменные ионы и молекулы воды или других жидкостей конкурируют между собой. Это хорошо видно из рассмотрения данных о зависимости количества цеолитной воды в клиноптилолите от катионной формы (табл. 32). С увеличением размера катиона количество цеолитной воды в клиноптилолите заметно уменьшается. Этот эффект хорошо объясняет значительные различия в молекулярноситовых свойствах, наблюдаемые у одного и того же цеолита в различных катионных формах.

Обменные катионы и вода могут размещаться в кристаллической структуре цеолитов по разным структурным позициям. Это показано для различных катионных форм фожазита, где распределение обменных катионов и воды по различным структурным позициям изменяется в

Li		Na		K		NH ₄		Rb		Cs	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
8,97	60	8,97	80	8,95	40	8,97	70	8,97	20	-	-
7,95	10	7,95	10	7,92	30	7,93	20	7,95	20	-	-
6,75	10	6,75	10	-	-	6,75	20	-	-	-	-
-	-	5,96	10	-	-	-	-	-	-	-	-
5,23	10	5,23	10	-	-	5,23	10	-	-	-	-
5,11	10	5,12	20	5,12	30	5,11	20	5,13	50	5,13	10
4,66	10	4,65	20	4,64	20	4,64	10	-	-	-	-
4,34	10	4,36	10	4,36	10	-	-	-	-	-	-
3,96	100	3,96	100	3,97	100	3,97	100	3,97	100	3,97	100
3,92	70	3,92	70	3,92	50	3,92	80	3,92	50	3,93	70
3,71	10	-	-	-	-	3,70	10	3,73	20	-	-
3,55	10	3,55	10	3,55	10	3,53	10	3,55	10	-	-
3,41	30	3,42	40	3,42	40	3,41	40	3,42	40	3,43	10
3,33	10	-	-	3,33	10	3,32	10	3,33	20	3,33	20
3,17	40	3,17	40	3,17	30	3,16	80	3,18	50	3,18	80
-	-	3,13	10	3,12	10	-	-	-	-	-	-
3,07	10	3,08	10	3,08	10	3,07	10	3,08	20	2,99	70
2,97	60	2,98	60	2,98	60	2,98	60	2,99	80	-	-
2,80	30	2,79	30	2,80	30	2,80	30	2,81	40	2,81	30
2,74	10	2,74	20	2,72	20	2,74	20	2,74	30	2,73	30

зависимости от состава и степени дегидратации (Smith, 1971). При этом определяющая роль принадлежит катионам, а молекулы воды заполняют свободное пространство. Исходя из этих представлений легко объяснить частичную дегидратацию цеолитов при обмене более мелких катионов на более крупные.

Инфракрасные спектры различных катионных форм клиноптилолита (фиг. 63а,б) подтверждают представления о том, что не только количество, но и положение молекул воды в кристаллической структуре цеолитов зависит от свойств обменных катионов. В интервале поглощения деформационных колебаний O—H связей молекул воды для всех катионных форм клиноптилолита обнаружена одна полоса с максимумом при 1635–1645 см⁻¹. В интервале 3100–3700 см⁻¹, соответствующем поглощению валентных колебаний O—H связей, наблюдается три полосы поглощения, положение и относительные интенсивности которых значительно изменяются в разных формах. В цезиевой, рубидиевой, калиевой, натриевой и литиевой формах клиноптилолита низкочастотная полоса 3250–3270 см⁻¹ имеет значительно меньшую интенсивность по сравнению с двумя высокочастотными полосами (3420–3460 см⁻¹ и 3610–3630 см⁻¹). В серебряной форме наблюдается сильное уменьше-

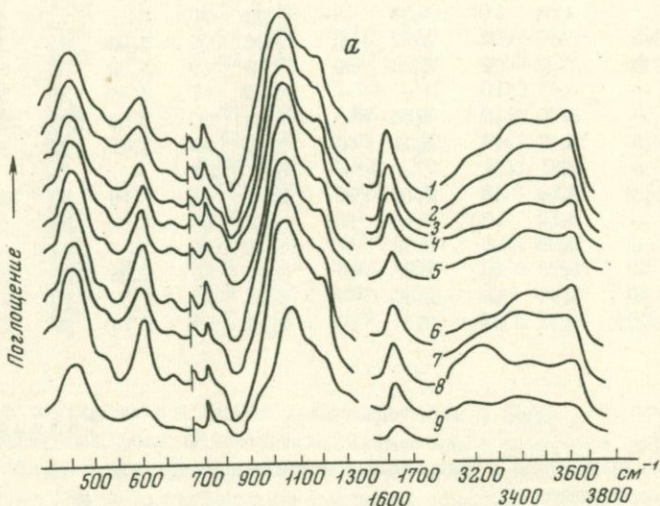
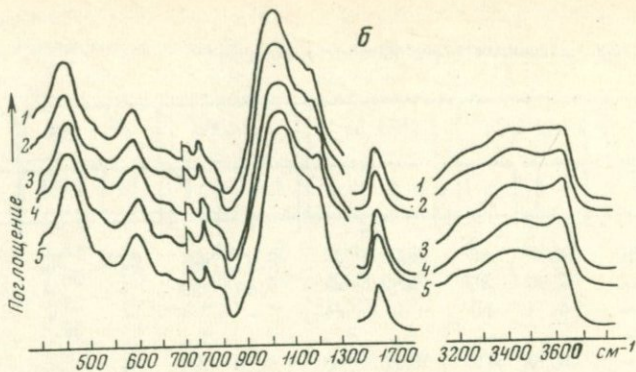
для различных катионных форм клиноптилолита

H		Ca		Sr		Ba		Ag		Pb	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
8,97	30	8,97	40	9,00	60	8,97	40	8,97	20	9,05	30
7,92	10	7,89	10	7,89	10	7,83	30	-	-	7,95	20
-	-	6,77	10	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	5,22	10	5,23	10	5,22	20	-	-	5,20	30
5,12	10	5,11	20	5,12	20	5,10	30	5,12	30	5,10	40
4,64	20	4,64	20	4,64	30	4,64	30	4,64	20	4,66	50
-	-	4,34	10	4,35	20	4,35	20	-	-	4,36	20
3,97	100	3,96	100	3,97	100	3,96	100	3,96	60	3,96	100
3,92	80	3,92	60	3,92	60	3,90	40	3,92	50	3,92	60
-	-	3,71	10	-	-	3,72	10	3,73	20	3,72	20
3,55	20	3,55	10	3,55	10	3,54	20	3,55	20	3,55	30
3,43	30	3,42	40	3,41	90	3,41	40	3,41	20	3,42	20
-	-	3,31	10	-	-	3,31	20	-	-	-	-
3,18	50	3,18	50	3,18	100	3,16	40	3,16	50	3,16	70
-	-	3,12	10	3,13	10	3,12	20	3,13	30	3,13	40
-	-	3,08	10	3,08	10	3,07	10	-	-	-	-
2,98	50	2,98	70	2,98	90	2,97	80	2,98	100	2,98	100
2,80	20	2,80	40	2,80	60	2,80	30	2,80	40	2,80	40
2,72	20	2,71	20	2,74	30	2,73	30	2,74	30	2,80	40

Таблица 32

Содержание воды в различных катионных формах
клиноптилолита

Катионная форма	Ионный радиус катиона, Å	Плотность, г/см ³	Содержание воды, в вес. %	Объем цеолитной воды, см ³ на 1 см ³ цеолита
Li	0,60	2,13	15,7	32,4
Na	0,95	2,15	13,4	28,8
K	1,33	2,19	12,0	26,2
Rb	1,48	2,37	10,2	24,2
Cs	1,69	2,50	9,0	22,5
Ca	0,99	2,20	14,0	30,8
Sr	1,13	2,24	13,5	30,2
Ba	1,35	2,30	12,6	29,0



Фиг. 63. Инфракрасные спектры катионных форм клиноптилолита
 а - с одновалентными катионами: 1 - природный; 2 - Li; 3 - Na;
 4 - K; 5 - Rb; 6 - Cs; 7 - Hg; 8 - NH_4 ; 9 - H; б - с двухвалентными катионами: 1 - Mg; 2 - Ca; 3 - Sr; 4 - Ba; 5 - Pb

ние частот обоих высокочастотных полос и инверсия в их относительной интенсивности по сравнению с исходной формой. В водородной форме также наблюдается значительный сдвиг высокочастотных полос и инверсия их относительных интенсивностей. Однако в отличие от серебряной формы в спектре водородной формы имеется четкая полоса при 3190 см^{-1} , интенсивность которой превышает интенсивность полосы при 3610 см^{-1} . Еще более четкое проявление низкочастотной полосы при 3260 см^{-1} наблюдается в спектре аммонийной формы клиноптилолита. Анализ изменения относительных интенсивностей и сдвигов

полос для двухвалентных катионов показывает, что в ряду Ba, Sr, Ca, Mg, Pb наблюдается усиление сдвига обоих высокочастотных полос в сторону уменьшения частоты. Кроме того, в спектре свинцовой формы наблюдается инверсия относительных интенсивностей этих полос.

Таким образом, анализ инфракрасных спектров различных катионных форм клиноптилолита показывает, что в зависимости от размера, атомного веса и заряда обменных катионов изменяются относительные количества воды, связанной с алюмокремнекислородным каркасом водородными связями, и в результате взаимодействия неподделенной пары электронов атома кислорода молекул воды с обменными катионами. Что касается влияния катионной формы на характер спектров в области собственных колебаний каркаса ($400-800\text{ см}^{-1}$) и в области валентных колебаний Al, Si—C связей ($900-1200\text{ см}^{-1}$), то для клиноптилолита оно проявлено весьма слабо. Исключение составляет водородная форма, в спектре которой наблюдается практически полное исчезновение полосы при 520 см^{-1} , появление четко выраженного плеча при 590 см^{-1} на полосе 610 см^{-1} , интенсивность которой значительно уменьшается по сравнению с другими катионными формами, а также появление плеча 940 см^{-1} на пике 1080 см^{-1} и возрастание интенсивности пика 1160 см^{-1} . При этом необходимо отметить, что для цеолитов с меньшими размерами внутрикристаллических полостей, где взаимодействие обменных катионов с каркасом более сильное (натролит, анальцит), характер инфракрасных спектров в области собственных колебаний каркаса и валентных колебаний Al, Si—O связей значительно зависит от свойств обменных катионов (Белицкий, Голубова, 1968).

Если при ионном обмене количество катионов, приходящихся на одну полость, определяется условием сохранения электронейтральности и при замещении одновалентных катионов на двух- и трехвалентные возникает значительный дефицит, то при молекулярной сорбции решающее значение приобретают пространственные факторы. При этом по мере возрастания размера сорбируемых молекул их количество, приходящееся на одну полость, уменьшается (Баррер, 1971) (табл. 33). Эти данные относятся к комнатной температуре. С повышением температуры число сорбированных молекул будет уменьшаться.

В листовых силикатах алюминий может присутствовать как в шестерной, так и в четвертной координации. Замещение $\text{Si} \rightarrow \text{KAl}$ в слюдах ограничено пределом, при котором в каждом из четырех тетраэдрических положений находится по крайней мере два атома кремния (Gaskell, West, 1933; Smith, Yoder, 1956). Способные к обмену катионы в слюдах располагаются между двойными силикатными слоями, в полостях которых размещены не склонные к обмену атомы Al, Mg и Fe в шестерной координации (фиг. 64). В глинистых минералах способность к ионному обмену также обнаруживают межслоевые катионы. Наряду с катионообменными свойствами слюды и глины обнаруживают способность к анионному обмену. Анионообменные свойства листовых силикатов определяются наличием на внешних сторонах слоев анионов OH^- . У глинистых минералов, кроме того, значительно проявлена способность адсорбировать молекулы жидкостей и газов.

Насыщение полостей цеолитов сорбированными молекулами

Минерал	Размер полостей, Å	Число сорбированных молекул на одну полость
Содалит	2,6	4 H ₂ O
Шабазит	3,7-4,2	26 H ₂ O
"	3,7-4,2	7,7 NH ₃
"	3,7-4,2	6,0 Ar, N ₂ O ₂
"	3,7-4,2	4,9 CH ₃ NH ₂
"	3,7-4,2	4,3 CH ₃ Cl
"	3,7-4,2	3,1 CH ₂ Cl ₂
"	3,7-4,2	2,0 I ₂
Фожазит	7,4	32 H ₂ O
"	7,4	17-19 Ar, N ₂ O ₂
"	7,4	7,5 I ₂
"	7,4	7,8 CF ₄
"	7,4	6,5 SF ₄
"	7,4	5,8 C ₂ F ₆
"	7,4	5,6 C ₅ H ₁₀
"	7,4	5,4 C ₆ H ₆
"	7,4	4,6 C ₆ H ₅ CH ₃
"	7,4	4,5 H-C ₅ H ₁₂
"	7,4	4,1 C ₆ H ₁₂
"	7,4	4,1 C ₄ F ₆
"	7,4	4,1 C ₂ F ₄ Cl ₂
"	7,4	3,5 H=C ₄ F ₁₀
"	7,4	2,8 изо-C ₈ H ₁₈

Характерной особенностью ряда листовых силикатов является их способность к набуханию. При набухании изменяется расстояние между слоями за счет внедрения в межслоевое пространство молекул воды. Этот процесс связан с гидратацией обменных катионов (Hofman, 1962).

Фиг. 64. Кристаллическая структура слюды (Jackson, West, 1933)

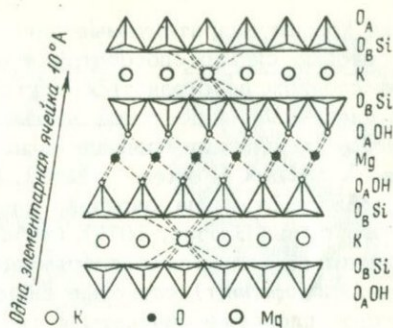


Таблица 34

Зависимость степени набухания слоистых силикатов от плотности зарядов

Минерал	Эквивалентная площадь на единицу заряда, $\frac{O^2}{A}$	Степень набухания в дистиллированной воде, °A	
		Межслоевые катионы	
		Na ⁺	Ca ²⁺
Маргарит	12	0	0
Мусковит	24	1,9	2,8
Биотит	24	1,9	2,8
Лепидолит	24	1,9	2,8
Циннвальдит	24	1,9	2,8
Глауконит	31	3,8	2,8
Диоктаэдрический иллит	32	4,2	2,8
Триоктаэдрический иллит	36	5,1	4,3
Вермикулит	36	5,1	4,3
Батавит	36	5,1	4,3
Бейделлит	41	5,4	4,9
Сапонит	42	4,9	4,9
Нонтронит	46	∞	9,2
Монтмориллонит	60	∞	9,2
Гекторит	75	∞	9,6
Пирофиллит	∞	0	0
Тальк	∞	0	0

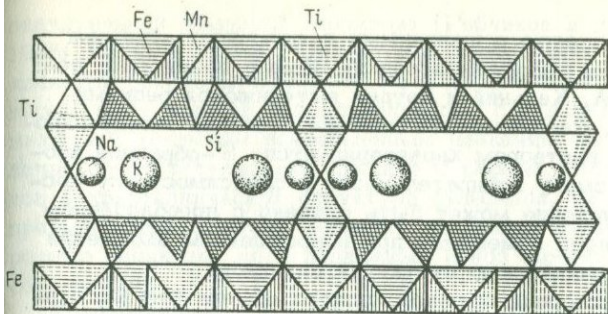
Такие хорошо гидратируемые однозарядные катионы, как Li, Na и K, весьма сильно способствуют набуханию. Если обменные катионы в межслоевом пространстве отсутствуют, набухания не наблюдается. Затруднено набухание и при достаточно большом количестве обменных катионов на единицу площади межслоевой поверхности, как это имеет место в слюдах (Foster, 1951). По данным Вайса, степень набухания зависит от числа зарядов, приходящихся на единицу площади силикатного слоя (Баррер, 1971) (табл. 34).

Таким образом, высокозаряженные (маргарит) и незаряженные (талк, пирофиллит) слоистые силикаты не набухают. Наиболее сильно набухают слоистые силикаты с малой плотностью заряда (нонtronит, монтмориллонит). При этом необходимо отметить, что степень набухания уменьшается с повышением концентрации солей в растворе.

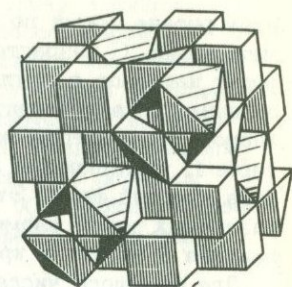
Ионообменные свойства слоистых силикатов определяются содержанием тетраэдрического алюминия. Минералы группы каолинита не содержат обменных катионов. В иллите обменными свойствами обладает K. Минералы группы монтмориллонита в качестве обменных катионов содержат Na и Ca, которые при обмене могут частично замещаться на K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} и другие межслоевые катионы. У вермикулита обменные свойства обнаруживает Mg^{2+} . В результате ионного обмена Mg^{2+} в вермикулите может быть замещен на Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Причем Na, K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} являются взаимозамещающими катионами, а NH_4^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ - взаимонезамещающими

(Allison et al.; 1943; Barshad, 1954). Для многих листовых алюмосиликатов характерен обмен с органическими ионами, которые могут целиком замещать все неорганические катионы в межплоскостном пространстве. Обменная емкость листовых силикатов по отношению к органическим катионам с длинными цепочками значительно выше, чем для неорганических катионов. При этом и степень набухания в органических растворах также значительно выше, чем в воде (Амфлетт, 1966). Способность слоистых силикатов поглощать органические ионы представляет большой технологический интерес (Быков, 1967; Овчаренко и др., 1967; Мерабишвили, Мочабели, 1967; Цицишвили и др., 1967).

Наряду с алюмосиликатами ионообменные свойства обнаруживают также минералы, в которых кроме кремния в кислородных тетраэдрах присутствуют другие анионообразователи (фосфор, титан, цирконий и др.). Наличие ионообменных свойств у титано- и цирконосиликатов хорошо согласуется с представлением Н.В.Белова об ионной функции титана и циркония в силикатах (Белов, 1963). При этом цирконосиликаты, как правило, являются каркасными, а титаносиликаты слоистыми. Характерным примером в этом отношении является астрофиллит (фиг. 65), особенности ионообменных свойств межслоевых катионов которого определяются упорядоченным распределением калия и натрия в кристаллической структуре и изоморфизмом между калием, рубидием и цезием (Челищев, 1972).



Фиг. 65. Кристаллическая структура астрофиллита (Woodrow, 1963)



Фиг. 66. Кристаллическая структура пирохлора в полиэдрическом изображении (Белов, 1956)

К классу комплексных солей существующих и гипотетических кислородных кислот и гетерополикислот наряду с силикатами, алюмосиликатами, цирконосиликатами и титаносиликатами относится также большое количество несилкатных минералов: фосфатов, арсенатов, ванадатов, алюмофосфатов, уранофосфатов, фосфатованандратов танталониобатов и т.д. В этом отношении характерны минералы группы пирохлора, для которых экспериментально установлена ионообменная подвижность катионов группы А. Химический состав природных пирохлоров колеблется в широких пределах и, как правило, в той или иной степени отклоняется от теоретической формулы $A_2B_2X_7$. Кристаллическая структура пирохлора выводится из кубического типа флюорита (CaF_2) церианита (CeO_2) путем удаления части анионов, в результате которого половина кубов превращается в уплощенные октаэдры (группа В), а катионы группы А располагаются в оставшихся кубах (фиг. -66) (Белов, 1956; Пятенко, 1959). Это позволяет рассматривать минералы группы пирохлора как комплексные соли гетерополикислот, структура которых характеризуется наличием каркаса, образованного В-октаэдрами, в полостях которого взаимнонеупорядоченно размещены катионы группы А, слабо связанные с каркасом. Исходя из этих представлений можно легко объяснить тот факт, что катионы группы А проявляют способность к ионному обмену с растворами солей щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов. Косвенным указанием на наличие ионообменных свойств у минералов группы пирохлора служит часто наблюдаемый дефицит катионов в группе А (Бородин, Назаренко, 1957; Гинзбург и др., 1958; Бронштедт-Куплетская, 1966; Семенов и др., 1963), что можно связать с явлением ионообменного декатионирования.

Экспериментальное изучение ионообменного взаимодействия пирохлора с растворами хлоридов натрия, кальция, лантана и иттрия в надкритических условиях показал, что пирохлор избирательно экстраги-

рует редкие земли по сравнению с щелочными и щелочноземельными металлами. С возрастанием содержания редких земель возрастает дефицит катионов в группе А. Кальций и натрий вытесняются редкими землями не эквивалентно. Распределение лантана и иттрия между пирохлором и надкритическим раствором характеризуется S-образной изотермой, указывающей на смену избирательности в зависимости от состава твердой фазы. Это явление может быть связано с преобладанием различных типов изоморфного замещения при ионообменном вхождении лантана и иттрия в кристаллическую структуру пирохлора.

Для большого числа кислородных солей полного обмена без нарушения кристаллической структуры не наблюдается, так как внешние катионы и дополнительные анионы, размещающиеся в полостях каркаса, оказывают значительное стабилизирующее действие. Так для ряда природных фосфатов (апатита, амблигонита) наблюдается только частичное замещение основного катиона, что касается анионной части, то для апатита, например, взаимное замещение фтора и гидроксильной группы может быть полным. Тот факт, что только незначительная часть максимальной изоморфной емкости апатита по отношению к стронцию может быть реализована путем ионного обмена, заставляет отводить важное место в процессе образования смешанных кристаллов апатита явлению обменной рекристаллизации. Действительно, по аналогии с островными силикатами можно предполагать, что для минералов группы апатита изоморфные замещения будут реализовываться главным образом путем разложения исходного минерала и последующей кристаллизации апатита нового состава, в то время как активные центры обмена будут связаны с явлениями полимеризации и частичного гидролиза фосфатов при синтезе (Амфлетт, 1966).

Так же как и для слоистых алюмосиликатов и титаносиликатов, для несиликатных слоистых минералов характерна ионообменная подвижность межслоевых катионов. Ярко выраженные ионообменные свойства обнаруживают, например, урановые слюдки (водные уранофосфаты, ураноарсенаты и уранованадаты). Подобно слоистым алюмосиликатам, урановые слюдки набухают в воде и растворах электролитов, а также в органических жидкостях. Кроме того, в этих минералах постоянно наблюдается явление ионообменного декатионирования. В этом отношении весьма интересны минералы группы торбернита (Ross Evans, 1965), где межслоевые катионы щелочных металлов путем ионного обмена могут быть замещены на водород. Характерен дефицит межслоевых катионов и для астрофиллита. Замещение части катионов группы А пирохлора на водород в результате ионного обмена установлено нашими исследованиями. Во всех этих случаях ион водорода (H^+) связан с кислородом, образуя оксониевую группу H_3O^+ , которая, так же как и аммонийная группа NH_4^+ , обнаруживает ионообменную подвижность не только при лабораторных опытах, но отмечается и в природных минералах (пирохлоре, алуните, ярозите, урановых слюдках и т.д.) (Мельников, Мельник, 1969).

Макроскопический эффект разделения ионов при взаимодействии растворов электролитов с труднорастворимыми сульфидами металлов позволяет рассматривать сульфиды как высокоселективные иониты со

значительной обменной емкостью (Рябчиков и др., 1964; Амфлетт, 1966; Вольхин, 1968). Однако механизм этого процесса, вероятно, является рекристаллизационным. Тем не менее по своим кинетическим параметрам реакции рекристаллизации с участием сульфидов приближаются к типичным ионообменным реакциям без разрушения кристаллической структуры. Это связано с весьма высокой подвижностью ионов в кристаллической структуре сульфидов, на несколько порядков превышающей скорости диффузии не только атомов, образующих кислородные радикалы, но и подвижных ионов внешних сфер кислородных соединений.

Рекристаллизационный механизм обменных реакций с участием сульфидов приводит к тому, что направление обмена в значительной степени контролируется различиями в произведениях растворимости сульфидов обменивающихся металлов. Ионы металлов с меньшим произведением растворимости сульфидов, чем у исходного минерала, будут накапливаться в растворе, а ионы с большим произведением растворимости будут переходить в кристаллическую фазу. Очевидно, что в результате таких реакций могут быть не только реализованы возможные изоморфные замещения, но и осуществлен синтез одних сульфидов за счет других. В динамических условиях это будет приводить к осадочно-хроматографической зональности. Пример такого разделения тяжелых металлов на колонке, содержащей пирит, был рассмотрен ранее.

Обменная емкость сульфидов, как правило, является весьма высокой и обычно соответствует изоморфной емкости. В случае обменного разложения с образованием новой кристаллической фазы может наблюдаться полное вытеснение исходного металла в раствор. Примером может служить образование ковеллина за счет сфалерита в результате обменного разложения (Львович, Вольхин, 1970). Необходимо также отметить, что эквивалентность обмена с участием сульфидов часто нарушается побочными процессами окисления серы и гидролиза катионов металлов.

Ионообменные свойства труднорастворимых окисей и гидроокисей тяжелых металлов обычно связывают с наличием гидроксильных групп (Амфлетт, 1966). В зависимости от основности центрального атома окислы и гидроокислы металлов могут проявлять катионообменные или анионообменные свойства. Для амфотерных металлов наблюдается переход от катионного обмена в щелочных растворах к анионному обмену в кислых растворах. Переход от одного типа к другому происходит в определенном интервале значений pH раствора, зависящем от основности металла.

Обменная емкость гидроокисей обычно не велика. Так, обменная емкость ZrO_2 (баделеита) близка к 1 мг-экв/г и значительно уменьшается при увеличении температуры прокаливании выше $100^\circ C$. Обменная емкость $Zr(OH)_4$ достигает 4 мг-экв/г, что приближается к обменной емкости цеолитов. Однако обычно обменная емкость окисей и гидроокисей тяжелых металлов имеет более низкие значения.

Термографические данные показывают, что окислы тяжелых металлов не образуют гидратов определенного состава. Для циркония это позволяет допускать осаждение в виде заряженного полиэлектролита,

в котором противоионы, компенсирующие избыточный заряд матрицы, обнаруживают ионообменную подвижность (Амфлетт, 1966). Эта модель применима и к ряду других окисей тяжелых металлов. В этом отношении представляют интерес также данные о замещении борокислородных радикалов гидроксильными группами (Сердюченко, 1967). Поэтому окислы с гидроксильными группами, обладающие ионообменными свойствами, можно рассматривать как оксигидратные соли, например, $\text{Na}^+[\text{ZrOOH}]$. Аналогичным образом замещение части кремния на алюминий в кристаллической структуре кварца может приводить к появлению активных центров обмена щелочных металлов, например, $\text{Na}^+[\text{Al}, \text{SiO}_4]$. При этом концентрации активных центров обмена в зависимости от условий синтеза минералов и условий проведения опытов могут колебаться в широких пределах без разрушения каркаса.

Макроскопический ионообменный эффект возможен и при участии окислов в реакциях обменной рекристаллизации (Вольхин, 1969). Эти реакции позволяют, например, провести разделение из растворов железа и алюминия, применяя в качестве ионообменника ZnO . Таким же образом удалось разделить никель и кобальт на $\text{Ni}(\text{OH})_3$ с весьма высоким коэффициентом разделения 2×10^3 .

Алюмосиликатные стекла (в том числе и природные вулканические стекла) представляют собой неорганические полимеры, имеющие заряженную алюмокремнекислородную матрицу, избыточный заряд которой компенсируется катионами, располагающимися в полостях каркаса. Такая структура алюмосиликатных стекол определяет ионообменную подвижность в них целого ряда катионов (в первую очередь щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов). При этом обменная емкость и избирательность алюмосиликатных стекол к различным металлам определяется размером внутрискристаллических полостей и их количеством в единице объема стекла.

Основной характеристикой, позволяющей судить о ионообменных свойствах стекол, является отношение кремния к алюминию в алюмокремнекислородной матрице. В самом общем виде может быть сформулирована следующая закономерность: чем больше отношение кремния к алюминию, тем меньше обменная емкость и больше объем внутрискристаллических полостей, а следовательно, и сродство к крупным катионам. Экспериментальные данные показывают, что алюмосиликатные стекла обнаруживают ионообменные свойства как в присутствии водных растворов, так и в присутствии расплавленных солей. При этом, как правило, наблюдается эквивалентный обмен катионов в соответствии с законом действующих масс (Doremus, 1969). Наряду с ионообменными свойствами алюмосиликатные стекла обнаруживают способность сорбировать молекулярные жидкости (в том числе и воду). Способность к молекулярной сорбции особенно возрастает после вспучивания водных вулканический стекол, так как в этом случае происходит резкое возрастание удельной поверхности стекла.

Рассмотрение диаграмм состояния минеральных систем показывает, что все минералы относительно слагающих их "макрокомпонентов" могут быть разделены на кристаллические фазы переменного состава с полной смесимостью, кристаллические фазы переменного состава с ограниченной смесимостью и кристаллические фазы постоянного состава (Yoder, Stewart, Smith, 1957; Stewart, 1957 и т.д.). Если же в рассмотрение включить и микрокомпоненты, то можно считать, что практически все минералы являются кристаллическими фазами переменного состава. Даже такой классический минерал постоянно-го состава, как кварц, по новым данным содержит в виде структурных примесей Al, K, Na, и некоторые другие элементы (Keith, Tuttle, 1952; Frondel, Hurlbut, 1955). То же относится и к большинству других минералов.

Следует отметить, что возможность изоморфного замещения для макрокомпонентов при заданных физико-химических условиях определяется размерами ионов, необходимостью баланса положительных и отрицательных валентностей и другими кристаллохимическими факторами. При вхождении микропримесей в кристаллическую структуру минералов требования к выполнению этих условий являются значительно менее жесткими, так как микропримеси могут либо замещать ионы основного элемента по обычным схемам изоморфизма, либо внедряться в кристаллическую структуру, вызывая ее дефектность и отклонения от стехиометрического состава. Действительно, перечень элементов-примесей в минералах, как правило, значительно шире перечня элементов, обнаруживающих способность изоморфного вхождения в кристаллическую решетку минералов в макроколичествах (Франк-Каменецкий, 1964).

Рассматривая изоморфизм как способность атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллической структуре минералов, остановимся на двух способах реализации изоморфных замещений. В общем случае все атомы одного сорта или некоторая их часть в структуре минерала могут быть замещены атомами другого сорта непосредственно при кристаллизации. Однако некоторые изоморфные замещения могут быть осуществлены и другим путем - в результате ионного обмена с растворами (расплавами) или парами электролитов без разрушения кристаллической структуры минерала, участвующего в реакции. Поэтому способность атомов замещать друг друга в кристаллической структуре минералов посредством ионного обмена можно считать особым видом изоморфизма - ионообменным изоморфизмом.

При этом важно подчеркнуть принципиальную разницу между изоморфизмом и ионным обменом. Наличие изоморфизма атомов в кристаллической структуре минерала является условием необходимым, но недостаточным для проявления ионообменных свойств. Действительно, целый ряд изоморфных замещений не может быть реализован путем ионного обмена на основе уже готовой кристаллической структуры минерала и осуществляется только в результате синтеза или рекристаллизации. Кроме того, характер изоморфных замещений при заданных

физико-химических условиях определяется кристаллической структурой минералов, а ионный обмен есть свойство, возникающее только в гетерогенных системах типа кристаллическая фаза — жидкость (пар).

Как уже отмечалось, не все изоморфные замещения могут быть реализованы путем ионного обмена. Ионообменные свойства кристаллических минералов переменного состава, проявляющиеся в способности обмениваться изоморфными ионами с жидкими и газообразными электролитами (растворами, расплавами надкритическими флюидами) без разрушения кристаллической структуры, являются результатом значительной неоднородности сил связи в минералах. Поэтому ионообменные свойства характерны в первую очередь для гетеродеемических минералов, где имеют место сильные, в значительной степени ковалентные связи кислорода с центральными атомами и слабые, преимущественно ионные связи внешних ионов с кислородными радикалами (Поваренных, 1966).

Связь ионообменных свойств с кристаллической структурой и взаимоотношения между изоморфизмом и ионным обменом удобно рассмотреть на примере силикатов. При этом важно отметить приспособление кремнезема к основным мотивам из других катионов, в первую очередь катионов октаэдров (Белов, 1962). С этих позиций легко объяснить тот факт, что изоморфные замещения октаэдров пироксенов, амфиболов, слюд не могут быть реализованы путем ионного обмена, в то время как внешние катионы алюмосиликатов обнаруживают ионообменную подвижность.

Алюмосиликаты представляют собой дегетероцепные полимеры, в которых проявляется алюмосиликатная связь Si-O-Al (Черкинский, 1967). В результате компенсаций катионами избыточного положительного заряда полиалюмосилоксанов образуются соответствующие соли (алюмосиликаты), внешние катионы которых слабо связаны с кислородным радикалом и обладают обменными свойствами.

Наиболее отчетливо ионообменные свойства проявлены у каркасных алюмосиликатов. Катионная часть каркасных алюмосиликатов полностью состоит из ионов, компенсирующих избыток отрицательного заряда, вызванный замещением кремния на алюминий. Именно эти катионы и проявляют склонность к ионообменному изоморфизму. У полевых шпатов, обладающих закрытой структурой, способность к катионному обмену проявляется только при повышенных температурах и давлениях. Каркасы фельдшпатоидов и цеолитов имеют открытые полости и каналы. В этих полостях располагаются катионы и анионы, обладающие обменной способностью уже при комнатной температуре. В качестве примера рассмотрим формулу щелочного полевого шпата (K, Na) ... $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, где пунктирной линией показана слабая связь щелочных металлов с алюмокремнекислородным каркасом.

В листовых силикатах, где алюминий может присутствовать как четверной, так и в шестерной координации, обменными являются только межслоевые ионы. Изоморфизм в октаэдрических слоях путем ионного обмена не реализуется. Здесь отчетливо намечается два типа изоморфных замещений: ионообменный изоморфизм межслоевых катио-

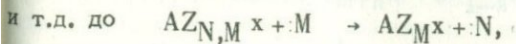
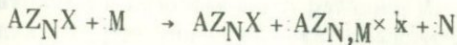
нов и изоморфизм в октаэдрических слоях, который может быть осуществлен только путем синтеза или рекристаллизации минералов. Примером может служить биотит: $K \cdot \frac{1}{2} [OH]_2 (Mg, Fe^{2+})_3 AlSi_3O_{10}$, где обменными являются только межслоевые катионы щелочных металлов.

У силикатов, не содержащих алюминия в четвертной координации, обменных свойств, как правило, не наблюдается, так как у них все катионы прочно связаны в кислородные октаэдры, определяющие мотив кремнекислородных тетраэдров. Для катионов Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} и других это будут ортогруппы, а для крупных катионов Ca, Na и других — диортогруппы (Белов, 1961; Щербина, 1964).

Таким образом, для целого ряда минералов переменного состава, в первую очередь для минералов, являющихся неорганическими полимерами, солями кислородных поликислот и гетерополикислот, характерна способность к ионообменному изоморфизму во внешних сферах соединений без разрушения структуры соответствующих кислородных радикалов. Что касается изоморфизма в кислородных радикалах, то он реализуется только путем синтеза или рекристаллизации минералов. Это необходимо учитывать при оценке возможных путей установления равновесия в процессах минералообразования. Так, если для реакций с участием породообразующих аломосиликатов переменного состава (полевых шпатов, фельдшпатоидов) ионообменный механизм установления равновесия представляется весьма характерным, то для целого ряда темноцветных породообразующих силикатов (оливина, пироксенов, амфиболов, октаэдрических слоев слюд), не обнаруживающих способности к ионообменному изоморфизму, установление равновесия путем полного обмена осуществляться не будет.

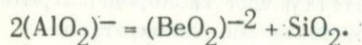
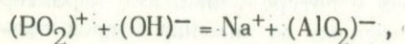
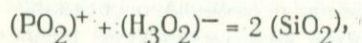
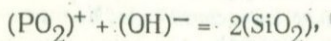
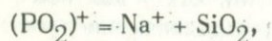
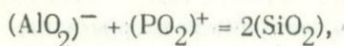
В гетерогенных системах типа: минерал переменного состава — раствор электролита иономорфные замещения могут быть реализованы либо путем ионного обмена без разрушения кристаллической структуры исходного минерала, либо путем синтеза нового минерала за счет вещества исходного минерала и раствора. Очевидно, что в термодинамическом отношении между этими реакциями не будет принципиальной разницы. Различаться они будут механизмом достижения равновесия, а следовательно, и кинетическими параметрами.

Схематически иономорфное замещение в координационной группе комплексного соединения $AZ_N X$ может быть записано в следующем виде:



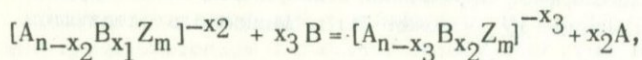
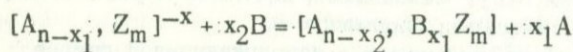
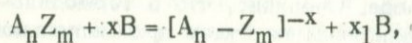
где А — внешний катион; Z_N — кислородный радикал (вместе с дополнительными лигандами при условии, что между атомами N и M существует полный изоморфизм и что в растворе содержится достаточное количество атома M для полного разложения исходного минерала).

В этом отношении значительный интерес представляют синтетические цеолиты, в которых часть кремния или алюминия замещена фосфором или бериллием по изоморфным схемам (Flanigen, Grosse, 1971; Ueda, Koizumi, 1971)

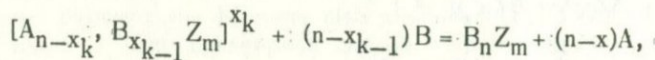


Эти изоморфные замещения реализуются только путем синтеза, в результате которого могут быть получены цеолитоподобные соединения, обладающие как катионообменными, так и анионообменными свойствами в зависимости от знака заряда матрицы.

При замещении внешних катионов или анионов без разрушения кристаллической структуры процесс обычно имеет промежуточную стадию, соответствующую либо дефектности в обменной группе (например, дефицит катионов в структуре пирохлора), либо замещению на промежуточный подвижный ион (протон), либо избыточному количеству обменных ионов (например, внешние гидратные оболочки) (Лэнгфорд, Грей, 1969). Так, для промежуточного состояния дефектности процесс обмена можно представить в следующем виде:



и т.д.



где А и В — обменивающиеся катионы; $n \Rightarrow \sum_{i=1}^k x_i, x_2, \dots, x_n; Z_m$ — кислородный радикал. Для реализации такого механизма необходимо, чтобы некоторые достаточно малые некомпенсированные количества катиона А $\Delta n = x_1, x_2, \dots, x_n$ могли удаляться без разрушения кристал-

тической структуры минерала. Огромное число примеров ионообменных изоморфических замещений дают природные и синтетические цеолиты.

Энергетически более благоприятно замещение через протон, когда при наличии вакансии в промежуточную стадию сохраняется общая электронейтральность кристаллической решетки. Значительное каталитическое действие воды при ионообменных реакциях, вероятно, как раз и можно связывать с промежуточным замещением на протон, коэффициент диффузии которого на много порядков выше, чем для любого другого иона.

Из рассмотрения двух механизмов обменного взаимодействия в гетерогенных системах типа минерал переменного состава — раствор очевидно, что ионообменный механизм изоморфных замещений возможен при условии, что удаление некоторого количества обменного иона без электростатической или пространственной компенсации может быть осуществлено без разрушения кристаллической структуры. Экспериментальные данные показывают, что для целого ряда ионообменных минералов характерен некоторый дефицит катионов или анионов в обменных группах. Например, при ионообменном замещении натрия и кальция в пирохлоре на редкие земли дефицит катионов в группе А приближается к 50%. При этом сохраняется кристаллическая структура исходного минерала. Очевидно, что такая высокая концентрация дефектов не является необходимой. Вероятно, для прохождения ионообменных реакций может быть достаточно, чтобы кристаллическая структура оставалась устойчивой при микроконцентрациях дефектов определенного типа. Действительно, если считать, что для алюмосиликатов промежуточной стадией обмена щелочными металлами с водными растворами является замещение на протон, то можно выделить два крайних случая: цеолиты, для которых возможно полное переведение в водородную форму, и полевые шпаты, содержащие водород (оксоний) в микроколичествах.

Наряду с ионообменными реакциями и обменными реакциями рекристаллизации, соответствующими области устойчивости одного минерала переменного состава в бинарных системах, целесообразно остановиться на реакциях обменного разложения, соответствующих области устойчивости двух минералов постоянного состава в системах, где отсутствует полная смесимость в твердой фазе. По своим кинетическим особенностям эти реакции близки к реакциям обменной рекристаллизации. Таким образом, в гетерогенных системах типа: минерал переменного состава — раствор по особенностям механизма выделяются три группы реакций: 1) ионообменные реакции; 2) реакции обменной рекристаллизации; 3) реакции обменного разложения.

Для простых кристаллов, не обладающих резкой неоднородностью сил связи, разделение на обменные реакции 1 и 2 группы часто теряет смысл. Примером могут служить простые сульфиды, обменные реакции с участием которых по своим кинетическим параметрам близки к типичным ионообменным реакциям, хотя по механизму это скорее реакции рекристаллизации. Скорости реакций обменного разложения также могут быть близки к скоростям ионообменных реакций. Особенно это характерно в тех случаях, когда образующиеся минералы близки по

структуре, и при более высоких температурах в системе существует полная смесимость. Граница между ионообменными реакциями и реакциями обменного разложения определяется характером смесимости в твердой фазе для данной системы при заданных внешних условиях. Разделение на ионообменные реакции и реакции обменной рекристаллизации более условно, так как не определяется термодинамикой систем, а отражает только особенности механизма реализации изоморфных замещений. Однако различия в скоростях реакций ионного обмена и рекристаллизации могут быть настолько значительными, что за время установления ионообменного равновесия реакция рекристаллизации пройдет на пренебрежимо малую величину. Примером может служить сопоставление ионного обмена щелочных металлов и внутрикристаллического упорядочения атомов кремния и алюминия для полевых шпатов.


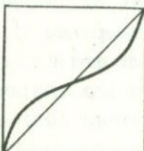
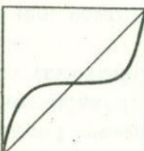
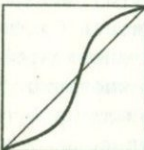

Таким образом, ионный обмен представляет собой один из механизмов реализации изоморфных замещений в гетерогенных системах типа: минерал переменного состава – раствор (газ). В отличие от механизма рекристаллизации ионный обмен происходит без разрушения кристаллической структуры исходного минерала. При этом скорость установления ионообменных равновесий обычно бывает значительно выше скорости установления равновесий путем рекристаллизации. Характерны также различия в температурной зависимости скоростей ионного обмена и рекристаллизации. Как правило, энергии активации ионообменных реакций в полтора – два раза ниже энергий активации рекристаллизации, что определяет достаточно высокие скорости и ионообменных реакций при сравнительно низких температурах.

При протекании обменных реакций в динамических условиях ионообменному механизму соответствует ионообменный хроматографический эффект. Механизм обменного разложения приводит к осадочно-хроматографическому разделению обменных компонентов, контролируемому различиями в произведениях растворимости или рН гидролиза разлагающегося и осаждающего минералов. Оба эти эффекта могут иметь важное значение при геохимической дифференциации элементов в процессах минералообразования.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕР ИЗОТЕРМ ОБМЕНА

Ранее была показана связь между видом $T-y$ и $P-y$ диаграмм и характером изотерм обмена для бинарных ионообменных систем (Челишев, 1970а). Очевидно, что вид $T-y$, $P-y$ и $x-y$ диаграмм (изотерм обмена) тесно связан с кристаллохимическими особенностями минералов, участвующих в ионообменных реакциях. В зависимости от характера измерения избирательности кристаллической фазы с изменением относительных концентраций обменивающихся ионов в растворе можно наметить пять основных типов изотерм обмена (по оси x – состав раствора, по оси y – состав кристаллической фазы в мольных долях обменивающихся компонентов) (табл. 35).

Основные типы изотерм обмена минералов переменного состава

Тип изотермы	Характер реакции	Пример
	Обмен близких по размеру ионов одинакового заряда в минералах с открытой структурой	Na-K; K-Rb для цеолитов
	а) Обмен ионов различного заряда в минералах с достаточно открытой структурой	Na-Ca, Ba для цеолитов, Na, Ca-TR для пирохлора
	б) Обмен ионов, входящих в различные структурные позиции	K-Na для астрофилита
	Обмен ионов различного размера в минералах с достаточно открытой структурой	K-Cs для астрофилита, La-Y для пирохлора
	Обмен ионов в системах с ограниченной смесимостью в кристаллической фазе	K-Na для щелочных полевых шпатов в области сольвуса

Изотермы первого типа характеризуются избирательностью к одному иону во всем интервале изменения концентраций. Они симметрично располагаются по одну сторону от диагонали K-1 и приближаются по форме к гиперболам, определяемым константами ионообменных равновесий в соответствии с законом действующих масс. В ряде случаев

изотермы этого типа могут обнаружить отклонения от симметричного расположения относительно диагонали К-1 в результате смещения точки максимального удаления от диагонали, либо в результате появления на изотерме точки перегиба, связанной с прохождением избирательности через максимум или минимум, при условии, что относительная избирательность кристаллической фазы не меняется на обратную (изотерма не пересекает диагональ К-1). Изотермы этого типа отражают слабую зависимость избирательности от состава кристаллической фазы и наблюдаются при обмене близких по свойствам ионов для минералов с открытой структурой. Они характерны при обмене близких по размеру ионов одинакового заряда для цеолитов.

Изотермы второго типа характеризуются первоначальной избирательностью к противоиону, которая сменяется избирательностью к основному иону при пересечении диагонали К-1. Этот тип изотерм наблюдается обычно при обмене ионов различного заряда для минералов с достаточно открытой структурой. При обмене одновалентных катионов на двух- и трехвалентные наблюдается первоначальное избирательное поглощение многовалентных ионов, что приводит при условии сохранения электронейтральности к значительному дефициту обменных катионов и смене избирательности на обратную, направленную на уменьшение этого дефицита. Примером могут служить изотермы обмена натрия на кальций и барий для шабазита и стронция для клиноптилолита или натрия и кальция на редкие земли для пирохлора.

Тот же вид изотерм для минералов с более закрытой структурой наблюдается при обмене ионов, входящих в различные структурные позиции. При этом вид изотерм будет определяться степенью разупорядочения обменных ионов. В случае образования в результате ионного обмена полностью упорядоченного промежуточного соединения будут иметь место изотермы третьего типа, характеризующиеся наличием горизонтального участка, соответствующего упорядоченному минералу постоянного состава. Очевидно, что степень разупорядочения будет определяться внешними условиями (в первую очередь температурой). Если при сравнительно низких температурах состав упорядоченного минерала слабо зависит от состава раствора, то с возрастанием температуры не только уменьшается общая степень упорядочения, но и увеличивается зависимость степени упорядочения от состава раствора. Поэтому состав раствора наряду с температурой выступает как фактор степени упорядочения обменных ионов. Близкие к горизонтальным участки изотерм, обусловленные упорядоченным распределением обменных ионов, наблюдаются для нефелина. Изотермы этого типа установлены также при обмене калия и натрия для астрофиллита.

Изотермы четвертого типа характеризуются первоначальной избирательностью к основному иону, которая уменьшается с уменьшением его количества и сменяется на обратную, что для минералов с достаточно открытой структурой обычно не сопровождается изменением структуры кислородных радикалов. Такая смена избирательности может быть связана с изменением свободного внутрискристаллического объема, обусловленным различиями в размерах обменивающихся ионов. Примером может служить обмен лантана и иттрия для пирохлора или калия и це-

зия для астрофиллита, связанный с изменением дефицита обменных катионов.

Тот же вид изотерм наблюдается, когда замещение основного иона, определяющего кристаллическую структуру исходного минерала на противоположный, приводит к структурным изменениям кислородного радикала. При этом отклонении от диагонали $K = 1$, как правило, бывает весьма значительным и при составе раствора, близком к экстремальному, происходит изменение состава кристаллической фазы в широком интервале концентраций. Положение точки перегиба изотермы распределения будет определяться соотношением обменивающихся компонентов, при котором происходит структурное изменение кристаллической фазы. Только после фазового превращения, вызванного увеличением содержания противоположного иона выше определенного предела, наблюдается смена избирательности на обратную. При наличии в данных условиях полной смесимости фазовое превращение не будет сопровождаться распадом исходного минерала. Характерным примером в этом отношении могут служить изотермы обмена для щелочных полевых шпатов при температурах выше максимума линии сольвуса.

Для пятого типа изотерм обмена характерно появление двухфазной области, обусловленной распадом исходного минерала после достижения в результате ионного обмена концентрации насыщения. Основной особенностью изотерм этого типа является наличие вертикального участка, соответствующего устойчивости двух кристаллических фаз, где возрастание в исходном растворе одного из компонентов полностью компенсируется увеличением количества соответствующего минерала, и состав раствора удерживается на постоянном уровне вплоть до полного исчезновения одной из кристаллических фаз. Этот тип изотерм наблюдается для всех ионообменных систем, где нет полной смесимости в кристаллической фазе. Примером могут служить те же щелочные полевые шпаты в области сольвуса. На примере щелочных полевых шпатов видно, что с ростом упорядочения кремния и алюминия в полевошпатовом каркасе обменная емкость значительно уменьшается, а следовательно, расширяется двухфазная область (Челищев, Боруцкая, 1972). Есть основания считать, что эта закономерность может быть распространена и на другие минералы.

Из приведенного выше рассмотрения кристаллохимических особенностей ионообменных минералов очевидно, что изотермы первого, второго и отчасти третьего типа будут характерны для минералов с достаточно открытой структурой, где обменные ионы слабо связаны с кислородными радикалами и заполняют не все возможные полости. Сюда в первую очередь должны быть отнесены цеолиты и цеолитоподобные минералы, а также некоторые фельдшпатоиды и набухающие слоистые минералы, в структуре которых часть внутрикристаллических полостей остается вакантной. В результате этого даже при больших различиях в свойствах обменных ионов заметных изменений в кислородных радикалах наблюдаться не будет. Изотермы четвертого и пятого типа характерны для минералов с более закрытой структурой, где процесс обмена тесно связан со структурными изменениями кислородных радикалов. Таковы, например, щелочные полевые шпаты, минералы группы нефелина и т.д.

Рассмотренные типы изотерм являются простейшими. Очевидно, что возможны сложные случаи, когда суммарная изотерма содержит элементы изотерм разных типов. Особенно это характерно для минералов с достаточно закрытой структурой, у которых обменные ионы находятся в различных структурных позициях, и процесс разупорядочения, обусловленный изменением состава раствора, приводит к распаду исходного минерала. Примером могут служить изотермы для нефелина (Debron, 1965).

С изменением внешних условий в соответствии с фазовыми соотношениями в ионообменных системах может наблюдаться переход от одного типа изотерм обмена к другому. Так, например, изотерма 400°C для астрофиллита будет приближаться к третьему типу, соответствующему полному упорядочению обменных ионов, а изотеры 500 и 600°C будут относиться ко второму типу, характеризующемуся значительной зависимостью степени упорядочения от состава раствора. Для полевых шпатов при температурах выше максимума линии сольвуса будут характерны изотермы четвертого типа, соответствующие смене избирательности, обусловленной переходом от моноклинного санидина к триклинному альбиту при полной смесимости в кристаллической фазе, а при более низких температурах — изотермы пятого типа, соответствующие распаду исходного минерала после достижения концентрации насыщения в результате ионного обмена.

Таким образом, изотермы обмена имеют важное значение для анализа ионообменных свойств минералов, так как они наряду с информацией о характере ионообменного распределения компонентов между минералами и растворами и степени их разделения в процессе обмена позволяют судить о структурных позициях обменных ионов в минералах переменного состава.

КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

Результаты экспериментального изучения ионообменных свойств минералов переменного состава позволяют наметить группу элементов, которые обычно обладают ионообменной подвижностью в кристаллических структурах этих минералов. Сюда в первую очередь относятся водород, оксоний, щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы, а также некоторые другие крупные катионы. В отличие от этих ионообменных элементов другую обширную группу образуют элементы, изоморфные замещения между которыми не могут быть реализованы путем ионного обмена. Как правило, это высоковалентные элементы с малыми размерами, образующие кислородные радикалы. В эту группу прежде всего входят кремний, алюминий, фосфор, титан, цирконий, тантал, ниобий, а также целый ряд других элементов, склонных образовывать с кислородом устойчивые комплексные анионы.

Данные о связи ионообменных свойств с кристаллической структурой позволяют наметить некоторые классификационные признаки ионообменных минералов, учитывающие степень неоднородности сил связей, степень открытости структуры, тип активных центров обмена, механизм

лимитирующей стадии обменной реакции и т.д. Очевидно при этом, что классификация минералов на основании ионообменных свойств должна также учитывать, что эти свойства будут в значительной степени зависеть от внешних условий, в первую очередь от температуры.

Как уже отмечалось, по механизму обменного взаимодействия с растворами минералы переменного состава делятся на две группы. К первой группе относятся минералы, изоморфные замещения в которых могут быть реализованы путем ионного обмена без разрушения кристаллической структуры. Именно эти минералы и являются, собственно, ионообменниками. Однако в определенных условиях эффект, макроскопически аналогичный ионному обмену, может наблюдаться и при рекристаллизационном механизме обмена. Это в первую очередь относится к сульфидам, для которых характерны высокие скорости реакций обменной рекристаллизации. В эту же группу входят и некоторые простые окислы. Эти минералы в последнее время привлекают все больший интерес как минеральные иониты. Поэтому мы выделяем вторую группу минералов-ионитов, характеризующуюся рекристаллизационным механизмом обменных реакций, помня, что в строгом смысле слова только минералы первой группы обладают ионообменными свойствами. Для каждой кристаллической структуры появление активных центров обмена является результатом многих факторов, в том числе и внешних условий. Действительно, в достаточно закрытой каркасной структуре санидина ионообменная подвижность щелочных металлов проявляется только в надкритических условиях, в то время как цеолиты и большинство фельдшпатоидов обнаруживают ионообменные свойства уже при комнатной температуре. С другой стороны, многие окислы обнаруживают ионообменные свойства, связанные с активными центрами обмена, внешних катионов комплексных координационных соединений или катионов, расположенных в полостях каркасных структур, появляющихся в исходных минералах в результате отклонений от стехиометрии при синтезе или рекристаллизации, как это было показано для бадделита или кварца. Следовательно, они должны быть отнесены к собственно ионообменным минералам.

Таким образом, мы видим, что разделение минералов на группы по ионообменным свойствам не будет непосредственно совпадать с кристаллохимической классификацией (Поваренных, 1966). Действительно, в первую группу, собственно, ионообменных минералов попадают минералы самых различных классов, дальнейшая классификация которых будет проведена нами по типам активных центров обмена.

Необходимым условием появления активных центров обмена в кристаллической структуре минералов является резкая неоднородность сил связи, обуславливающая высокую устойчивость кислородных радикалов, где имеют место сильные, в значительной степени ковалентные связи кислорода с центральными атомами и наличие слабых, преимущественно ионных связей обменных ионов с кислородными радикалами. При этом обменные ионы должны оказывать лишь слабое стабилизирующее действие на структуру кислородного радикала. Эти условия наиболее полно реализуются при координационном, каркасном и слоистом мотивах структуры минералов, обеспечивающих полимеризацию координа-

Кристаллохимическая классификация активных центров обмена

Структурный мотив кислородных радикалов	Типы активных центров обмена	Типы кислородных радикалов	Пример
Координационный переходный к каркасному	Катионы и анионы внутрикристаллических полостей	Титано-тантало-ниобаты и т.д.	Минералы группы пироклора
Каркасный	Катионы и анионы полостей каркаса	Алюмосиликаты, цирконосиликаты, алюмофосфаты, бериллофосфаты и т.д.	Цеолиты, фельдшпатовиды, полевые шпаты, катаплевит, амблигонит
Слоевой	Межслоевые катионы и анионы	Алюмосиликаты, титаносиликаты, ураносиликаты, уранованадаты, ураноарсенаты, уранофосфаты и т.д.	Слюды, глинистые минералы, астронфиллит, урановые слюдки

ционных полиэдров с образованием бесконечных 2-х и 3-мерных полимерных матриц (табл. 36). Однако наличие координационных, каркасных или слоистых структурных мотивов является условием необходимым, но не достаточным для возникновения ионообменных свойств. Появление активных центров обмена возможно только при условии, что кислородный радикал не является электронейтральным и минерал содержит внешние ионы, компенсирующие избыточный заряд. Так, например, электронейтральный кремнекислородный каркас кварца не содержит обменных ионов и активные центры обмена возникают в каркасных силикатах в связи с замещением кремния алюминием. То же относится и к слоистым силикатам, где такие минералы, как тальк или пиррофиллит, имеющие незаряженные слои, не обнаруживают ионообменных свойств, в то время как слюды и другие слоистые минералы с заряженными слоями содержат в межслоевом пространстве обменные ионы. Постоянное наличие ионообменных свойств у минералов переменного состава, являющихся алюмосиликатами, бериллосиликатами и т.д., легко объяснить тем, что именно в этих соединениях проявляется тенденция координационных полиэдров соединяться только вершинами своих тетраэдров (Si, B, Al, Be) или октаэдров (Ti, Zr, U), образуя, каркас-

ные или слоистые бесконечные полимерные матрицы. При этом не только алюминий, бор и бериллий, но также титан, цирконий, фосфор и уран выполняют анионные функции (Белов, 1963; Бакакин, Белов, 1964; Поваренных, 1966).

Таким образом, путем ионного обмена без разрушения кристаллической структуры могут быть реализованы только изоморфные замещения внешних катионов и дополнительных анионов комплексных соединений, кислородные радикалы которых представляют собой бесконечные полимерные матрицы, имеющие достаточно открытые внутрикристаллические полости, где помещаются обменные катионы. Изоморфные замещения в других структурных позициях могут осуществляться только путем синтеза или рекристаллизации с разрушением структуры исходного минерала. В первую очередь это относится к изоморфизму центральных атомов кислородных радикалов.

Как было показано в экспериментальной части работы, ионообменные реакции характеризуются сравнительно низкими значениями энергии активации. Это позволяет рассчитывать, что скорости ионообменных реакций не будут особенно резко замедляться с понижением температуры. Действительно, целый ряд минералов проявляет ионообменные свойства уже при комнатной температуре.

Это относится к минералам с достаточно открытой структурой (цеолиты, слюды). Минералы с более закрытой структурой обнаруживают ионообменные свойства только при достаточно высоких температурах. Так, например, для щелочных полевых шпатов заметные скорости обмена наблюдаются только в надкритических условиях. Если учитывать, что скорости всех ионообменных реакций увеличиваются с возрастанием температуры и одновременно увеличивается изоморфная емкость, то становится очевидным особенно важное значение ионообменных реакций для эндогенных процессов минералообразования.

Ионообменные реакции и реакции рекристаллизации резко различаются по своим кинетическим параметрам. В качестве примера можно привести кинетические параметры реакций с участием алюмосиликатов (табл. 37). Ионообменные реакции характеризуются гораздо более высокими значениями коэффициентов диффузии изоморфных ионов и значительно более низкими величинами энергий активации по сравнению с реакциями рекристаллизации. Поэтому, как правило, абсолютные скорости ионообменных реакций на много порядков выше скоростей реакций рекристаллизации, а уменьшение скоростей ионообменных реакций с понижением температуры гораздо менее значительно, чем для реакций рекристаллизации. Эти различия могут быть настолько велики, что за время установления ионообменного равновесия реакция рекристаллизации кислородного радикала пройдет на пренебрежимо малую величину. Так, например, за время установления ионообменного равновесия калия и натрия в надкритических условиях степень упорядочения кремния и алюминия в каркасе исходного образца К-полевого шпата практически не изменяется.

Различия в механизме реализации изоморфных замещений позволяют считать, что при гетеровалентном изоморфизме с одновременным участием обменных ионов и атомов кислородных радикалов определя-

Кинетические параметры ионообменных реакций и реакций рекристаллизации для алюмосиликатов в надкритических условиях

Тип реакции	Характеристика системы	E, ккал/моль	D, см ² /сек, 500°C
Ионный обмен	Обмен щелочных металлов в открытых структурах	10-20	10 ⁻⁹
	Обмен щелочных металлов в закрытых структурах	15-25	10 ⁻¹¹
Рекристаллизация	Диффузия кислорода в полевых шпатах	50-60	10 ⁻¹⁶
	Диффузия кремния и алюминия в кислородных радикалах	60-70	10 ⁻²⁰
	Разрушение алюмокремнекислородных радикалов	100-200	

ющими являются изоморфные замещения в кислородных радикалах, а изоморфизм обменных ионов носит компенсационный характер. Кроме того, в минералах с достаточно открытой структурой гетеровалентные изоморфные замещения могут происходить не за счет компенсации избытка заряда изоморфными замещениями в анионной части, а за счет дефицита обменных ионов. В этом отношении характерна возможность широкого замещения в пирохлоре натрия и кальция редкими землями путем ионного обмена в надкритических условиях с возникновением значительного дефицита катионов в группе А (Челишев, Марьина, 1971).

Анализ связи ионообменных свойств с кристаллической структурой минералов позволяет предполагать наличие активных центров обмена у большого числа минеральных видов, до сих пор не изучавшихся в этом отношении.

В классе окислов имеется большое число минералов с координационным, каркасным и слоевым мотивами кристаллической структуры. Однако все простые и многие сложные окислы образуют электронейтральные кислородные радикалы, не содержащие обменных ионов. Ионообменные свойства обнаруживают только минералы, относимые к сложным окислам и являющиеся по существу солями существующих или гипотетических кислородных кислот или гетерополикислот, где по характеру анизотропии сил связи и структурным особенностям можно вы-

делить устойчивый кислородный радикал, избыточный заряд которого компенсируется внешними катионами и анионами, обладающими ионообменными свойствами. Для координационных соединений здесь наряду с пирохлором ионообменные свойства можно ожидать у сведенборгита и кальцитита. Вероятно наличие ионообменных свойств также у некоторых минералов из группы перовскита и эвксинита.

В классе силикатов появление ионообменных свойств, как правило, связано с замещением кремния в кислородных радикалах алюминием, бором, фосфором, бериллием, титаном, цирконием и ураном. Поэтому наличие ионообменных свойств можно ожидать у каркасных минералов группы данбурита, ридмерджнерита, петалита, скаполита, уссингита, нефита, барилита, чкаловита, бавенита, бериллосодалита, эвидимита, бенитоита, лейкофенита, власовита, дэлита, баотита, батисита, айкинита, нарсарсукита, ловозерита, эльпидита и некоторых других. То же относится и к слоевым силикатам, где ионообменные свойства можно ожидать у минералов группы ксантофиллита, битиита, эпидидимита, бафертисита, лампрофиллита, виноградовита, мурманита (молекулярная сорбция), складовскита, козалита, ункита и некоторых других.

Есть основания считать, что ионообменные свойства могут обнаруживаться и у некоторых минералов с кольцевым или цепным структурным мотивом при условии, что кислородный радикал перестает быть электронейтральным и в кристаллической структуре минерала имеются полости для размещения обменных ионов. В этом отношении интересным может оказаться берилл, для которого характерно вхождение в каналы структуры щелочных катионов, компенсирующих избыток отрицательного заряда кислородного радикала, вызванного замещением алюминия магнием или бериллия литием. Однако такая возможность не является характерной, так как кремнекислородные тетраэдры, соединяясь с кислородными тетраэдрами или октаэдрами других металлов - анионообразователей, наиболее часто дают каркасные или слоевые структурные мотивы.

В других классах также могут быть намечены возможные минералы - ионообменники. Для боратов можно предполагать ионообменные свойства у минералов группы родицита, гарелсита, тьонелита, хилгардита и хаулита; для ванадатов - у минералов группы карнотита; для арсенатов - у минералов группы фармаксидерита, халимондита и арсенуранилита. Класс фосфатов содержит значительное количество возможных минеральных ионитов. Это минералы группы херлбатита, бериллонита, таранакита, фосфуранилита и некоторые другие. Среди сульфатов, карбонатов и нитратов проявление ионообменных свойств можно ожидать у весьма ограниченного числа минералов, таких, как натрокальцит или шрекингерит.

Для галлоидных минералов наличие ионообменных свойств также не является характерным, так как в эти классы попадает большое число простых солей, а комплексные соли, которые в структурном отношении могли бы представлять интерес как ионообменники, обычно довольно легко растворимы. Только в классе фторитов можно наметить ряд предполагаемых минеральных ионитов. Это - минералы группы накалькифита, криолитионита, чухровита, веберита и хиолита.

РОЛЬ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Проведенный выше анализ ионообменных свойств минералов переменного состава, основанный на экспериментальном изучении ионообменных равновесий и кинетики ионного обмена, позволяет оценить роль ионообменных реакций в природных процессах минералообразования. Становится очевидным значение ионного обмена как одного из механизмов установления равновесия между сосуществующими минералами и минералообразующими растворами в соответствии с меняющимися внешними условиями, а также явная недооценка ионообменного хроматографического эффекта как важного фактора геохимической дифференциации элементов.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

Наиболее обширную группу ионообменных минералов составляют порообразующие алюмосиликаты, полевые шпаты и слюды (биотит, мусковит, флогопит), которые являются основными минералами магматических и метаморфических пород кислого и среднего составов, а также связанных с ними пегматитов и метасоматитов. В некоторых метаморфических и метасоматических породах наряду с полевыми шпатами присутствует также скаполит. Для изверженных и метаморфических пород характерен ортоклаз, ортоклаз – микропертит, микроклин, микроклин – микропертит и микроклин – пертит, а для эффузивных пород – санидин, санидин – криптопертит, анортоклаз и анортоклаз – криптопертит.

В щелочных породах и пегматитах наряду с полевыми шпатами появляется значительное количество нефелина, являющегося самым распространенным фельдшпатоидом. Здесь же обычно встречается содалит. Канкринит характерен для массивов щелочных пород, связанных с карбонатитами. Характерными фельдшпатоидами для некоторых эффузивных пород являются нефелин и лейцит, а также анальцит. Из слоистых ионообменных минералов наиболее широко распространены в изверженных и метаморфических породах слюды. В щелочных породах, кроме того, довольно часто встречается астрофиллит. Все эти минералы образуются при высоких температурах в процессах магматической кристаллизации, метаморфизма и высокотемпературного метасоматоза.

Вторую обширную группу природных ионообменных минералов вслед за полевыми шпатами, фельдшпатоидами и слюдами образуют водные алюмосиликаты — цеолиты, глинистые минералы, гидрослюды. Все они образуются в достаточно низкотемпературных гидротермальных условиях или в результате гипергенных процессов.

Для цеолитов характерно образование в миндалинах и трещинах основных эффузивов. В некоторых интрузивных породах цеолиты развиваются за счет полевых шпатов, нефелина и содалита. Широко распространены цеолиты также в осадочных толщах (Дир, Хауи, Зусман, 1966). При этом минералогические проявления цеолитов весьма многочисленны. Однако достаточно крупные месторождения важных в технологическом отношении высококремнистых цеолитов, как правило, связаны с эффузивно-осадочными породами (Sheppard, 1971; Minoto, Utoda, 1971).

В Советском Союзе в последние годы обнаружены значительные месторождения аутигенных цеолитов (Михайлов, и др., 1970, 1971). Специальное внимание нами было уделено крупным месторождениям клиноптилолита в Грузинской ССР (Дзегви), Туркменской ССР (Бадхыз), Азербайджанской ССР (Ай-Даг), Армянской ССР (Новый Кохп), представляющим собой достаточно протяженные пластовые залежи цеолитизированных туфогенно-осадочных пород. Состав пирокластического материала, подвергшегося диогенетической цеолитизации, судя по реликтовым минералам в клиноптилолите, близок для различных изученных нами месторождений. Основными реликтовыми минералами являются полевые шпаты, кварц и биотит. Кроме клиноптилолита в качестве аутигенных минералов могут присутствовать небольшие количества других цеолитов, а также кальцит и монтмориллонит. Отличительной особенностью этих месторождений является высокое содержание клиноптилолита. По данным рентгеновской дифрактометрии и минералогического анализа, оно составляет 80-95%.

Процессы, приводящие к цеолитизации туфогенно-осадочных толщ, носят региональный характер. Поэтому аутигенные месторождения клиноптилолита являются наиболее перспективными как по своим запасам, так и по благоприятным условиям залегания. Высокое содержание клиноптилолита в туфах позволяет ставить вопрос об их использовании в качестве высокоселективного сорбента без предварительного обогащения. Одновременно для специальных целей легко может быть получен концентрат, приближающий к 100% содержанию клиноптилолита.

По своему химическому составу клиноптилолит из различных изученных нами месторождений отличается незначительно. Количество минеральных примесей, которые не удалось удалить при центрифугировании в тяжелых жидкостях и отборке, было оценено по данным минералогического анализа и содержанию катионов, не участвующих в ионном обмене. Это позволило внести поправки на содержания микровключений и рассчитать количества атомов в элементарной ячейке, входящие на 72 атома кислорода (табл. 38). Основные отличия в клиноптилолите из разных месторождений касаются ионообменных катионов, что указывает на некоторые особенности в составе минералообразующих растворов.

Химический состав клиноптилолита из туфогенно-осадочных месторождений СССР

Компоненты, вес. %	Дзегви	Бадхыз	Ай-Даг	Новый Кохп
SiO ₂	62,36	67,00	65,90	65,45
TiO ₂	0,39	0,19	0,09	0,17
Al ₂ O ₃	13,14	11,72	12,20	12,92
Fe ₂ O ₃	1,63	0,71	1,01	0,84
FeO	-	0,12	0,18	0,37
MgO	0,92	0,88	0,57	0,90
CaO	2,72	3,35	4,05	4,13
Na ₂ O	3,92	3,10	2,55	0,84
K ₂ O	1,20	1,25	1,18	1,96
H ₂ O ⁺	8,32	5,58	6,20	7,22
H ₂ O ⁻	5,33	4,80	5,25	5,30
CO ₂	-	1,40	1,00	0,13
Сумма	100,02	100,01	100,18	100,23

Содержание ионов и воды в пересчете на 72 атома кислорода

Si	28,94	29,20	29,26	29,55
Al	7,07	6,96	6,78	6,57
Mg	-	0,20	0,21	0,10
Ca	1,27	1,15	1,58	2,20
Na	3,66	3,22	2,40	0,70
K	0,68	0,79	0,69	1,22
O	72,00	72,00	72,00	72,00
H ₂ O	21,50	19,00	20,00	19,00

Значительные различия в составе обменных катионов для клиноптилолита из различных месторождений СССР имеют определенное технологическое значение, так как позволяют наметить типы руд с различной преобладающей катионной формой цеолита: 1) преимущественно натриевая форма (Дзегви, Бадхыз); 2) натриево-кальциевая форма (Ай-Даг); 3) калиево-кальциевая форма (Новый Кохп). Учет катионной специфики клиноптилолита из различных месторождений необходим при вовлечении этого цеолита в сферу промышленного использования.

Большую самостоятельную группу природных сорбентов образуют глинистые минералы, из которых наибольшее значение имеют каолинит, иллит, глауконит, монтмориллонит, сопонит, вермикулит, аттапульгит и сепиолит. Все эти минералы образуются в результате гидротермальных изменений и выветривания породообразующих алюмосиликатов. Так, важные в промышленном отношении бентонитовые глины, состоящие в основном из монтмориллонита и бейделита, образуются в результате диогенетических изменений основных эффузивов и пирокластических пород. Вермикулит является продуктом гидротермального изменения биотита. Целый ряд глинистых минералов образует переотложенные месторождения в осадочных породах.

Наряду с кристаллическими ионообменными минералами широким распространением пользуются также кислые вулканические стекла, представляющие собой аморфные алюмосиликатные ионообменники. В этом отношении наибольший интерес представляют кислые вулканические стекла с высоким содержанием воды (перлиты), вспучивающаяся при нагревании (Наседкин, 1963).

ЗНАЧЕНИЕ ИОНООБМЕННОГО МЕХАНИЗМА УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Наличие ионообменных свойств у большого числа важных породообразующих и рудных минералов, а также особенности кинетики ионного обмена позволяет отводить ионообменным реакциям весьма важное место в природных процессах минералообразования. Особенно это относится к эндогенным процессам, так как с повышением температуры значительно расширяется круг минералов, обладающих ионообменными свойствами, увеличивается обменная емкость, а также значительно возрастают скорости ионообменных реакций. Поэтому естественно отводить значительное место ионообменному механизму установления равновесия при гранитизации, метаморфизме, автоматоматических процессах, связанных с интрузиями, и т.д. (Тугаринов и др., 1963; Поспелов, Каушанская, 1964; Поспелов, 1966; Гинзбург, 1963; Гинзбург, Ставров, 1969; Шипулин, 1969; Челишев, 1965а, 1967б). Кроме того, можно ожидать, что ионообменные реакции будут иметь важное значение при геохимической дифференциации элементов (Виноградов, 1969; Челишев, 1971б).

При этом необходимым условием протекания ионообменных реакций будет присутствие поровых растворов (Коржинский, 1955; Овчинников, 1967; Маракушев, 1968а; Набоко, 1968).

Многочисленные геологические наблюдения убедительно показывают, что для природных процессов минералообразования характерно локальное достижение равновесия, обусловленное тем, что изменение внешних факторов состояния в каждом элементарном объеме породы происходит значительно медленней установления равновесия (Коржинский, 1957). При этом в целом ряде случаев речь может идти не только о локальном равновесии в элементарном объеме породы, но и о достаточно больших объемах пород (Перчук, 1968, 1970).

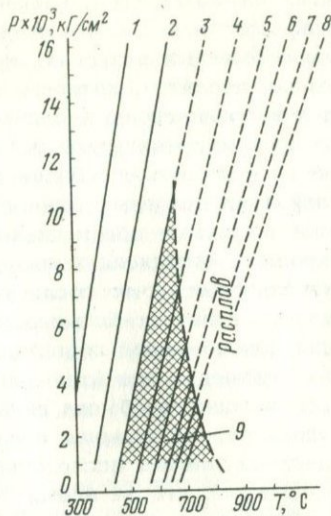
Кинетические особенности ионообменных реакций позволяют рассматривать ионный обмен как один из важных механизмов установления равновесия в пределах земной коры. Как было показано выше, уже при комнатной температуре целый ряд важных породообразующих и рудных минералов переменного состава (глины, слюды, цеолиты, некоторые сульфиды и окислы) проявляют ионообменные свойства. С повышением температуры (особенно в надкритических условиях) число минералов, обнаруживающих ионообменные свойства, значительно увеличивается. В этих условиях ионообменные реакции проходят с участием таких важных породообразующих минералов, как полевые шпаты, нефелин, значительно увеличивается обменная емкость слюд и целого ряда других минералов. Очевидно, что в присутствии растворов эти минералы будут чутко реагировать на изменение внешних условий и их состав будет непрерывно меняться. Поэтому ионообменные равновесия будут фиксировать не начальные условия минералообразования, а момент "закалки", связанный либо с резким понижением температуры, либо скорее всего, с уходом активных растворов.

Как уже отмечалось, с повышением температуры значительно возрастают скорости ионного обмена и увеличиваются максимальные обменные емкости минералов переменного состава. Возрастание давления, наоборот, значительно снижает обменную емкость большинства минералов. Поэтому следует ожидать, что ионообменный механизм установления равновесия будет иметь существенное значение только в определенной зоне земной коры. По характеру ионообменных реакций может быть выделена поверхностная зона, где в ионообменных реакциях могут участвовать глинистые минералы, слюды, цеолиты, некоторые окислы и сульфиды (Перельман, 1968), и зона малых и средних глубин (первые километры), где в связи с возрастанием температуры ионообменные свойства обнаруживают все породообразующие алюмосиликаты и целый ряд других важных породообразующих и рудных минералов. С дальнейшим увеличением глубины следует ожидать затухания ионообменных реакций.¹

В этом отношении характерно изменение обменной емкости К-полевого шпата в зависимости от температуры и давления (фиг. 67). Из приводимой схемы видно, что область, где обменная емкость К-полевого шпата достаточно велика (больше 20 мольн. %), простирается при температуре 600°C до давлений около 10 000 кг/см². При этих давлениях происходит уменьшение обменной емкости почти на 80 мольн. %. При сверхвысоких давлениях (12 000 кбар) санидин переходит в более плотную тетрагональную модификацию, для которой трудно предполагать наличие ионообменных свойств (Ringwood a. oth., 1967)

Фиг. 67. Зависимость обменной емкости К-полевого шпата от температуры и давления

Мольный % Na в К-поле-
вом шпате: 1 - 5; 2 - 10;
3 - 20; 4 - 30; 5 - 40; 6 -
50; 7 - 70; 8 - 100; 9 - об-
ласть значительной обменной
емкости щелочного полевого
шпата



Однако мы не можем связывать нижнюю границу зоны развития ионообменных реакций с уменьшением обменной емкости, обусловленной возрастанием давления, так как приходится ожидать резкого затухания ионообменных реакций, связанных с полным закрытием микропор, на гораздо меньших глубинах.

ИОННООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Ионообменное перераспределение компонентов между сосуществующими минералами переменного состава в соответствии с меняющимися внешними условиями можно рассматривать как один из важных процессов, контролируемых ионообменными свойствами минералов. Особое значение такое перераспределение обменных ионов в присутствии поровых растворов приобретает при региональном метаморфизме (Маракушев, 1965) и при послемагматическом автometасоматозе изверженных пород (Челишев, 1967б; Перчук, 1968). Действительно, значительные скорости ионообменных реакций позволяют считать, что при достаточно малом размере зерен, слагающих кристаллический агрегат, ионообменные равновесия, соответствующие новым внешним условиям, будут устанавливаться в геологических масштабах времени мгновенно. Это в первую очередь относится к породообразующим алюмосиликатам (Челишев, 1970б), но необходимо также учитывать наличие ионообменных свойств и у аксессуарных минералов (Ляхович, 1968).

Из изложенных выше представлений о соотношениях между ионным обменом и изоморфизмом видно, что процесс ионообменного перераспределения будет наблюдаться только для обменных ионов (катионов щелочных металлов полевых шпатов и фельдшпатоидов и цеолитов,

межслоевых катионов слюд, внешних катионов сложных тантало-ниобатов, уранофосфатов и т.д.), в то время как изоморфные ионы не участвуют в ионообменных реакциях; кремний и алюминий в каркасе полевых шпатов и цеолитов, катионы октаэдрических слоев слюд, ниобий и тантал в координационных радикалах сложных тантало-ниобатов и т.д. будут перераспределяться в соответствии с новыми внешними условиями за счет гораздо более медленных процессов разложения и рекристаллизации исходных минералов. Вероятно, в большинстве случаев и этот механизм обеспечивает установление локального равновесия в природных ассоциациях минералов. Однако в отдельных случаях приходится допускать, что после установления ионообменного равновесия сохраняются метастабильные соотношения изоморфных ионов, не обладающих ионообменной подвижностью.

В этом отношении значительный интерес представляет сопоставление процессов ионного обмена щелочных металлов и внутрикристаллического упорядочения кремния и алюминия в щелочных полевых шпатах. Экспериментальные исследования, результаты которых приведены выше, показывают, что за время установления ионообменного равновесия в лабораторных условиях изменения степени упорядочения исходного образца не происходит. После достижения ионообменного равновесия щелочных металлов в распределении кремния и алюминия сохраняется метастабильное состояние исходного минерала. Есть основания считать, что и в природных условиях может не достигаться равновесное упорядочение щелочных полевых шпатов (Steiger a. oth., 1969; и др.). Поэтому в отличие от ионообменных равновесий, соответствующих условиям последней "закалки", степень упорядочения кремния и алюминия щелочных полевых шпатов, а также железистость слюд и другие изоморфные замещения, которые не могут быть реализованы путем ионного обмена, в большей степени могут характеризовать первоначальные условия образования рассматриваемых минералов.

Ионообменные реакции тесно связаны с реакциями обменного разложения, приводящими к распаду или замещению исходных минералов после достижения концентрации насыщения. При заданных внешних условиях это может приводить к тому, что в гетерогенных системах типа кристаллическая фаза - раствор реакция образования новой твердой фазы будет проходить при постоянной величине одного из таких интенсивных параметров, как pH и Eh среды минералообразования или концентрации определенных компонентов, участвующих в реакции. Представления о буферных свойствах неинвариантных ассоциаций твердых фаз нашли широкое применение при экспериментальном изучении окисных и сульфидных систем, где с помощью твердофазных буферных смесей на постоянном уровне поддерживаются такие интенсивные параметры, как парциальное давление кислорода и активность серы.

Такие реакции могут иметь важное значение и в природных процессах минералообразования, так как целый ряд парагенетических ассоциаций породообразующих и рудных минералов представляет собой буферные смеси, аналогичные твердым буферам, используемым в лабораторной практике. Для интересующих нас геохимически важных систем интенсивными параметрами, поддерживающимися на постоянном уровне

за счет буферных ассоциаций минералов, могут быть: а) концентрации обменивающихся ионов — при ионообменных реакциях; б) концентрация водородных ионов (рН среды минералообразования) — при реакции гидролиза; в) парциальное давление кислорода (E_h среды минералообразования) — при окислительно-восстановительных реакциях; г) парциальное давление серы — при реакциях сульфидизации и т.д.

Буферные ассоциации окислов железа, меди и других металлов, контролирующие парциальное давление кислорода, а также буферные ассоциации сульфидов, контролирующие активность серы, имеют важное значение в процессах образования рудных месторождений. Это в первую очередь буферные ассоциации с участием таких широко распространенных в рудных месторождениях минералов, как магнетит-гематит, куприт — тенардит, пирротин-пирит, халькозин-ковелин и т.д. Обычным является случай, когда в буферных ассоциациях одновременно присутствуют и окисные, и сульфидные минералы (Шербина, 1969а). В этом случае на диаграммах $\lg P_{O_2} - \lg P_{S_2}$ присутствуют горизонтальные

линии моновариантных реакций с участием кислорода и вертикальные линии моновариантных реакций с участием серы. Примером может служить типичная для сульфидных медно-никелевых месторождений ассоциация: магнетит + пирротин + пентландит, в которой весь никель присутствует в сульфидной форме, железо в сульфидной и окисной форме, а буферной эффект обусловлен реакцией образования пирротина и пентландита за счет магнетита. При этом парциальное давление серы будет поддерживаться на постоянном уровне вплоть до полного исчезновения магнетита (Челищев, 1963).

Имеющиеся указания на ограниченный диапазон изменения кислотности минералообразующих растворов (Овчинников, Масалович, 1968; Жариков, 1967) в значительной мере могут быть объяснены буферными свойствами минеральных ассоциаций вмещающих пород. Такие часто встречающиеся природные ассоциации, как микроклин + альбит, микроклин + поллукит + кварц, микроклин + сподумен + кварц, так же могут рассматриваться как буферные смеси, контролирующие относительные концентрации щелочных металлов в минералообразующих растворах.

Учитывая ионообменные свойства полевых шпатов и слюд, важное значение ионообменному механизму установления равновесия можно отводить при гранитизации. Действительно, постоянство химических потенциалов щелочных металлов при гранитизации (Коржинский, 1946) можно рассматривать как результат ионообменного равновесия между породообразующими алюмосиликатами и сквозь магматическими растворами. Необходимо также учитывать возможность ионного обмена между алюмосиликатными минералами гранитов и остаточными расплавами (Коваленко и др., 1970). Еще более очевидна роль ионообменных реакций на поздне- и постмагматических этапах формирования гранитов и гранитных пегматитов.

Исходя из представлений об избыточном содержании щелочных металлов в магме по сравнению с твердыми горными породами (Челищев, Кузнецов, Диков, 1963; Челищев, 1967), можно предполагать, что ионообменные реакции ранее выделившихся минералов с остаточными раст-

ворами имеют важное значение при автометасоматических процессах. Экспериментальное изучение кристаллизации силикатных расплавов, приближающихся по составу к лейкократовым гранитам (Челишев, 1967), а также изучение ионообменных свойств полевых шпатов, позволяет наметить четыре типа последовательности кристаллизации и автометасоматической переработки лейкократовых гранитов и гранитных пегматитов.

Первый тип характеризуется выделением одного полевого шпата (ортоклаза) и наблюдается при кристаллизации существенно калиевых расплавов, приближающихся к эвтектике ортоклаз – кварц. При температурах ниже максимума линии сольвуса гомогенный полевой шпат будет распадаться с образованием пертитов. Образование пертитов распада можно связывать с условиями, когда содержания щелочных металлов в поровом растворе соответствуют невариантной ассоциации двух полевых шпатов. При этом распад гомогенного высокотемпературного полевого шпата не сопровождается изменением состава раствора. В природных условиях такая последовательность кристаллизации наблюдается при формировании письменных гранитов и кварц-микроклиновых (керамических) пегматитов.

Второй тип характеризуется ранней кристаллизацией ортоклаза. При этом остаточный раствор обогащается натрием, что приводит к частичной альбитизации ранее выделившегося ортоклаза. Как следует из экспериментальных данных, в процессе альбитизации состав раствора поддерживается на постоянном уровне за счет связывания избытка натрия в альбите. В этих условиях, так же как и в предыдущем случае, будет происходить распад высокотемпературного ортоклаза с образованием пертитов. Действительно, как будет показано в дальнейшем, температура распада гомогенного высокотемпературного К-полевого шпата обычно совпадает с температурой альбитизации. В природных условиях такая последовательность процессов имеет место в щелочных лейкократовых гранитах, где обычно наблюдается альбитизация раннего пертитового К-полевого шпата, а также в дифференцированных пегматитах с выраженной зоной блокового микроклина и кварцевым ядром, по периферии которого микроклин частично замещается альбитом.

Из экспериментальных данных очевидно, что ранняя кристаллизация альбита возможна только в особых условиях резкого преобладания натрия над калием. Есть указания, что такой тип кристаллизации наблюдается при формировании альбититов (Солодов, 1962). Однако значительно более широко распространено обогащение натрием остаточных растворов за счет раннего выделения К-полевого шпата. Такие натровые растворы могут приводить к образованию анхимономинеральных альбитовых пород метасоматическим путем.

Четвертый тип последовательности кристаллизации наблюдается при достаточно высокой концентрации кальция и характеризуется ранним выделением плагиоклаза. Это приводит к обогащению остаточных растворов калием и автометасоматической микроклинизации плагиоклаза. В природных условиях такая последовательность кристаллизации наблюдается при формировании плагиогранитов и гранодиоритов, а также олигоклаз-микроклиновых пегматитов и внешних зон пегматитов других типов, залегающих в породах, богатых кальцием.

Определенное значение ионообменные реакции могут иметь на постмагматических этапах формирования изверженных пород других типов. В первую очередь это относится к щелочным породам (Перчук, 1968; Герасимовский, 1966), где наряду с полевыми шпатами в ионообменных реакциях будут участвовать такие важные породообразующие минералы, как нефелин, содалит и канкринит. Есть указания на известную роль ионообменных реакций при формировании карбонатитов и сопровождающих их щелочных пород (Бородин, 1960; Уилли, 1969). При формировании основных и особенно ультраосновных пород ионообменные реакции будут иметь подчиненное значение (Челищев, 1965а).

ИОННЫЙ ОБМЕН КАК ФАКТОР ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

Из экспериментальных данных, приводимых выше, видно, что, как правило, константы обменных равновесий с участием минералов переменного состава отличаются от 1. Поэтому ионообменные реакции будут приводить к разделению компонентов в процессах минералообразования. Разделение будет наблюдаться не только для весьма далеких по свойствам элементов, таких, например, как щелочи и тяжелые металлы (K-Rb для ортоклаза, Na-Ag для содалита), но и для таких сравнительно близких по свойствам элементов, как щелочные металлы, тяжелые металлы, редкие земли (K-Na, Rb, Cs - для полевых шпатов, K-Rb, Cs - для астрофиллита, La-Y - для пироксена и т.д.).

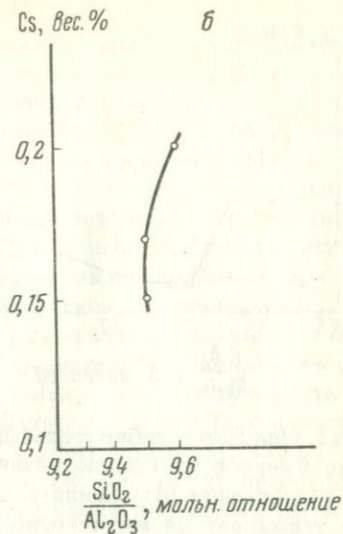
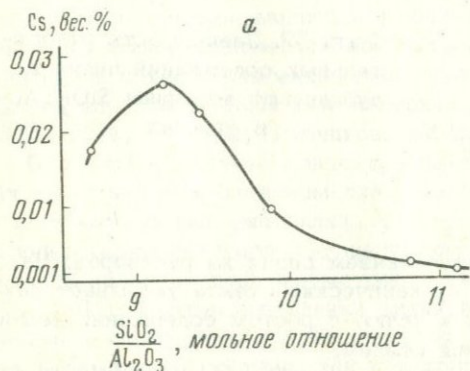
Характер распределения будет определяться видом изотерм обмена соответствующих систем. В простейшем случае минерал может характеризоваться постоянной избирательностью к определенному иону во всем интервале концентраций. При этом, чем дальше изотерма обмена будет располагаться от диагонали $K=1$, тем значительней будет эффект разделения. Как правило, с возрастанием температуры изотермы обмена приближаются к диагонали $K=1$, что указывает на уменьшение степени разделения. В более сложных случаях избирательность может сменяться на обратную. Тогда изотермы обмена будут иметь S-образную форму. Зависимость избирательности от состава может оказывать значительное влияние на характер разделения компонентов в природных условиях. Примером может служить ионообменное разделение калия и натрия, обусловленное резкой избирательностью ортоклаза к калию, а альбита - к натрию.

В случае упорядоченного распределения обменных ионов в кристаллической структуре минералов эффект разделения проявляется слабо. Действительно, на изотермах обмена щелочных металлов с участием нефелина и астрофиллита присутствуют достаточно протяженные участки слабой зависимости состава кристаллической фазы от состава раствора. В ионообменных системах, где нет полной смесимости в твердой фазе, значительный эффект разделения может достигаться за счет обменного разложения. Примером может служить извлечение из минералообразующих растворов натрия за счет реакции альбитизации микроклина.

Как отмечалось, значительное влияние на характер ионообменного разделения компонентов может оказывать комплексообразование в растворах, которое наряду с ионообменными свойствами минералов следует рассматривать как основной фактор геохимической дифференциации элементов. Анионная специфика природных минералообразующих растворов позволяет особенно важное место отводить хлоридным комплексам (Овчинников, Шляпников, 1966). Экспериментальные данные показывают, что влияние комплексообразования на характер распределения компонентов между сосуществующими твердыми и жидкими (газообразными) фазами в количественном отношении может быть весьма значительно. Образование комплексных ионов может способствовать концентрации рудных и редких элементов в минералообразующих растворах, а различная устойчивость комплексов может являться одним из важных факторов их разделения в геохимических процессах. С различной устойчивостью хлоридных комплексов могут быть связаны, например, закономерности пространственного разобщения основных рудных компонентов в эндогенных ореолах рассеяния, как это показано нашими опытами по фильтрации растворов тяжелых металлов различного анионного состава. Кроме того, при использовании в качестве геохимических характеристик отношений типа $\text{Na}:\text{Nb}$, $\text{Zr}:\text{Hf}$ и т.д. в минералах необходимо учитывать возможность значительного влияния на эти величины явлений комплексообразования, связанных с анионной спецификой минералообразующих растворов.

Наличие ионообменных свойств у большого числа важных порообразующих и рудных минералов дает возможность предполагать, что при фильтрации минералообразующих растворов через толщи пород наряду с фильтрационным эффектом, имеющим электрокинетическую природу (Коржинский, 1947; Овчинников и Шур, 1953; Жариков, 1968), будет иметь место ионообменное хроматографическое разделение элементов, обусловленное их различным сродством к минералам вмещающих пород. Примером может служить рассмотренное выше разделение щелочных металлов на К-полевом шпате в динамических условиях (Челишев, 1971а). Так, анализ фронтов вытеснения показывает, что процесс альбитизации микроклина, связанный с гранитами и гранитными пегматитами, должен сопровождаться достаточно широкими ореолами рассеяния натрия. То же самое относится и к ореолам рассеяния лития, рубидия и цезия, которыми должна сопровождаться сподуменовая и поллцитовая минерализация. При этом ореолы лития должны быть значительно шире ореолов цезия.

Наряду с ионообменным хроматографическим эффектом, соответствующим протеканию ионообменных реакций в динамических условиях, необходимо учитывать также возможность осадочно-хроматографического разделения элементов, обусловленного протеканием реакций обменной рекристаллизации и контролируемого различиями в произведениях растворимости или рН гидролиза замещаемого и осаждающегося минералов. Различия этих процессов будут сказываться в том, что при ионообменном вытеснении на фронте обмена будет наблюдаться плавное изменение концентраций обменивающихся ионов, а при осадочно-хроматографическом разделении образуются последовательные мономинеральные зоны постоянного состава, соответствующие последователь-



Фиг. 68. Зависимость содержания цезия от отношения кремния к алюминию для стекол с низкими содержаниями цезия (а) и стекол, обогащенных цезием (б)

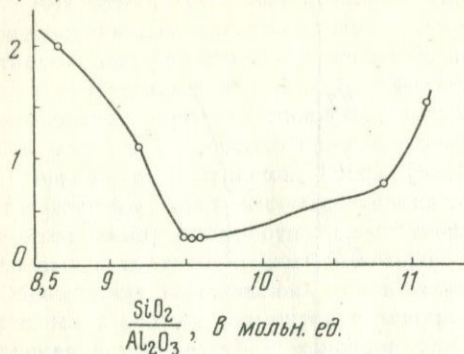
ности возрастания величины произведения растворимости при рН гидролиза образующихся минералов (Вольхин, 1969).

Изложенные выше представления о ионообменных свойствах стекол позволяют сделать вывод о том, что геохимия целого ряда стекловатых пород определяется не столько первичными процессами дифференциации (Шатков, 1971), сколько наложенными процессами, где решающее значение преобретают ионообменные свойства стекол. В первую очередь это относится к крупным катионам редких щелочных металлов (цезию и рубидию). В этом отношении значительный интерес представляют результаты изучения распределения цезия в вулканических стеклах одного из районов Забайкалья.

Нами большая группа образцов стекловатых пород была проанализирована на содержание петрогенных элементов и редких щелочных металлов. Сопоставление результатов анализов позволяет наметить некоторые закономерности в зависимости содержания редких щелочных металлов от состава стекла. В первую очередь обращает на себя внимание отчетливая зависимость между отношением кремния к алюминию и содержанием цезия в стекле (фиг. 68, а, б). При этом наиболее высокие содержания цезия наблюдаются в стеклах с отношением кремния к алюминию около 9,5. Интересно, что такое же отношение кремния к алюминию наблюдается в высококремнистом цеолите — клиноптилолите, обнаруживающем резкую избирательность по отношению к цезию. В этих же образцах наблюдается повышенное содержание воды.

Весьма показательно, что в образцах с отношением кремния к алюминию, близким к 9,5, наряду с увеличением содержания цезия происходит резкое уменьшение отношения рубидия к цезию (фиг. 69). Такое противоречащее кларковым соотношениям поведение рубидия и цезия

Rb/Cs, в вес. ед.



Фиг. 69. Зависимость относительных содержаний цезия и рубидия от величины $SiO_2:Al_2O_3$ в стеклах

легко объяснить избирательным извлечением цезия из растворов. На ионообменное вхождение цезия в вулканические стекла указывает также возрастание отношения натрия к калию с ростом содержания цезия, что указывает не вытеснение калия цезием.

Таким образом, закономерности распределения редких щелочных металлов в вулканических стеклах указывают на наложенный характер повышенных концентраций цезия. При этом вулканическое стекло играет роль высокоселективного сорбента, извлекающего цезий из минералообразующих растворов.

Ионообменное разделение элементов может проявляться на всех этапах минералообразования от магматического до гипергенного. При этом с понижением температуры эффект разделения будет усиливаться. Если, кроме того, с понижением температуры связывать еще и разбавление растворов, обусловленное уменьшением растворимости, то со сравнительно низкотемпературными растворами можно связывать явления ионообменной очистки декатионирования минералов переменного состава. Этот процесс, которому отводится большая роль при образовании гидротермальных месторождений, может иметь важное значение при извлечении рудных веществ из вмещающих пород (Тугаринов, 1963; Овчинников, 1967). Наибольшее значение ионообменное декатионирование, предшествующее гидrolитическому разложению минералов, приобретает в гипергенных условиях. Особенностью гипергенного процесса является также резкое возрастание роли адсорбционных обменных реакций, связанное с широким распространением глинистых и слюдоподобных минералов, обладающих ярко выраженными адсорбционными свойствами.

ЗНАЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

В последние годы большое внимание уделяется изучению составов сосуществующих минералов (Коржинский, 1963; Kretz, 1961; Маракушев, 1968, Перчук, 1968, 1970; и др.) с целью оценки физико-химичес-

ких условий минералообразования. В частности, многих исследователей привлекает возможность использования составов сосуществующих минералов в качестве геологических термометров, основанная на представлении о том, что коэффициенты распределения и константы равновесия гипотетических обменных реакций между сосуществующими минералами переменного состава являются функциями только температуры. Однако лишь для микрокомпонентов концентрационные константы распределения совпадают с термодинамическими и могут быть непосредственно использованы для оценки физико-химических условий минералообразования (Mac. Intire, 1963; Рябчиков, 1965; Овчинников, Челищев, 1967).

В общем же случае концентрационные константы распределения будут меняться с изменением содержаний обменивающихся компонентов в сосуществующих минералах, что вносит дополнительные трудности в использование составов сосуществующих минералов природных парагенезисов в качестве геотермометров (Kretz, 1961; Рябчиков, 1965а; Перчук, 1965). В этом отношении значительный интерес могут представлять данные о температурной зависимости концентраций насыщения минералов переменного состава, так как концентрации насыщения для каждого минерала будут определяться только внешними условиями (в первую очередь температурой).

Из рассмотрения свойств x - y диаграмм бинарных систем типа: минерал переменного состава - раствор (пар) (Челищев, 1970а) следует, что после достижения концентрации насыщения будут устойчивы две кристаллические фазы постоянного состава. Концентрации насыщения кристаллических фаз будут изменяться вместе с изменением внешних условий. Характер этих изменений, а также абсолютные величины концентраций насыщения будут определяться целым рядом кристаллохимических факторов (Щербина, 1969б; Урусов, 1970). Добавление третьего компонента, который не способен входить в кристаллическую структуру рассматриваемого минерала, не будет влиять на концентрацию насыщения.

Температурная зависимость концентраций насыщения для систем с ограниченной смесимостью в твердой фазе будет фиксироваться положением линии сольвуса на T - y диаграмме. Примеры таких систем с участием минералов переменного состава довольно многочисленны. Здесь можно отметить системы: нефелин - кальсилит (Tuttle, Smith, 1958), $Fe_2O_3 - FeO - TiO_2$ (Линдсли, 1969), $PbS - Bi_2S_3$ (Salanci, 1965), $CaCO_3 - MgCO_3$ (Hurker, Tuttle, 1955) и т.д. Однако использование кривых сольвуса для оценки температур минералообразования встречает ряд затруднений. Во-первых, для многих минералов переменного состава в природных процессах концентрации насыщения не достигаются. Температурная зависимость концентраций насыщения может быть выражена недостаточно сильно. Кроме того, на концентрацию насыщения значительное влияние может оказывать присутствие третьего компонента, способного входить в кристаллическую структуру рассматриваемого минерала. Так, например, использование концентрации насыщения галенита Pb в качестве геотермометра затруднено тем, что эта величина слабо зависит от температуры (весьма крутая линия соль-

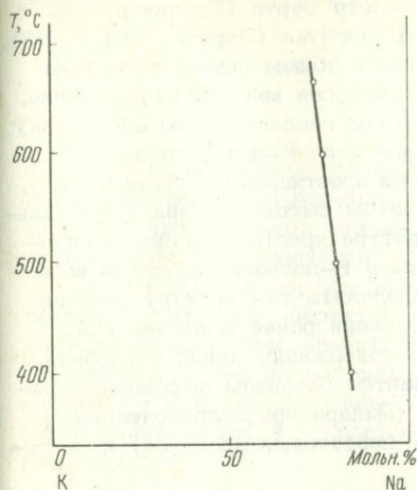
вуса) и на нее существенное влияние оказывает присутствие в галените серебра (Salanci, 1965; Van Hook, 1960). Концентрация насыщения не должна также значительно зависеть от других параметров, кроме температуры. Например, в системе $Fe_2O_3-FeO-TiO_2$ наряду с температурой приходится учитывать парциальное давление кислорода (Линдсли, 1969), а в системе $FeS-ZnS$ активность серы (Бартон, Тулмин, 1968).

Перечисленным выше требованиям хорошо удовлетворяет линия сольвуса щелочных полевых шпатов. Широкое распространение щелочных полевых шпатов, а также возможность использования для определения их составов наряду с химическими и физико-химическими методами еще и рентгеновских и оптических методов (Марфуни, 1962) позволяет придавать особое значение оценке возможности использования линии сольвуса щелочных полевых шпатов в качестве геотермометра.

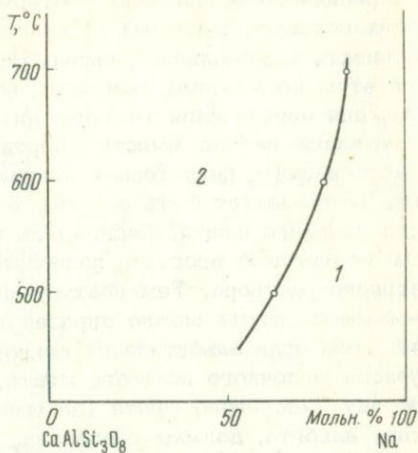
Экспериментальное изучение ионообменных равновесий в системе К-полевой шпат - смешанные растворы хлоридов К и Na показало, что при температурах ниже точки максимума кривой сольвуса появляется область устойчивости двух полевых шпатов (К-полевой шпат + альбит), составы которых (концентрация насыщения К-полевого шпата и концентрация насыщения альбита К) являются величинами, постоянными для заданной температуры. Результаты определения концентраций насыщения при различных температурах, а также термодинамические расчеты дадут возможность построить линию сольвуса щелочных полевых шпатов с достаточно большой точностью (Orville, 1963; Iiyama, Wyart, Sabatier, 1963; Iiyama, 1966; Челишев, 1969; Рябчиков, 1965). Сопоставление данных для давлений 1000 и 2000 бар указывает на слабую зависимость концентрации насыщения К-полевого шпата от давления. Зависимость концентрации насыщения от температуры, наоборот, весьма значительна и составляет в среднем около 20 мольн.% на $100^{\circ}C$.

Ассоциация К-полевой шпат + альбит является буферной, так как состав раствора, сосуществующего с двумя кристаллическими фазами при данных внешних условиях, поддерживается на постоянном уровне за счет изменения количественных соотношений К-полевого шпата и альбита. На основании экспериментальных данных можно получить зависимость изменения состава раствора, сосуществующего с К-полевым шпатом и альбитом, от температуры (фиг. 70). Эти данные показывают, что отношения щелочных металлов в растворах, сосуществующих с двумя щелочными полевыми шпатами, слабо зависят от температуры.

Концентрация насыщения К-полевого шпата натрием будет весьма слабо зависеть от содержания в системе Са, так как Са не способен в сколько-нибудь значительных количествах входить в кристаллическую структуру К-полевого шпата. Однако присутствие плагиоклаза неизвестного состава в ассоциации с К-полевым шпатом еще не будет указывать на достижение концентрации насыщения. Устранение возникающей при этом неопределенности требует рассмотрения области субсолидуса тройной системы ортоклаз - альбит - анортит (Iiyama, 1966), что позволяет определить поле составов плагиоклазов, соответствующее



Фиг. 70. Зависимость состава раствора, сосуществующего с ассоциацией К-полевой шпат + альбит от температуры



Фиг. 71. Зависимость составов плагиоклаза, указывающих на достижение концентрации насыщения К-полевого шпата натрием (поле 1), от температуры (поле 2 - плагиоклазы ненасыщения Na)

шее достижению концентрации насыщения К-полевого шпата натрием (фиг. 71). Из фиг. 71 видно, что достаточно кислые плагиоклазы (поле 1), сосуществующие с К-полевым шпатом, так же как и альбит, будут указывать на достижение концентрации насыщения.

Таким образом, использование линии сольвуса щелочных полевых шпатов в качестве геотермометра позволяет оценивать температуру образования (перекристаллизации) минеральных ассоциаций, в которых достигается концентрация насыщения К-полевого шпата натрием, фиксирующаяся присутствием альбита. В этих же условиях для оценки температуры минералообразования по линии сольвуса щелочных полевых шпатов могут быть использованы данные о концентрации насыщения альбита калием. И хотя температурная зависимость концентрации насыщения для альбита выражена менее сильно, чем для К-полевого шпата, использование данных о содержании К в альбите для оценки температуры может представлять значительный интерес.

Особенности кинетики обменных реакций щелочных полевых шпатов позволяют считать, что в случае сосуществования К-полевого шпата и альбита в присутствии жидкой (паровой) фазы быстрое установление равновесия должно способствовать перераспределению щелочных металлов в соответствии с меняющимися внешними условиями. Поэтому,

так же как двуполевошпатовый геотермометр Барта (Рябчиков, 1965) и нефелин-полевошпатовый геотермометр Перчука (Перчук, 1965, 1968), линия сольвуса щелочных полевых шпатов в общем случае позволяет оценивать минимальные температуры процессов минералообразования. При этом необходимо учитывать конкретную геологическую обстановку. Так, для определения температуры образования К-полевого шпата по содержанию натрия вместе с пертитовыми вростками необходимо иметь в ассоциации с пертитовым полевым шпатом высокотемпературный альбит. Тогда может быть оценена температура кристаллизации гомогенного полевого шпата. Содержание натрия в К-полевошпате за вычетом пертитовых вростков позволяет определить температуру распада твердого раствора. Температуру альбитизации ранее выделившегося К-полевого шпата можно определить по содержанию калия в альбите. При этом если альбитизация сопровождается распадом высокотемпературного щелочного полевого шпата, то температуры, определенные по составу К-полевого шпата (за вычетом пертитовых вростков) и по составу альбита, должны совпадать.

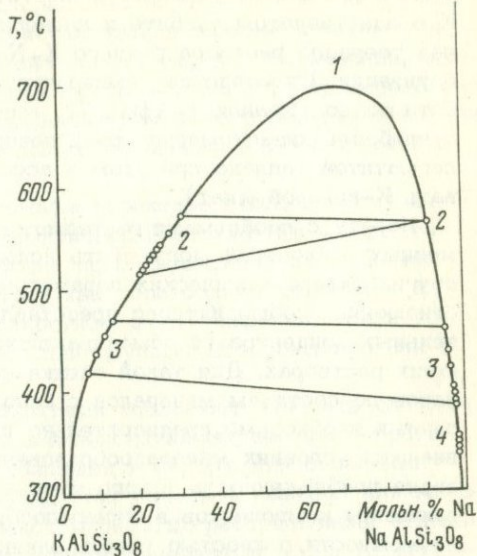
В качестве примера использования линии сольвуса щелочных полевых шпатов для оценки температур минералообразования обратимся к редкометальным гранитным пегматитам микроклин-альбитового типа (Солодов, 1962). Были исследованы полевые шпаты из жил микроклин-альбитового состава с бериллом (Северное Прибайкалье) и из микроклин-альбитовых пегматитов со сподуменом (Восточный Казахстан и Монгольский Алтай). Все изученные пегматитовые жилы близки по составу породообразующих минералов и имеют сходное внутреннее строение. В пегматитах присутствуют несколько разновидностей К-полевого шпата и альбита. Результаты изучения составов сосуществующих полевых шпатов дают возможность оценить температуры их образования с использованием линии сольвуса в системе санидин-альбит (фиг. 72). Данные о составах К-полевых шпатов и альбитов были любезно предоставлены нам Н.Г.Сретенской.

Как видно из фиг. 72, по содержанию натрия, а следовательно, и по температуре образования все калиевые полевые шпаты изученных редкометальных пегматитов четко разбиваются на две группы. В первую группу, температура кристаллизации которой определяется как $510-590^{\circ}\text{C}$, входят микроклин-пертиты из краевых зон: среднезернистой и пегматоидной кварц-микроклин-альбитовой, а также калиевый полевой шпат из блоковой зоны (микроклин II). Во вторую группу (температура кристаллизации - $420-470^{\circ}\text{C}$) попадает перекристаллизованный микроклин из центральной кварц-клевеландитовой зоны (микроклин II) и из занорышей (микроклин III). Калиевые полевые шпаты второй группы содержат значительно меньше пертитовых вростков, что подтверждается рентгеновскими исследованиями. Кроме того, как было показано ранее, эти микроклины имеют отличный от микроклина I характер распределения примесей Rb, Tl и Pb, также свидетельствующий об их образовании из более низкотемпературных растворов (Сретенская, 1964).

Микроклин I, слагающий основную массу пегматитовых жил, является всегда микроклин-пертитом, а поэтому температура его кри-

Фиг. 72. Разнотемпературные ассоциации щелочных полевых шпатов редкометалльных микроклин-альбитовых пегматитов

1 - линия сольвуса; 2 - ассоциация: микроклин-пертит + высокотемпературный альбит; 3 - микроклин без пертитовых вростков + пластинчатый альбит и клевеландит; 4 - сахаровидный альбит



сталлизации, определенная по суммарному содержанию натрия в нем (изоморфный натрий и натрий пертитовых вростков), представляет собой температуру кристаллизации гомогенного кали-натрового полевого шпата, в ассоциации с которым присутствует наиболее ранний альбит.

Альбиты редкометалльных пегматитов также разбиваются на группы по содержанию в них примеси К и по температуре образования. Первая группа (температура образования 560°C) представлена альбитом (№ 8-10) из краевой среднезернистой кварц-микроклин-альбитовой зоны. Вторая группа (температура $390-460^{\circ}$) включает в себя основную массу альбита пегматитовых жил - это пластинчатый альбит и клевеландит (№ 0-6), встречающийся практически во всех перечисленных структурно-минералогических комплексах. И, наконец, в третью группу (температура кристаллизации $340-360^{\circ}\text{C}$) входит сахаровидный альбит из гнезд. Интересно отметить, что по расположению в жилах (гнезда обычно тяготеют к зальбандам и обособлены от остальных структурно-минералогических комплексов) сахаровидный альбит часто рассматривался как один из наиболее ранних. Однако определение температуры его кристаллизации по содержанию в нем калия заставляет отнести данный структурно-минералогический комплекс к одним из наиболее поздних образований пегматитовых жил.

Таким образом, использование линии сольвуса щелочных полевых шпатов в качестве геотермометра позволяет выделить для редкометалльных микроклин-альбитовых пегматитов три разнотемпературных ассоциации щелочных полевых шпатов. Первая, наиболее высокотемпературная ассоциация ($510-590^{\circ}\text{C}$) представлена пертитовым полевым шпатом и ранним альбитом. Вторая ассоциация ($420-470^{\circ}\text{C}$) включает микроклин с малым количеством пертитовых вростков и основную массу пластинчатого альбита и клевеландита (фиг. 72, ассоциация 3). Совпадение температур, определенных по содержанию Na в раннем

К-полевым шпате за вычетом пертитовых вростков и по содержанию К в пластинчатом альбите и клевеландите, позволяет связывать распад твердого раствора раннего К-Na-полевого шпата с процессом альбитизации. Определение температуры образования сахаровидного альбита по содержанию К (фиг. 72, ассоциация 4) позволяет относить его к наиболее низкотемпературной генерации щелочных полевых шпатов пегматитов (однако при этом в ассоциации с ним должен присутствовать К-полевой шпат).

Наряду с проблемами геотермометрии результаты изучения ионообменных равновесий могут быть использованы для оценки целого ряда других физико-химических параметров минералообразования. В этом отношении особый интерес представляет возможность оценки относительных концентраций обменивающихся компонентов в минералообразующих растворах. Для такой оценки состава минералообразующих растворов по составам минералов с использованием экспериментальных данных необходимо предварительно иметь данные о предполагаемых внешних условиях минералообразования (температуре, давлении). Очевидна приближенность такого метода определения концентраций обменивающихся компонентов в минералообразующих растворах, так как нет возможности полностью учесть влияние содержания других компонентов (особенно комплексобразования) на эффективные концентрации компонентов, участвующих в ионообменных реакциях. Кроме того, рассмотрение изотерм обмена указывает на возможность случая, когда состав ионообменных минералов перестает зависеть от состава минералообразующих растворов в случае упорядоченного распределения обменных ионов в кристаллической структуре минералов и в невариантных ассоциациях. Примером могут служить изотермы обмена Na-K для нефелина и астрофиллита.

Специальный интерес представляют невариантные ассоциации минералов, указывающие на постоянный состав минералообразующего раствора, поддерживаемый на заданном уровне за счет буферного эффекта. Экспериментальное определение составов растворов для таких важных буферных ассоциаций, как полевые шпаты, апатит и собственные фосфаты редких земель и т.д., позволяет оценить относительные концентрации обменивающихся компонентов в минералообразующих растворах при формировании этих минеральных парагенезисов в природных условиях.

Оценка физико-химических условий минералообразования осуществляется либо путем непосредственного определения или физико-химического моделирования по газовой-жидким включениям в минералах (Овчинников, Челищев, 1967; Наумов, Ходаковский, 1968), при помощи экспериментальных исследований полей устойчивости минералов-индикаторов и т.д.), либо по косвенным данным о составах сосуществующих минералов и характере распределения элементов-примесей (например, полевошпатовый термометр Барта и прочие). В первом случае прямым источником информации о температуре, давлении и химическом составе среды минералообразования служат непосредственно сами геологические объекты. Во втором - геологические наблюдения дают возможность определить некоторые физико-химические константы, зависящие от ус-

ловий образования минералов и минеральных парагенезисов (например, коэффициенты распределения и сокристаллизации элементов-примесей в сосуществующих минералах). Такие константы, в свою очередь, при наличии необходимых экспериментальных данных могут быть использованы для оценки температуры образования изучаемого парагенезиса или для определения концентрации отдельных компонентов в минералообразующем растворе.

При значительном объеме и сложном характере геологической информации применение методов математической статистики – единственная возможность получить наиболее приближающиеся к истинным оценки физико-химических параметров как образования минералов и их парагенезисов в каком-либо конкретном месторождении, так и усредненных величин этих параметров для группы месторождений или их генетического типа.

Наблюдения над природными объектами позволяют получить следующие виды информации о физико-химических условиях минералообразования: а) Данные о температуре, давлении и содержании отдельных компонентов, при которых образовался тот или иной минерал или минеральный парагенезис. Данные о закономерностях распределения отдельных компонентов между сосуществующими минералами этого парагенезиса. Все такие данные относятся к одной генерации минерала или парагенетической ассоциации определенного месторождения. б) Те же данные для ряда месторождений одного генетического типа. В этом случае обычно приходится использовать разрозненные сведения, полученные разными авторами различными методами и обладающие различной представительностью, для которых не известен вид функции распределения. в) Данные об условиях образования отдельных минералов и минеральных парагенезисов, формирующихся в различных физико-химических условиях, когда выделение генетических типов месторождений, парагенетических ассоциаций и генераций отдельных минералов по геологическим признакам вызывает затруднения. В соответствии с таким различным характером геологической информации об условиях минералообразования могут быть сформулированы следующие статистические задачи.

1. Определение физико-химических параметров (одного из параметров) образования минерала или минерального парагенезиса для одного месторождения, одной стадии минералообразования или одной генерации минерала. В статистической постановке эта задача может быть сформулирована так: имеется n определений случайной величины X (например, температуры образования отдельного минерала): $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$; требуется оценить параметры распределения случайной величины X .

Если для данного объекта имеются данные одного автора, полученные одним методом, то задача сводится к изучению характера распределения случайной величины X (проверке гипотезы о соответствии данных наблюдений над природным объектом теоретическому закону распределения) и максимально правдоподобной оценке среднего значения физико-химического параметра процесса минералообразования и его дисперсии. В случае, когда по одному объекту имеются данные

различных авторов, полученные разными методами и обладающие различной представительностью, может возникнуть необходимость в выделении ряда самостоятельных групп, для каждой из которых отдельно проводится оценка параметров распределения.

2. Определение физико-химических параметров (одного из параметров) образования минерала или минерального парагенезиса для ряда месторождений одного генетического типа. В статистической постановке эта задача формулируется так: в каждой из m групп над случайной величиной X^1, X^2, \dots, X имеется соответственно $n_1 n_2 \dots n_m$ определений. Требуется оценить среднее значение случайной величины X и ее дисперсии.

Эта задача для каждой группы сводится к задаче 1. Сопоставление параметров распределения по каждой из m групп дает возможность оценить среднее значение случайной величины X (например, температуры образования данного минерала при формировании месторождений определенного генетического типа) по данным о ее среднем значении и дисперсии в каждой из групп. Для эффективной оценки средних значений физико-химических условий минералообразования в ряде месторождений одного генетического типа по данным различной представительности, когда не известен закон распределения случайной величины в каждой из групп, может быть использован метод, предложенный Д.А. Родионовым для оценки средних содержаний элементов в горных породах и минералах (Родионов, Иванов, 1967).

3. Определение физико-химических условий образования двух (нескольких) генераций минерала, или двух (нескольких) стадий минералообразования, или (нескольких) генетических типов месторождений, когда эти группы по внешним признакам выделены быть не могут. Статистическая формулировка задачи: имеется функция распределения случайной величины A , которая является смесью двух случайных величин X и Y (например, температуры образования двух генераций минерала). Задача сводится к разделению смеси и оценке параметров распределения каждой из случайных величин. В ряде случаев эта задача может решаться графическими методами.

Сформулированные таким образом задачи статистической оценки условий минералообразования дают возможность достаточно эффективно использовать данные о температурах образования отдельных минералов, о закономерностях распределения элементов-примесей между сосуществующими минералами и т.д., получаемые в результате изучения природных объектов, для количественного определения физико-химических параметров процессов минералообразования.

Для геохимии редких элементов наибольший интерес представляет распределение микрокомпонентов между несколькими кристаллическими фазами (минералами) и одной жидкой фазой (расплавом или раствором). Коэффициенты распределения и сокристаллизации микрокомпонентов между минералами не зависят от концентраций микрокомпонентов в минералообразующем растворе, а зависят только от внешних условий (в первую очередь от температуры). Поэтому коэффициенты распределения (сокристаллизации) микрокомпонентов между минералами одной

парагенетической ассоциации могут быть использованы как геологические термометры. Кроме того, при наличии необходимых экспериментальных данных, характеризующих коэффициенты распределения определенных микрокомпонентов между минералами и водными растворами при температурах, близких к природным условиям минералообразования, могут быть определены концентрации микрокомпонентов в минералообразующих растворах.

Геохимические данные, характеризующие закономерности распределения элементов-примесей между сосуществующими минералами, могут быть трех видов: 1) в каждой пробе из данной парагенетической ассоциации определены содержания элемента-примеси в каждом из двух минералов, что дает возможность для всех проб непосредственно определить значения коэффициента распределения (сокристаллизации); 2) в каждой пробе определено содержание элемента-примеси только в одном минерале из данной парагенетической ассоциации, что позволяет рассчитать коэффициент распределения (сокристаллизации) только как отношение средних содержаний элементов-примесей в сосуществующих минералах; 3) смешанный случай, когда для одной части проб непосредственно могут быть получены коэффициенты распределения или сокристаллизации элементов-примесей, а для другой - эти же коэффициенты могут быть рассчитаны только как отношения средних содержаний элементов-примесей в соответствующих минералах. Таким образом, в соответствии с характером геохимической информации в каждой группе либо непосредственно оцениваются среднее значение коэффициента распределения (сокристаллизации) элементов-примесей и его дисперсия, либо оно находится как отношение средних содержаний элементов-примесей в сосуществующих минералах. Оценка дисперсии коэффициента распределения находится при этом как сумма оценок дисперсий содержаний элемента-примеси в каждом из сосуществующих минералов, а количество определений коэффициента распределения (сокристаллизации) принимается равным меньшему из количеств определений содержаний элемента-примеси в сосуществующих минералах. В случае неоднородного характера информации для каждого объекта (месторождения) могут выделяться несколько групп, в каждой из которых производится оценка параметров распределения.

Для эффективной оценки средних значений коэффициентов распределения (сокристаллизации) элементов-примесей и их дисперсий в ряде месторождений одного генетического типа получаем следующие уравнения:

$$k = \frac{\sum_{i=1}^m \frac{\bar{n}_i \bar{k}_i}{S_i}}{\frac{n_i}{S_i^2}} \text{ и } S^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^m \frac{n_i}{S_i^2}},$$

где k - оценка среднего значения коэффициента распределения для месторождений одного генетического типа; S^2 - оценка его диспер-

сии; $1, 2, \dots, m$ - номера групп (данных для отдельных месторождений); n_i - число наблюдений в каждой группе; S_1^2 - оценка дисперсии для каждой из групп; \bar{k}_i - оценка среднего значения коэффициента распределения в каждой из групп.

Изучение природных объектов дает информацию о концентрации микрокомпонентов (элементов-примесей) в породообразующих минералах. Это позволяет рассчитывать коэффициенты распределения и сокристаллизации элементов-примесей между сосуществующими или последовательно выделяющимися минералами. В частности, имеется достаточное количество данных о содержании рубидия в калиевых минералах гранитов (микроклине и биотите). Эти данные характеризуют концентрации рубидия в калиевых минералах гранитов, различных по возрасту, геологическому положению и составу. Они могут быть получены различными методами в различных химико-аналитических лабораториях и обладают различной представительностью. Поэтому с целью получения достоверных значений коэффициентов распределения рубидия между микроклином и биотитом, а также максимального использования информации при расчете коэффициентов распределения были применены методы математической статистики, позволяющие достаточно эффективно оценить средние значения концентраций и коэффициентов распределения для каждой группы данных, относящейся к одному массиву, и для гранитов в целом.

Статистический подход к оценке коэффициентов распределения и сокристаллизации элементов-примесей в сосуществующих минералах дает возможность не только достаточно полно использовать данные различной представительности, но и позволяет характеризовать наиболее вероятные физико-химические условия образования месторождений определенных генетических типов. Приводимые в табл. 38 данные статистической оценки закономерностей распределения рубидия в микроклине и биотите из ряда массивов гранитов позволяют оценить средние значения коэффициента распределения рубидия между микроклином и биотитом, а также средние содержания рубидия в этих минералах для гранитов в целом. Однако эти данные сами по себе еще недостаточны для количественной оценки физико-химических условий формирования парагенетической ассоциации микроклин - биотит в гранитах.

Для этой цели могут быть использованы результаты экспериментального изучения закономерностей распределения редких щелочных металлов между калиевыми минералами гранитов и водными растворами при различных температурах (Челищев, 1967а).

Сопоставление результатов статистической оценки средних значений коэффициентов распределения рубидия между микроклином и биотитом в гранитах (табл. 39) с экспериментальными данными позволяет определить среднюю температуру образования парагенетической ассоциации микроклин-биотит в гранитах и концентрацию рубидия в растворе при образованиях этих минералов. Полученное таким образом среднее значение температуры кристаллизации гранита составляет 570° , что согласуется с данными о температуре образования гранитов, полученными другими методами. Содержание рубидия в минералообразующем рас-

Статистическая оценка закономерностей распределения (3) рубидия между микроклином (1) и биотитом (2) в гранитах по данным разных авторов (4)

1			2			3			4
n	c_{Rb} , вес. %	S^2	n	c_{Rb} , вес. %	S^2	n	k_{Rb}	s^2	
13	0,0541	0,1451	10	0,1407	0,221	10	0,3822	0,1672	С.Нокколдс, Р.Митчел, 1951
12	0,0490	0,0410	19	0,1277	0,449	12	0,3829	0,0858	Н.Е.Залашкова, 1960
-	-	-	-	-	-	7	0,4576	0,1901	То же
-	-	-	-	-	-	6	0,4146	0,1295	Л.В.Таусон, 1961
12	0,0462	0,0409	8	0,1584	0,3475	8	0,2908	0,4492	А.Д.Червинская, 1963
9	0,0177	0,0842	4	0,0420	0,0431	4	0,4102	0,1273	А.Е.Воронцов, Н.Г.Лин, 1966
-	-	-	-	-	-	4	0,2520	0,1112	То же
7	0,0461	0,0010	2	0,1172	0,0002	2	0,3933	0,0012	А.Уайт, В.Кампстоун, А.Клеман, 1967
-	-	-	-	-	-	2	0,3842	0,0008	То же
	0,0515*	0,0001*		0,1180*	0,00008*		0,3848*	0,00003*	

* - средние значения для гранитов в целом.

Составы (в мольн. %) и температуры образования полевых шпатов Джаланского массива щелочных гранитов

К-полевой шпат			Плагиоклаз		
Na	Ca	T°,C	K	Ca	T°,C
34,4	3,1	584	3,1	8,6	454
32,6	2,7	580	2,5	17,0	419
18,3	1,3	504	2,5	1,8	419
17,3	0,7	499	2,3	1,8	415
19,4	1,3	512	3,1	2,0	454
18,2	0,1	503	4,0	1,4	476
33,0	0,8	582	2,7	1,5	448
34,8	3,2	586	3,4	10,9	360
22,2	0,8	529	1,2	1,1	340
21,0	0,7	520	4,0	20,0	476
19,0	0,6	512	2,1	0,6	385
19,2	0,5	511	3,6	0,1	464
17,2	0,8	496	2,0	0,1	365
17,8	2,3	500	2,3	1,4	420
21,8	1,0	520	1,8	0,9	367
12,3	1,2	464	3,0	27,4	450
19,6	2,6	515	3,2	10,1	460
28,1	1,4	565			

$$s^2_{Na} = 0,0149 \quad s^2_{Ca} = 0,1316 \quad s^2_{T} = 0,0009 \quad s^2_{K} = 0,0177 \quad s^2_{Ca} = 0,5300 \quad s^2_{T} = 0,0050$$

$$\bar{c}_{Na} = 22,28 \quad \bar{c}_{Ca} = 1,40 \quad \bar{c}_K = 2,70 \quad \bar{c}_{Ca} = 5,32$$

$$T = 531 \quad T = 529 \quad \bar{T} = 527 \quad T = 437 \quad T = 434,5 \quad \bar{T} = 432$$

творе для этой температуры составляет 0,069–0,73%. Необходимо отметить, что значительная величина оценок дисперсий коэффициента распределения рубидия и его содержаний в микроклине и биотите указывает на то, что температура образования парагенетической ассоциации микроклин–биотит и концентрация рубидия в минералообразующих растворах довольно значительно различаются для отдельных массивов гранитов.

Весьма интересны данные о составах сосуществующих щелочных полевых шпатов Джаланского массива щелочных гранитов, любезно предоставленные нам В.С.Павленко.

Результаты статистической обработки (Родионов, 1964) данных о составах 18 пар сосуществующих К-полевых шпатов и кислых плагиоклазов показали, что содержания щелочных и щелочноземельных элементов в полевых шпатах распределены логнормально и позволили

определить средние значения содержаний натрия, калия и кальция в полевых шпатах, а также средние температуры их образования путем использования линии сольвуса для оценки температур каждой ассоциации и по данным о средних составах полевых шпатов (табл. 40). Полученные таким образом температуры для К-полевого шпата и альбита оказались различными. Большая разница в температурах (529°C для К-полевого шпата и 434° для альбита) может быть объяснена аутометасоматической альбитизацией. Тогда температура 530°C , определенная по содержанию натрия в К-полевоом шпате, может рассматриваться как вероятная средняя температура образования Джаланского массива.

Приведенные примеры дают основание ожидать, что использование линии сольвуса щелочных полевых шпатов в качестве геологического термометра может дать хорошие результаты и для других объектов, где устанавливается ассоциация К-полевого шпата с альбитом.

Имеется и ряд других примеров использования результатов экспериментального изучения ионообменных равновесий для оценки физико-химических условий минералообразования. Это уже упоминавшиеся работы по изучению методами ионного обмена системы тройных полевых шпатов, послужившие основой для экспериментального образования двуполевошпатового геотермометра Барта (Iiyama, 1966), экспериментальные данные о составах сосуществующих нефелина и К-полевого шпата, важные для построения нефелин-полевошпатового термометра (Перчук, 1968; Зырянов, 1969) и некоторые другие.

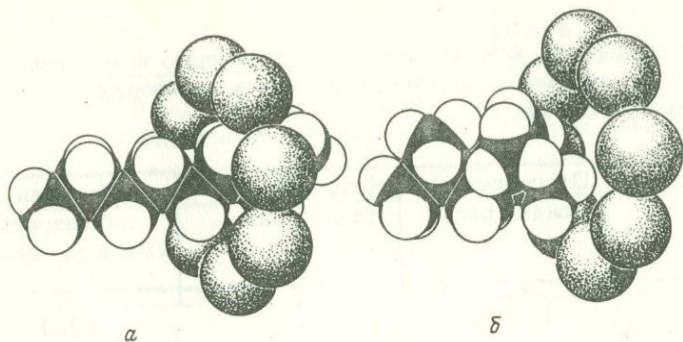
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ

В последние годы ионообменные свойства минералов находят все более широкое промышленное применение. Дешевые природные сорбенты, глинистые и слюдяные минералы, туфы, вулканические стекла находят применение в нефтеперерабатывающей, красильной, пищевой, энергетической промышленности. С каждым годом потребность народного хозяйства в природных сорбентах возрастает. Все большее значение приобретают природные и синтетические цеолиты, являющиеся высокоселективными молекулярными ситами, которые используются при переработке нефти, осушке спиртов, смягчении воды и т.д. Большое значение природные и синтетические минеральные сорбенты имеют также при очистке сточных вод, в аналитической и препаративной химии и т.д.

Наряду с использованием сорбционных свойств минералов переменного состава ионообменные методы могут иметь важное значение при гидрометаллургической переработке рудных концентратов. Есть основания считать, что замена стадии разложения обменным вытеснением может дать для некоторых типов руд значительный экономический эффект. В первую очередь это относится к переработке алюмосиликатных руд редких щелочных металлов.

МИНЕРАЛЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА КАК ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫЕ ИОНИТЫ

Неорганические минеральные иониты с жесткой кристаллической структурой (в том числе и природные минералы переменного состава, обладающие ионообменными свойствами) имеют целый ряд преимуществ по сравнению с органическими ионитами (ионообменными смолами). Основные преимущества минеральных ионитов заключаются в высокой селективности и устойчивости к действию высоких температур и радиации. Наибольшее практическое значение имеют цеолиты, слюды и глинистые минералы. Однако в последние годы круг минеральных ионитов значительно расширился за счет синтеза большого числа ионообменных материалов, не имеющих природных аналогов.



Фиг. 73. Разделение на фракции октанового бензина с помощью вось-
 мерных кремнекислородных колец фожазита (по Н.В.Белову, 1962)
 а - молекулы Н-октана, б - молекулы изооктана

Ситовой эффект цеолитов, обусловленный жесткой кристаллической структурой каркаса, имеющего полости строго определенного размера, широко используется для разделения молекул различного размера. Молекулярно-сорбционные свойства цеолитов наиболее полно проявляются после удаления воды из полостей путем прокаливания. Наглядный пример ситового эффекта, с помощью которого молекулы Н-октана отделяются от изооктана, приводит Н.В. Белов (Белов, 1962) (фиг. 73).

Размеры внутрикристаллических полостей сильно зависят от ионной формы цеолитов. Это позволяет значительно изменять молекулярно-сорбционные свойства цеолитов путем ионного обмена и добиваться создания минеральных ионитов со строго заданными свойствами (Неймарк и др., 1962).

Цеолиты с различными размерами входных каналов образуют набор сит, позволяющих разделять не только молекулы, но и ионы различного размера. Экспериментальные данные показывают, что цеолиты могут успешно применяться для разделения щелочных, щелочноземельных, редкоземельных и некоторых тяжелых металлов. При этом, как было показано выше, размерные факторы не только являются определяющими при ионноситовом эффекте, но также оказывают значительное влияние на характер изотерм обмена.

В качестве минеральных ионитов широко используются синтетические цеолиты. Возможности пользования природными цеолитами в значительной мере зависят от освоения новых месторождений.

Весьма перспективным природным ионитом является кислотостойкий клиноптилолит, обнаруживающий резкую избирательность к крупным катионам щелочных металлов (Cs, Rb), а также к некоторым щелочноземельным (Sr) и тяжелым (Pb, Ag) металлам (табл. 41). Наличие крупных месторождений этого цеолита, а также его высокие содержания в цеолитизированных туфогенно-осадочных породах (до 90 - 97%) позволяют ставить вопрос о широком внедрении клиноптилолита для очистки сбросных вод от радиоактивных изотопов (Cs^{137} , Sr^{90}),

Избирательность клиноптилолита по отношению к крупным катионам щелочных, щелочноземельных и некоторых тяжелых металлов

Разделяемые катионы	Относительные концентрации	Коэффициент разделения	Обменная емкость по микрокомпоненту, мг-экв/г
Na : Cs	10	27,0	1,130
	100	45,0	0,580
	500	50,0	0,180
	1000	118,0	0,160
	10000	137,0	0,023
K : Cs	10	3,1	0,375
	100	6,7	0,102
	1000	9,2	0,014
Na : Rb	10	35,0	1,070
	100	50,0	0,550
K : Rb	10	2,0	0,404
	100	2,8	0,053
Rb : Cs	10	3,3	0,280

Таблица 41(окончание)

Разделяемые катионы	Относительные концентрации	Коэффициент разделения	Обменная емкость по микрокомпоненту, мг-экв/г
Rb : Cs	100	4,1	0,056
	10	3,4	0,390
Na : Sr	100	13,2	0,077
	10	2,1	0,360
Ca : Sr	100	5,2	0,060
	10	6,2	0,637
Na : Ag	100	8,6	0,124
	10	14,1	0,340
Na : Rb	100	40,0	0,155

тяжелых металлов (Pb, Zn, Cd, Ag, Hg и др.), а также от ряда органических веществ. Клиноптилолит также может быть использован для умягчения и одновременной очистки от вредных примесей водопроводной воды. Кроме того, резко выраженное средство клиноптилолита к цезию дает возможность использовать этот цеолит при гидрометаллургическом переделе цезийсодержащих руд. При этом путем элюирования растворами аммонийных солей удастся отделять цезий от других щелочных металлов.

Основной особенностью большинства слюд и глинистых минералов, определяющих и сорбционные свойства, является способность к набуханию при поглощении воды и других молекулярных жидкостей. Это сближает слюды и глинистые минералы с ионообменными смолами. Набухающие глинистые и слюдopodobные минералы обладают резкой избирательностью к органическим жидкостям. При этом обменная емкость по отношению к органическим ионам значительно выше, чем к

неорганическим. Это свойство глин и слюдоподобных минералов используется при очистке сточных вод и отделении органических ионов от неорганических. Те же минералы и палыгорскит обнаруживают способность сорбировать спирты (Овчаренко и др., 1967).

Для слюд и глинистых минералов характерна также значительная избирательность по отношению к различным неорганическим ионам, находящая практическое применение. Так, например, резкая избирательность вермикулита, биотита и бентонитовых глин к цезию позволяет использовать эти минералы для обработки радиоактивных отходов с целью извлечения Cs^{137} и Sr^{90} . Эти же минералы могут быть использованы для извлечения цезия из бедных технологических растворов при гидрометаллургической переработке цезиевых руд.

Значительный технологический интерес представляют ионообменные и сорбционные свойства вулканических стекол. Особенно это относится к кислым обогащенным водой вулканическим стеклам (перлитам), которые после вспучивания обнаруживают способность сорбировать с поверхности водоемов пленки нефтепродуктов. Кроме того, вулканические стекла являются перспективным сырьем для синтеза различных цеолитов (Гогишвили и др., 1968).

СИНТЕТИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ИОНИТЫ

Значительная потребность промышленности в минеральных ионитах с определенными свойствами и ограниченными запасами высококачественных природных сорбентов такого типа вызвала большой интерес к синтетическим минеральным ионитам. Здесь следует отметить плавленые гелеобразные пермутиты, приближающиеся по составу к цеолитам, но не обладающие жесткой кристаллической структурой. Обменная емкость и селективность пермутитов значительно ниже, чем у цеолитов. Поэтому в последние годы большее внимание уделяется синтезу цеолитов (Ваггер, 1962; Жданов, Егорова, 1968; Сендеров, Хитаров, 1970; и др.).

Синтетические цеолиты получают путем кристаллизации гидрогелей определенного состава при температурах 80–100°C или в гидротермальных условиях в автоклавах. Кристаллическая структура и катионная форма цеолитов определяется составом исходной шихты. В промышленных условиях цеолиты получают обычно в натриевой форме. Перевод в другую катионную форму осуществляется путем ионного обмена. Товарная продукция синтетических цеолитов обычно представляет собой мелкокристаллический порошок с размером отдельных зерен от 1–2 до 20 мк, которые гранулированы вяжущими веществами (каолиновой или бентонитовой глиной). Сейчас все большее распространение получают синтетические цеолиты, гранулированные без применения вяжущих веществ.

Ионообменные свойства синтетических цеолитов (табл. 42) позволяют использовать их в целом ряде технологических процессов разделения, очистки и извлечения, о которых уже говорилось ранее.

Обменная емкость синтетических цеолитов

Химический состав безводного цеолита	Диаметр пор, Å	Максимальная обменная емкость, мг-экв/г
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4,2	6,67
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(2,1-3,0)\text{SiO}_2$	8,9	6,90-5,81
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(3,0-5,2)\text{SiO}_2$	8,9	5,81-4,19
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(3,2-3,5)\text{SiO}_2$	-	5,61-5,34
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(3,3-5,3)\text{SiO}_2$	3,5	5,52-4,15
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(4,1-4,3)\text{SiO}_2$	-	4,88-4,74
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	-	4,31
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,1\text{SiO}_2$	-	6,90

Широкое применение в качестве ионообменников в последние годы нашли соли гетерополикислот, ферроцианиды и фосфаты тяжелых металлов, не имеющие природных аналогов. Труднорастворимые соли гетерополикислот с общей формулой $\text{M}_3\text{XY}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (X—P, As, Sb, Si, Y, Mo, W)

используются для разделения микро- и макроколичеств $\text{Na}^+ - \text{K}^+, \text{Rb}^+ - \text{K}^+, \text{Rb}^+ - \text{Cs}^+$ и других одновалентных металлов (Амфлетт, 1966). К солям гетерополикислот может быть отнесен и достаточно широко распространенный минерал зуньит (Белов, 1963), для которого тоже можно ожидать наличия ионообменных свойств.

Близки по свойствам к солям гетерополикислот труднорастворимые ферроцианиды щелочных и тяжелых металлов (Тананаев и др., 1948; Плюшев, 1969). И.В. Тананаев приводит следующий ряд сродства щелочных металлов к ферроцианидам: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Li}$, который совпадает с рядом убывания размеров негидратированных ионов. Наиболее широкое применение в качестве сорбентов находят ферроцианиды щелочных металлов и никеля (Вольхин, 1969), которые успешно используются при разделении редких щелочных металлов. Примером в этом отношении может служить извлечение рубидия из отработанного электролита при переработке карнолитовых руд (Забродин, Алексеева, 1969).

Труднорастворимые фосфаты используются в качестве ионитов для разделения продуктов радиоактивного распада урана: $\text{Sr}^{89} - \text{Cs}^{137}; \text{Sr}^{89} - \text{Cs}^{144}; \text{Sr}^{90} - \text{Y}^{90}$, а также для отделения Nb^{95} и Zr^{95} от Ru^{106} (Амфлетт, 1966). Наибольшее практическое значение имеет фосфат шир-

кония, обладающий значительной обменной емкостью и термической устойчивостью. Этот ионит получается осаждением из водных растворов солей циркония ортофосфорной кислотой или растворимыми фосфатами. Наибольшая обменная емкость достигается при гранулировании фосфата циркония методом замораживания.

Из синтетических ионитов окисного и гидроокисного типа наибольшее значение имеют амфотерные окислы, которые в кислых растворах ведут себя как катиониты, а в щелочных — как аниониты (Шаброва, Егоров, 1961). В первую очередь сюда относятся окислы и гидроокислы цинка, железа, алюминия, олова, кремния, титана, циркония и тория.

Перспективным типом минеральных ионитов являются синтетические титано-и цирконосиликаты, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами цеолитового типа. Эти соединения хорошо синтезируются при умеренных параметрах в гидротермальных условиях и характеризуются высокой обменной емкостью и селективностью (Чухланцев и др., 1964).

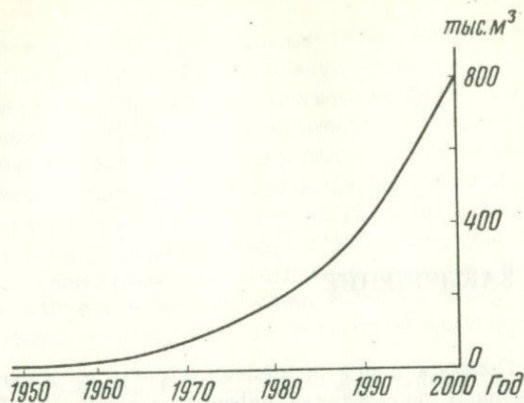
Таким образом, природные и синтетические минеральные иониты имеют важное технологическое значение и находят все более широкое применение при подготовке и очистке воды и технологических стоков, в гидрометаллургии, препаративной и аналитической химии, а также в пищевой промышленности, медицине и других областях.

ПРЕИМУЩЕСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Кинетические и термодинамические особенности ионообменных реакций с участием минералов переменного состава, рассмотренные выше, указывают на относительно высокие абсолютные скорости и низкие энергии активации ионного обмена по сравнению с реакциями синтеза и разложения. Поэтому исходя из общих соображений естественно считать, что ионообменные реакции будут наиболее выгодны в энергетическом отношении. Техничко-экономический анализ подтверждает это предположение. Действительно, замена дорогостоящей стадии разложения с предварительным спеканием ионообменным вытеснением обещает дать значительный экономический эффект. Важно также, что при ионообменном вытеснении, как правило, может быть получен побочный полезный продукт в виде исходного минерала, переведенного в другую ионную форму. Примером может служить получение аналцима при обменном вытеснении лития из β -сподумена содовыми растворами в гидротермальных условиях. Кроме того, замена сложных и дорогостоящих приемов разложения обменным вытеснением в динамических условиях позволяет значительно понизить требования к предварительному обогащению, что имеет весьма важное значение для вовлечения в сферу промышленного использования бедных руд редких металлов.

То же относится и к использованию ионообменного извлечения полезных компонентов на стадии получения товарных солей. Здесь при-

фиг. 74. Перспективы роста потребления ионитов



менение природных высокоселективных ионитов в ряде случаев может быть более эффективно, чем осаждение или экстракционное разделение. Весьма перспективным направлением использования минеральных ионитов является предварительная подготовка технической воды для тепловых машин (котлов сверхвысокого давления) и дезактивация воды после охлаждения ядерных реакторов, очистка сточных вод (гальванические стоки, промывные воды, травильные растворы и т.д.), а также извлечение полезных компонентов из природных минерализованных вод и морской воды.

Анализ промышленного потребления минеральных ионитов за последние годы показал, что потребность народного хозяйства в этих материалах резко возрастает. Поэтому на перспективы вовлечения в промышленное производство новых видов природных сорбентов и разработку физико-химических основ синтеза минеральных ионитов с заданными свойствами необходимо обратить особое внимание. Изученные нами ионообменные системы с участием минералов переменного состава представляют определенное значение для решения этих важных проблем.

В заключение представляется интересным привести данные по росту потребностей на ионообменные материалы. В 1967 г. мировое потребление ионообменников составляло примерно 60 000 м³. При этом характерно, что в развитых капиталистических странах уже к 1964 г. спрос на ионообменники для коммунального хозяйства (главным образом, для очистки и смягчения воды) приближался к спросу на промышленные нужды. Если считать, что эти тенденции сохранятся и к 2000 г., то общую потребность в ионообменных материалах к этому времени можно будет оценить в 800 000 м³ (из них на очистку воды 500 000 м³ и на другие нужды 300 000 м³) (фиг. 74). Эти цифры наглядно иллюстрируют необходимость исследований ионообменных свойств природных минералов и синтеза новых ионообменных материалов с использованием дешевого природного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги проделанной работы, остановимся прежде всего на основных результатах наших исследований. Однако при этом необходимо подчеркнуть, что благодаря широкому привлечению литературных данных эта работа может рассматриваться как первая монография, посвященная ионообменным свойствам минералов переменного состава. Возвращаясь к табл. 1 и 2 введения, нетрудно показать, что объем оригинальных экспериментальных исследований, приводимых в работе, весьма высок и, если говорить об исследованиях в гидротермальных и надкритических условиях, то он значительно превосходит объем всех предшествующих работ других авторов. Кроме того, отличительной особенностью наших исследований является всестороннее изучение кинетики ионообменных процессов с привлечением электронно-микроскопических методов изучения продуктов реакций. Большое внимание было также уделено изучению влияния на ионообменные равновесия кристаллохимических особенностей минералов, основанному не только на химическом, но и на рентгеноструктурном и оптическом изучении продуктов реакций. В качестве объектов изучения были выбраны важные породообразующие, рудные и редкометалльные минералы переменного состава, что позволило использовать результаты экспериментальных исследований для характеристики особенностей геохимической дифференциации целого ряда петрогенных рудных и редких элементов, а также для оценки физико-химических условий минералообразования. Особое внимание было уделено изучению ионообменных минералов, имеющих технологическое значение.

Результаты изучения ионообменных свойств минералов дают возможность сделать ряд выводов о зависимости характера ионообменных равновесий от внешних условий (температуры, давления), кристаллохимических особенностей ионообменных минералов, а также свойств растворов и надкритических флюидов или расплавов (анионного состава, комплексобразования, кислотности-щелочности); данные о характере ионообменных равновесий и особенностям кинетики ионообменных реакций позволяют также оценить роль ионного обмена в природных процессах минералообразования как одного из возможных механизмов установления равновесия и фактора геохимической дифференциации элементов, а также судить о перспективах технологического использования ионообменных реакций с участием минералов переменного состава.

1. Ионнообменными свойствами обладает большое число важных породообразующих, рудных и редкометалльных минералов переменного состава. Сюда относятся полевые шпаты, фельдшпатоиды, цеолиты, слюды, глинистые минералы и некоторые другие алюмосиликаты, а также многие титано- и цирконосиликаты (катаплеит, астрофиллит), танталониобаты (минералы группы пироклора), уранофосфаты (урановые слюдки) и целый ряд других минералов переменного состава. С повышением температуры (в надкритических и гидротермальных условиях) увеличивается число минералов, проявляющих ионнообменные свойства, и значительно возрастает обменная емкость минералов, которые обнаруживают способность к ионному обмену уже при комнатной температуре.

2. Не все изоморфные замещения в минералах переменного состава могут быть реализованы путем ионного обмена. Ионнообменную подвижность, как правило, обнаруживают катионы и анионы полостей каркаса и межслоевые катионы и анионы, компенсирующие избыточный заряд 3-х и 2-мерных полимерных матриц, определяющих каркасный или слоевой мотив структуры минералов. Сюда в первую очередь относятся каркасные и слоевые алюмосиликаты, а также титаносиликаты, цирконосиликаты, бериллосиликаты, ураносиликаты, уранофосфаты, алюмофосфаты и т.д. При этом изоморфные замещения в самих кислородных радикалах могут быть реализованы только путем рекристаллизации или синтеза.

3. Характер ионнообменных равновесий и кинетики ионного обмена в значительной степени определяется кристаллохимическими особенностями минералов переменного состава. Экспериментальные данные, относящиеся к таким важным минералам, как щелочные полевые шпаты, нефелин, астрофиллит, пироклор и другие, позволяют наметить основные особенности изотерм обмена в зависимости от степени открытости структуры минералов, явлений упорядочения в кислородных радикалах, размера и валентности обменивающихся ионов, упорядоченного распределения их по различным позициям в кристаллической структуре минералов, а также фазовых превращений, сопровождающих ионный обмен.

4. Ионнообменные минералы, как правило, проявляют различную избирательность по отношению к ионам различных элементов. Это позволяет рассматривать ионный обмен как важный фактор разделения при геохимической дифференциации элементов. Характер разделения определяется ионнообменными свойствами минералов переменного состава и внешними условиями. Наиболее значительно характер разделения зависит от температур. С понижением температуры степень разделения обычно увеличивается. От давления степень разделения зависит гораздо слабее. Значительное влияние на характер разделения могут оказывать явления комплексообразования в растворах и надкритических флюидов, так как различная устойчивость комплексных ионов усиливает эффект разделения.

5. Ионнообменные реакции характеризуются относительно высокими скоростями и низкими значениями энергии активации по сравнению с реакциями рекристаллизации и синтеза. Это позволяет отводить важ-

ное место ионообменному перераспределению компонентов между существующими минералами в соответствии с меняющимися внешними условиями и рассматривать ионный обмен как один из главных механизмов установления равновесия для верхних частей земной коры.

6. В динамических условиях при фильтрации растворов через колонки, сложенные ионообменными минералами, наблюдается хроматографическое разделение противоионов. Это позволяет рассматривать ионообменный хроматографический эффект как важный фактор дифференциации элементов при фильтрации минералообразующих растворов через толщи алумосиликатных пород.

7. Результаты экспериментального изучения ионообменных равновесий и кинетики ионного обмена могут быть использованы для оценки физико-химических условий минералообразования и моделирования природных систем. Сюда входит экспериментальное обоснование геотермометров и геобарометров, а также оценка относительных концентраций обменивающихся компонентов в минералообразующих растворах, моделирование процессов ионообменного разделения в динамических условиях и т.д. Особое значение ионный обмен приобретает при изучении гетерогенных систем, для которых достижение равновесия другими методами сталкивается со значительными кинетическими затруднениями.

8. Ионообменная подвижность полезных компонентов характерна для целого ряда рудных минералов. В первую очередь это относится к алумосиликатным рудам редких щелочных металлов, в частности к таким новым видам цезиевого сырья, как цезиевый биотит и цезийсодержащие кислые вулканические стекла. Извлечение редких щелочных металлов из этих руд может быть осуществлено путем ионообменного вытеснения или кислотного декатионирования.

9. Большая селективность, а также устойчивость к воздействию высоких температур и радиоактивного излучения позволяет рассматривать некоторые ионообменные минералы как высокоселективные природные иониты. Особое значение в этом направлении приобретают кислотостойкие высококремнистые цеолиты группы гейландита-клиноптилолита, крупные месторождения которых установлены в последние годы в ряде районов СССР. Резкая избирательность клиноптилолита к крупным катионам редких щелочных металлов, стронцию, редким землям, а также некоторым тяжелым металлам позволяет рекомендовать этот цеолит для извлечения и разделения ряда редких и тяжелых металлов из сложных растворов самого различного происхождения. Значительный практический интерес могут представлять также молекулярно-сорбционные свойства этого цеолита.

Выводы, полученные в результате проведенного нами экспериментального изучения ионообменных свойств минералов переменного состава, позволяют оценить всю важность и перспективность дальнейшего изучения ионообменных реакций с участием породообразующих рудных и редкометалльных минералов. Есть основания ожидать проявления ионообменных свойств еще у большого числа минералов, в том числе и ряда важных и интересных в минералого-геохимическом и технологическом отношении минералов переменного состава. Особого вни-

мания заслуживает также изучение сорбционных свойств неионообменного характера, таких как физическая и молекулярная сорбция. Кроме того, большой интерес для понимания природных процессов минералообразования может иметь изучение реакций обменного разложения, обусловленных различиями в произведениях растворимостей или pH гидролиза. Это относится к сульфидным и окисным системам, имеющим важное значение при интерпретации процессов рудообразования. Весьма перспективными представляются также работы, направленные на расширение использования минералов переменного состава в качестве природных сорбентов.

ЛИТЕРАТУРА

- Амфлетт Ч. Неорганические иониты. Изд-во "Мир", 1966.
- Амиров С.Т., Мамедов Х.С. Некоторые вопросы кристаллохимии цеолитов. - Геохимия, № 11, 1968.
- Бадиков В.В., Годовиков А.А. Температурный режим автоклавов и массоперенос галенита в гидротермальных условиях. - В кн. "Экспериментальные исследования по минералогии". Новосибирск, 1969.
- Бакакин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия титанатов, цирконатов, титано- и цирконосиликатов. - Геохимия, № 2, 1964.
- Балицкий В.С., Комова В.В. Влияние физико-химических факторов на интенсивность и скорость процесса замещения микроклина альбитом. - Геохимия, № 3, 1972.
- Банно Н., Матсуи Й. Упорядочение силикатных твердых растворов при внутрикристаллическом обменном равновесии. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии", т. 1. Изд-во "Наука", 1969.
- Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. Изд-во "Наука", 1966.
- Баррер Р.М. Неорганические соединения-включения. - В кн. "Нестехиометрические соединения". Изд-во "Химия", 1971.
- Бартон П.Б., Тулмин П. Фазовые отношения сфалерита в системе Fe-Zn-S. В кн. "Термодинамика постмагматических процессов". Изд-во "Мир", 1968.
- Белицкий И.А., Букин Г.В., Толор Н.Д. Термографическое исследование цеолитов. - В кн. "Материалы по генетической и экспериментальной минералогии". Изд-во "Наука", 1971.
- Белицкий И.А., Голубова Г.А. Инфракрасные спектры катионзамещенных форм природных цеолитов. - Геология и геофизика, № 12, 1968.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии (VII). - Минерал. сб. Львовского геол. об-ва, № 10, 1956.
- Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд-во АН СССР, 1962.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии (XIV). - Минерал. сб. Львовского геол. об-ва, № 17, 1963.
- Бершов Л.В., Мартиросян В.О., Платонов Л.Н. Исследование стабильных неорганических радикалов в монокристаллах содалита $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{O}_2$. - Изв. АН СССР, неорг. материалы, т. 5, № 10, 1969.
- Беус А.А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных растворах. - Геохимия, № 4, 1958.
- Бонштэдт-Куплетская Э.М. К вопросу о систематике минералов группы пирохлора-микролита. - Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва, серия 2, ч. 95, вып. 2, 1966.
- Бородин Л.С. Генезис карбонатитовых месторождений и их связь с массивами ультраосновных щелочных пород. - В кн. "Генетические проблемы руд", сессия МГК XXI, докл. сов. геол., проблема 16. Госгеолтехиздат, 1960.
- Бородин Л.С. Редкоземельные элементы как геохимические индикаторы при решении вопросов эндогенного минералообразования. - Изв. АН СССР, серия геол., № 7, 1965.

- Бородин Л.С., Назаренко И.И. Химический состав пиррохлора и изоморфные замещения в молекуле $A_2B_2X_7$. Геохимия, № 4, 1957.
- Босачек В. Адсорбция благородных газов на цеолитах типа X, модифицированных ионным обменом. - В кн. "Цеолиты, их синтез, свойства и применение". Изд-во "Наука", 1965.
- Боуэн И.Л., Туттл О.Ф. Система $NaAlSi_3O_8-KAlSi_3O_8-H_2O$. - В кн. "Полевые шпаты". ИЛ, 1952.
- Быков В.Т. Структура и адсорбционные свойства природных сорбентов. - В кн. "Природные сорбенты". Изд-во "Наука", 1967.
- Ван-дер-Ваальс И.Д., Констант Ф. Курс термодинамики, т. 1, ОНТИ, 1936.
- Виар Д., Сабатье Г. Явление переноса в тектосиликатах. В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Изд-во "Наука", 1969.
- Виноградов А.П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
- Вольхин В.В., Львович Б.И. Приготовление труднорастворимых гидратированных сульфидов в гранулированной форме и их сорбционные свойства. - В кн. "Синтез и свойства ионообменных материалов". Изд-во "Наука", 1968а.
- Вольхин В.В., Львович Б.И. Взаимодействие в системах $NiS-CdSO_4-H_2O$ и $NiS-CdSO_4-H_2SO_4-H_2O$. - Журн. неорг. химии, т. 13, вып. 7, 1968б.
- Вольхин В.В. Гранулированные неорганические сорбенты и их применение в технологии соединений щелочных металлов. - В кн. "Редкие щелочные элементы". Изд-во Пермск. политехн. ин-та. Пермь, 1969.
- Вольхин В.В., Львович Б.И. Исследование ионообменных взаимодействий в системах типа $A_mB_n-C_pD_g-H_2O$ ($A_m-B_n = M_2Sn, M(OH)_n$). Журн. неорг. химии, т. 15, вып. 2, 1970.
- Ганзеев А.А., Ефимов А.Ф., Семенов Н.Г. Изоморфизм щелочных элементов в минералах группы астрофиллита. - Геохимия, № 3, 1969.
- Ганнибал Л.Ф., Афанасьев А.П. Определение обменных катионов в вермикулите в целях его полного химического анализа. - В кн. "Исследование и применение вермикулита". Изд-во "Наука", 1969.
- Гельферих Ф. Иониты. ИЛ, 1962.
- Гельферих Ф. Кинетика ионного обмена. - В кн. "Ионный обмен." Изд-во "Мир", 1968.
- Герасимовский В.И. Геохимия Ловозерского массива. Изд-во "Наука", 1966.
- Гиббс Д.В. Термодинамические работы. Гостехиздат, 1950.
- Гинзбург А.И. Особенности концентрации редких элементов в эндогенных процессах. - В кн. "Химия земной коры". Изд-во АН СССР, 1963.
- Гинзбург А.И., Ставров О.Д. К геохимии цезия. - Геохимия, № 4, 1969.
- Гинзбург А.И., Горжевская С.А., Ерофеева Е.А., Сидоренко Г.А. О химическом составе кубических титано-тантало-ниобатов. - Геохимия, № 5, 1958.
- Гинзбург И.И., Ольшанский Л.И., Беляцкий В.В. Экспериментальное исследование по окислению сульфидов. - Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 59, 1961.
- Гогишвили В.Г., Хундадзе А.Г., Амирханова Н.Г. Синтез минералов из кислых вулканических стекол в гидротермальных условиях - Геохимия, № 4, 1968.
- Голубев В.С., Гарибянц А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. Изд-во "Недра", 1968.
- Голышев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В. О кристаллической структуре эвдиалита. - Кристаллография, т. 16, вып. 1, 1971.
- Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. Изд-во "Мир", 1964.

- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 4. Изд-во "Мир", 1966.
- Дмитриев Л.В., Котина Р.В., Ярошевский А.А. О характере эволюции магматических систем в поле градиентов интенсивных параметров. - Геохимия, № 4, 1965.
- Донне Г., Внар Ж., Сабатье Ж. Структурный механизм термических и концентрационных превращений в силикатах. - В кн. "Физика минералов". Изд-во "Мир", 1964.
- Дубинин М.М. Адсорбция в микропорах. - В кн. "Природные сорбенты". Изд-во "Наука", 1967.
- Жаброва Г.М., Егоров Е.В. Закономерности сорбции и ионного обмена на аморфных окисях и гидроокисях. - Успехи химии, т. 30, вып. 6, 1961.
- Жариков В.А. Термодинамическая характеристика необратимых природных процессов. - Геохимия, № 10, 1965.
- Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. - Геол. рудн. месторождений, т. 9, № 5, 1967.
- Жариков В.А. Экспериментальное и теоретическое исследование фильтрационного эффекта. III. Электрокинетический механизм и возможная геохимическая роль. - В кн. "Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии". Изд-во "Наука", 1968.
- Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И., Дюжикова Т.Н., Шмонов В.Н. Исследование системы $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. В кн. "Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии", т. 2, Изд-во "Наука", 1969.
- Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л., Изд-во "Наука", 1968.
- Забродин Н.И., Алексеева Н.А. Комплексная переработка карнолитовых руд с извлечением рубидия. - В кн. "Редкие щелочные элементы". Пермь, Изд-во Пермского политехн. института, 1969.
- Зырянов В.Н. Распределение натрия и калия при монокристалльном синтезе нефелина и щелочного полевого шпата в 1М водных растворах соды и поташа. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Изд-во "Наука", 1969.
- Иванов И.П., Жариков В.А., Глаголева М.А., Федькин В.В., Гусынин В.Ф. Зависимость минеральных равновесий в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ от температуры и концентрации KCl и HCl в растворе. - В кн. "Очерки физико-химической петрологии". Изд-во "Наука", 1969.
- Киркинский В.В., Ярошевский А.А. Физико-химические аспекты изоморфизма. - Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва, ч. 96, вып. 5, 1967.
- Классон С. Адсорбционный анализ смесей. Госхимиздат, 1950.
- Коваленко В.И., Кузьмин М.И., Летников Ф.А. О магматическом генезисе литий-фтористых редкометалльных гранитов. - Докл. АН СССР, т. 190, № 2, 1970.
- Коржинский Д.С. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. - В кн. Акад. Д.С. Белянкину. Изд-во АН СССР, 1946.
- Коржинский Д.С. Фильтрационный эффект и его значение в геологии. - Изв. АН СССР, серия геол., № 2, 1947.
- Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. - В кн. "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях". Изд-во АН СССР, 1955.
- Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Коржинский Д.С. Экстремальные состояния в системах с вполне подвижными компонентами. - Журн. физ. хим., 1958, т. 32, вып. 7.
- Коржинский Д.С. Теория экстремальных состояний и их значение для минеральных систем. - В кн. "Химия земной коры", т. 1. Изд-во АН СССР, 1963.

- Костерин А.В. О возможных формах переноса редкоземельных элементов гидротермальными растворами. - *Геохимия*, № 4, 1959.
- Лейси Э.Д. Скорости метаморфических реакций. - В кн. "Природа метаморфизма". Изд-во "Мир", 1967.
- Линдсли Д.С. Окислы Fe и Ti как геологический термометр и геологический барометр. - В кн. "Экспериментальная петрология и минералогия". (Труды Геофизической лаборатории Института Корнеги в Вашингтоне, вып. 62). Изд-во "Недра", 1969.
- Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. Изд-во АН СССР, 1960.
- Лэнгфорд К., Грей Г. Процессы замещения лигандов. Изд-во "Мир", 1969.
- Львович Б.И., Вольхин В.В. Системы $NiS-CuSO_4-H_2O$, $NiS-H_2SO_4-H_2O$, $NiS-CuSO_4-H_2SO_4-H_2O$. - Журн. неорг. химии, т. 13, вып. 2, 1968.
- Львович Б.И., Вольхин В.В. Гетерогенные ионообменные реакции в системах $ZnS-CuSO_4-H_2O$, $ZnS-CuSO_4-H_2SO_4-H_2O$, $Zn(OH)_2-CuSO_4-H_2O$. - Журн. неорг. химии, т. 15, вып. 2, 1970.
- Ляхович В.В. Акцессорные минералы. Их генезис, состав и индикаторные признаки. Изд-во "Наука", 1968.
- Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. - Изд-во "Наука", 1965.
- Маракушев А.А. Влияние температуры на равновесие ортопироксен-клинопироксен и ортопироксен-оливин. - В кн. "Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии". Изд-во "Наука", 1968.
- Марфунин А.С. Полевые шпаты - фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распространение. - Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 78, 1962.
- Марфунин А.С. Электронное строение и свойства минералов. - В кн. "Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования". Л., Изд-во "Наука", 1967.
- Маров Н.И., Рябчиков Д.И. Комплексообразование циркония (IV) и гафния с фторид-, нитрат- и оксалат-ионами. - Журн. неорг. химии, т. VII, вып. 5, 1962.
- Матерова Е.А., Белинская Ф.А., Милицина Э.А., Скобичевский П.А. Неорганические ионообменники. - В кн. "Ионный обмен". Изд-во ЛГУ, 1965.
- Мельников В.С., Мельник Ю.М. Проблема оксония в минералогии. - Минерал. сб. Львовского гос. университета им. Франко, № 23, вып. 3, 1969.
- Мерабишвили М.С., Мачабели Г.А. Бентониты Советского Союза как сырье для производства минеральных сорбентов. - В кн. "Природные сорбенты". Изд-во "Наука", 1967.
- Минеев Д.А. Геохимическая дифференциация редкоземельных элементов. - *Геохимия*, № 12, 1963.
- Минеев Д.А., Скоробогатова Н.В., Быкова Н.В. О составе минералов группы пирохлора из редкометалльных апогранитов. - Докл. АН СССР, т. 165, № 2, 1965.
- Михайлов А.С., Кринари А.И. Перспективы поисков промышленных месторождений экзогенных цеолитов в СССР. - *Сов. геология*, № 4, 1970.
- Михайлов А.С., Кринари А.И., Маслов С.Е. Цеолитовые породы юга Туркмении. - Докл. АН СССР, т. 199, № 3, 1971.
- Набоко С.И. Роль поровых растворов в гидротермальном минералообразовании и метаморфизме пород. - В кн. "Поровые растворы и методы их изучения". Минск, изд-во "Наука и техника", 1968.
- Наседкин В.В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. Изд-во АН СССР, 1963.

- Наумов В.Б., Ходаковский И.Л. Температуры образования минералов по данным изучения включений минералообразующих сред. - В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия". Изд-во "Наука", т. II, 1968.
- Неймарк И.Е., Плантаковская М.А., Лукаш А.Е., Тютюнин Р.С. Синтетические цеолиты, Изд-во АН СССР, 1962.
- Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Радул Н.М., Марцин Н.С., Дьяченко Н.И. Исследование сорбции на природных сорбентах различного кристаллического строения. - В кн. "Природные сорбенты". Изд-во "Наука", 1967.
- Овчинников Л.Н. Механизм и термодинамические условия магматогенного рудообразования. - Геол. рудн. месторождений, т. 9, № 5, 1967.
- Овчинников Л.Н., Масалович А.М. Состояние и свойства растворенных солей в гидротермальных условиях. - В кн. "Магматич. формации, метаморфизм, металлогения Урала", IV. Методы исследования и эксперим. Свердловск, 1968.
- Овчинников Л.Н., Шляпников Д.С. Перенос металлов в виде комплексных соединений. - В кн. "Исследования природного и технического минералообразования". Изд-во "Наука", 1966.
- Овчинников Л.Н., Шур А.С. О фильтрационном эффекте при просачивании растворов через минеральные фильтры. - В кн. "Труды IV совещания по эксперимент. и техническ. минералогии и петрографии", вып. 2, 1953.
- Овчинников Л.Н., Челищев Н.Ф. О статистико-вероятностной оценке физико-химических условий минералообразования. - Геохимия, № 11, 1967.
- Овчинников Л.Н., Челищев Н.Ф. О буферных ассоциациях минералов и их роли в процессах рудообразования. - Геохимия, № 9, 1972.
- Островский Н.А. Исследования по минералообразованию в некоторых силикатных расплавах под давлением водяного пара. - Труды ИГЕМ, вып. 1, 1956.
- Павлишин В.И., Вовк П.К. Рентгеновская триклинность калиевых полевых шпатов занорышевских (камерных) пегматитов, вмещающих гранитов и их поисково-оценочное значение. - Докл. АН СССР, т. 160, № 6, 1970.
- Панченков Г.М., Толмачев А.А., Федоров В.А. Синтетические цеолиты как ионообменники. - Журн. физ. хим., т. 37, 456, 1963.
- Парамонова В.И. Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе. - Журн. неорг. хим., т. II, вып. 3, 1957.
- Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. Изд-во "Наука", 1968.
- Перчук Л.Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алая. Изд-во "Наука", 1964.
- Перчук Л.Л. Парагенезис нефелина со щелочным полевым шпатом как показатель термодинамических условий минералообразования. - Докл. АН СССР, т. 161, № 4, 1965.
- Перчук Л.Л. Исследование некоторых минеральных равновесий в связи с проблемой фаций щелочности и глубинности нефелиновых сиенитов. - Изв. АН СССР, серия геол., № 7, 1966.
- Перчук Л.Л., Зырянов В.Н. Минеральные фации щелочности астрофиллитовых пород. - Докл. АН СССР, т. 162, № 3, 1965.
- Перчук Л.Л. Равновесия породообразующих минералов. Изд-во "Наука", 1970.
- Перчук Л.Л., Глаголева М.А. Некоторые возможности определения составов сосуществующих переменных минералов из их смесей. - Геохимия, № 9, 1966.
- Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе нефелин-щелочной полевой шпат-водный раствор. - В кн. "Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии". Изд-во "Наука", 1968.
- Плаксин И.Н., Тетару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. Изд-во "Металлургия", 1964.
- Плющев В.Е. Роль координационных соединений в процессах разделения и получения солей рубидия и цезия различной степени чистоты. - В кн. "Редкие щелочные элементы". Пермь, изд-во Пермского политех. ин-та, 1969.

- Плюшев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия, цезия. Изд-во "Химия", 1970.
- Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Изд-во "Наукова думка", 1966.
- Полостьянов Е.Ф., Дубинин М.М. Адсорбция паров циклогексана, бензола и N -пентана на цеолитах Na и NaX . - В кн. "Цеолиты, их синтез, свойства и применение". Изд-во "Наука", 1965.
- Поспелов Г.Л., Каушанская П.И. Внетрещинное образование рудных жил и штокервов при сорбционном замещении. - В кн. "Проблемы генезиса руд". Изд-во "Недра", 1964.
- Поспелов Г.Л. О типах и механизмах метасоматоза (к молекулярной теории метасоматоза). - Геология и геофизика, № 11, 1966.
- Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. Изд-во "Мир", 1964.
- Пятенко Ю.А. О кристаллохимии и некоторых особенностях минералов группы пирохлора. - Кристаллография, т. 5, № 2, 1959.
- Пятенко Ю.А. Об изоморфизме атомов и некоторых его минералогических следствиях. - Геохимия, № 4, 1965.
- Райхенберг Д. Селективность ионного обмена. - В кн. "Ионный обмен". Изд-во "Мир", 1968.
- Рачинский В.В. К теории стационарного фронта динамической сорбции. - В кн. "Исследования в области ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии". Изд-во АН СССР, 1959.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
- Родионов Д.А. Функции распределения содержаний элементов и минералов в изверженных горных породах. Изд-во "Наука", 1964.
- Родионов Д.А., Иванов В.В. Статистическая оценка средних содержаний по совокупности наблюдений разной представительности. - Геохимия, № 1, 1967.
- Рябчиков И.Д., Цитович И.К., Попурджиян М.К. О сравнительной сорбируемости переходных элементов четвертого периода минеральными ионитами. - Докл. АН СССР, т. 145, № 4, 1962.
- Рябчиков И.Д., Цитович И.К., Попурджиян М.К. Минеральные иониты на титановой основе. - Докл. АН СССР, т. 156, № 1, 1964.
- Рябчиков И.Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. Изд-во "Наука", 1965а.
- Рябчиков И.Д. Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта. - В кн. "Минералогическая термометрия и барометрия". Изд-во "Наука", 1965б.
- Рябчиков И.Д., Щербина В.В. Влияние давления на изоморфные замещения в минералах. - Геохимия, № 10, 1965.
- Семенов Е.И. Связь состава редких земель с составом и структурой минералов. - Геохимия, № 5, 1958.
- Семенов Е.И. Минералогия редких земель. Изд-во "Наука", 1964.
- Семенов Е.И., Сплицы А.Н., Бузова З.Н. Гидропирохлор из Ловозерского щелочного массива. - Докл. АН СССР, т. 156, № 5, 1963.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. Изд-во "Наука", 1970.
- Сенявин М.М., Тихонова Л.И. Сравнительная оценка устойчивости комплексных соединений методом ионообменной хроматографии. - Журн. физ. хим., т. 7, вып. 4, 1962.
- Сердюченко Д.П. О замещениях $(VO_3)^{3-}$ и $(OH)^-$ в боратах и силикатах. - Докл. АН СССР, т. 175, № 3, 1967.
- Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
- Соболев В.С. О фазовых соотношениях в системе нефелин-калиофилит-анортит-кремнезем. Минерал. сб. Львовского геол. об-ва, № 13, 1959.

- Солодов Н.А. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных гранитных пегматитов. Изд-во АН СССР, 1962.
- Сретенская Н.Г. Распределение элементов-примесей в разных генерациях микроклина из пегматитов Восточного Казахстана. - Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 3.
- Сретенская Н.Г. Экспериментальное изучение распределения рубидия таллия и свинца в системе калиевый полевой шпат - вода. - В кн. "Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов". Изд-во "Наука", 1967.
- Стаханова М.С., Васильев В.А., Епихин Ю.А. О коэффициентах активности щелочных хлоритов в смешанных водных растворах. - Журн. физ.хим., 1963, т. 37, № 2.
- Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Изд-во ЛГУ, 1967.
- Тихонова Л.И. Определение состава и устойчивости комплексных соединений методом ионообменной хроматографии. - Журн. неорг. хим., 1962, т. VII, вып. 4.
- Толмачев Л.М., Федоров В.А., Панченков Г.М. Исследование свойств синтетического цеолита типа А. - В кн. "Исследование свойств ионообменных материалов". Изд-во "Наука", 1964.
- Тугаринов А.И. О причинах образования рудных провинций. - В кн. "Химия земной коры", т. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Тугаринов Л.И., Павленко А.С., Александров И.В. Геохимия щелочного метасоматоза. Изд-во АН СССР, 1963.
- Уилли П.Д. Проблема образования карбонатитов в свете экспериментальных данных. Возникновение и дифференциация карбонатитовой магмы. - В кн. "Карбонатиты", Изд-во "Мир", 1969.
- Урусов В.С. Зависимость границ изоморфной смесимости от различия в характере химической связи и структуре чистых компонентов. - Геохимия, № 1, 1970.
- Файф У.С., Ферхуген Д. Кинетика метаморфических реакций. - В кн. "Метаморфические реакции и метаморфические фации", ИЛ, 1962.
- Фомин В.В. Определение состава и констант устойчивости комплексных ионов при помощи катионитов. - Успехи химии, 1955, т. 24, вып. 8.
- Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Хельгесон Г.К. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во "Мир", 1967.
- Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. Изд-во "Мир", 1967.
- Хитаров Н.И., Лебедев Е.Б. Установка для исследования геохимических процессов, протекающих при повышенных температурах и давлениях в динамических условиях. - В кн. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов". Изд-во АН СССР, 1962.
- Хомяков А.П. О роли химических и кристаллохимических факторов в распределении редких земель. - Геохимия, № 2, 1967.
- Цицишвили Г.В., Шукаришвили М.С., Барнабишвили Д.Н. Адсорбционные свойства химически модифицированных глин. - В кн. "Природные сорбенты". Изд-во "Наука", 1967.
- Чаус М.С., Шека И.А. Реакционная способность сульфидов. - Успехи химии, 1969, вып. 5.
- Челишев Н.Ф. О взаимоотношениях пегматоидных образований с сульфидным оруденением в Мончегорском плутоне. - Труды ИМГРЭ, вып. 16, 1963.
- Челишев Н.Ф. О месте пегматитов в процессе формирования Мончегорского плутона. - В кн. "Новые данные по геологии, геохимии и генезису пегматитов". Изд-во "Наука", 1965а.
- Челишев Н.Ф. О диффузионном эффекте, обусловленном градиентом давления. - Докл. АН СССР, 1965б, т. 163, № 3.

- Челищев Н.Ф. Экспериментальное изучение распределения микроколичеств редких щелочных металлов между калиевыми минералами гранитов и водными растворами при повышенных температурах и давлениях. - Докл. АН СССР, т. 175, вып. 5, 1967а.
- Челищев Н.Ф. Экспериментальное изучение последовательности кристаллизации полевых шпатов в условиях меняющейся щелочности гранитного расплава. - В кн. "Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов." Изд-во "Наука", 1967б.
- Челищев Н.Ф. К неравновесной термодинамической теории влияния вязкости на скорость кристаллизации силикатных расплавов. - В кн. "Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов". Изд-во "Наука", 1967в.
- Челищев Н.Ф. О ионообменных свойствах щелочных полевых шпатов. - Геохимия, № 7, 1969.
- Челищев Н.Ф. Некоторые вопросы термодинамики ионообменных равновесий в системах типа: минерал переменного состава - раствор (пар.) - Геохимия, № 3, 1970а.
- Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства породообразующих алломосиликатов. - В кн. "Экспериментальные исследования процессов минералообразования". Изд-во "Наука", 1970б.
- Челищев Н.Ф. О взаимоотношениях калиевого полевого шпата и мусковита при повышенных температурах и давлениях. - В кн. "Экспериментальные исследования процессов минералообразования". Изд-во "Наука", 1970в.
- Челищев Н.Ф. О ионообменных свойствах сфалерита и некоторых других сульфидов. - Докл. АН СССР, т. 192, № 5, 1970г.
- Челищев Н.Ф. К вопросу о разделении щелочных металлов на микроклине в динамических условиях. - Геохимия, № 2, 1971а.
- Челищев Н.Ф. Ионный обмен как фактор геохимической дифференциации элементов в гидротермальных и надкритических условиях (экспериментальные данные). - Тезисы докладов Международного геохимического конгресса. М., 1971б.
- Челищев Н.Ф. О роли ионообменных реакций в процессах минералообразования. - Труды юбилейной конференции, посвященной 50-летию ВЛКСМ. Изд-во "Недра", 1971в.
- Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства астрофиллита в надкритических условиях. - Геохимия, № 7, 1972.
- Челищев Н.Ф., Борущкая В.Л. Ионообменные свойства микроклина при температуре 500°C и давлении 1000 кг/см². - В кн. "Труды VIII Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии". Изд-во "Наука", 1971.
- Челищев Н.Ф., Борущкая В.Л. О зависимости максимальной обменной емкости от степени упорядочения К-полевого шпата. - Геохимия, № 3, 1972.
- Челищев Н.Ф., Кузнецов В.И., Диков Ю.П. Экспериментальное исследование кристаллизации силикатных расплавов, отвечающих по составу некоторым основным породам. - Докл. АН СССР, т. 152, № 3, 1963.
- Челищев Н.Ф., Марьина Н.А. Ионный обмен редких земель на пиррохлоре в надкритических условиях. - Докл. АН СССР, т. 196, № 3, 1971.
- Челищев Н.Ф., Наджарян В.Н. Кинетика реакции альбитизации микроклина в надкритических условиях. - Докл. АН СССР, т. 201, № 3, 1971.
- Черкинскиц Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Изд-во "Химия", 1976.
- Чернышев Л.В., Анфилов В.А., Пастушкова Т.М., Сутурина Г.А. Исследование системы Fe-Zn-S в гидротермальных условиях. - Геология рудных месторождений, № 3, 1968.
- Чухланцев В.Г., Полежаев Ю.М. Взаимодействие цирконосиликата натрия с водой в гидротермальных условиях. - Журн. неорг. хим., № 9, 1964.

- Шатков Г.А. О форме нахождения цезия в кислых вулканических стеклах. - *Геохимия*, № 7, 1971.
- Шишакова Т.И., Дубинин М.М. Термическая обработка гранул и адсорбционные свойства синтетических цеолитов NaX и CaX. - В кн. "Цеолиты, их синтез, свойства и применение". Изд-во "Наука", 1965.
- Шипулин Ф.К. Об источнике веществ при эндогенном рудообразовании. - В кн. "Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии", т. 1. Изд-во "Наука", 1969.
- Штернберг А.А. О процессах кристаллизации в автоклавах. - В кн. "Гидротермальный синтез кристаллов". Изд-во "Наука", 1968.
- Щербина В.В. К геохимии силикатных расплавов. - *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*, ч. 93, № 5, 1964.
- Щербина В.В. К геохимии сульфидной серы; взаимосвязь сульфидов и окислов. - *Геохимия*, № 5, 1969а.
- Щербина В.В. Принципы ограничения изоморфизма. - *Геохимия*, № 11, 1969б.
- Ярошевский А.А. К структурной упорядоченности изоморфных примесей. - *Геохимия*, № 8, 1970.
- Яцимирский И.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1959.
- Allison F. E., Roller E. M., Doetsch J. H. Ammonium fixation availability in vermiculite. - *Soil Sci.*, 1943, v. 75, 173.
- Ames L. L. The cation sieve properties of clinoptilolite. - *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, v. 45, 689.
- Ames L. L. Synthesis of a clinoptilolite-like zeolite. - *American Mineralogist*, 1963, v. 48, 1374.
- Ames L. L. Trivalent cerium equilibria with a synthetic geolomite-clinoptilolite series zeolites. - *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, v. 29, 262.
- Barker D. Ammonium in alkali feldspars. - *American Mineralogist*, 1964, v. 49, 851.
- Barrer R. M. Crystalline ion-exchangers. - *Proc. Chem. Soc.*, 1958, v. 100.
- Barrer R. M. Some features of ion exchanges in crystals. - *Chem. Ind.*, 1962, 1258.
- Barrer R. M., Baynham J. W. Synthetic chabazites. Correlation between isomorphism replacements, stability and sorption capacity. - *J. Chem. Soc.*, 1956b, 2892.
- Barrer R. M., Baynham J. W., McCollum N. Hydrothermal chemistry of silicates. Pt V. Compounds structurally related to analcite. - *J. Chem. Soc.*, 1953, 4035.
- Barrer R. M., Bartholomew R., Rees L. Ion exchange in porous crystals. Pt. II The relationship between self - and exchange diffusion coefficients. - *Phys. Chem. Solids*, v. 24, 309, 1963.
- Barrer R. M., McCollum N. Hydrothermal chemistry of the silicates Pt IV. Rubidium and cesium silicates. - *J. Chem. Soc.*, 1953, 4029.
- Barrer R. M., Papadopoulos R., Rees L. V. C. Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. - *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, v. 29, 2047.
- Barrer R. M., Rees L. V. C., Shamsuzzona M. Thermochemistry and thermodynamics of ion exchange in near-foujasite. - *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, 28, 629-643.
- Barshad J. Cation exchange in micaceous minerals. II. Replaceability of ammonia and potassium form vermiculite, biotite and montmorillonite. - *Soil Sci.*, 1954, v. 78, 57.
- Barth T. F. The feldspar geologic thermometers. - *Neues Jahrb. Miner. Abh.* 1951, 82, 143-154.

- Beger R. M., Buerger M. J. The crystal structure of the mineral pollucite. - Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1967, v. 58, N 3, 353.
- Bergerhoff G., Baur W. H., Nowacki W. Uber die Kristallstruktur des Faujasites. - Neues Jahrb. Mineral Monatsch., 1958, 193.
- Breck D. W. Recent advances in zeolite science.-Molecular Sieve Zeolites - I. Wash. 1971.
- Buerger M. J., Klein G. E., Donnay G. Determination of the crystal structure of nepheline.-Amer.Mineralogist, 1954, v. 39, 805.
- Cole W. F., Sorum H., Rennard O. The crystal structures of orthoclase and sanidised orthoclase. - Acta crystallogr., 1949, v. 2.
- Debrone J. Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspathoïdes. - Bull. Soc. franc. mineral et cristallogr., 1965, v. 88, N 1, 66.
- Donaldson D., Fuller M. J., Price J. W. Ion exchange properties of tin (IV) materials. II, Cation exchange column chromatography on hydrous tin (IV) oxide. - Jour. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, N 10, 2841.
- Donnay G., Donnay J. D. H. The symmetry change in the high-temperature alkali feldspars series. - Amer. J. Sci., Bouen Vol., 1952, 115.
- Donnay G., Schairer J. F., Donnay J. D. H. Nepheline solid solution. - Mineral. Mag., 1959, v. 32, 93.
- Donnay G., Wyart J., Sabatier G. Structural mechanism of thermal and compositional transformations in silicates. - Zeit. Krist., 1959, 112, 161.
- Doremns R. H. Ion exchange in glasses. - Ion Exchange, 1969, v. 2, N. Y.
- Dyer A., Molyneux A. The mobility of water in analcite. - Jour. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, N 3, 329.
- Dyer A., Gettins R., Molyneux A. Stability and cation self-diffusion in barium type A zeolite. - Jour. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, N 10, 2823.
- Erd R., White D., Fahey J., Lee D. Buddingtonite on ammonium feldspars with zeolitic water. - Amer. Mineralogist, 1964, v. 49, 831.
- Eugster H. P. The cesium-potassium equilibrium in the system sanidine-water. - Carnegie Inst. Wash. Yearb., 1955, 54.
- Eugster H. P. Heterogeneous reactions involving oxidation and reduction at high pressure and temperatures. - Jour. Chem. Phys., 1957, v. 26, 1760-1761.
- Eugster H. P., Wones D. R. Stability relations of the ferruginous biotite, anite. - Jour. Petrol., 1962, 3, 82-125.
- Frondel C., Hurlbut C. S. Determination of the atomic weight of silicon by physical measurements on quartz. - Jour. Chem. Phys., 1955, 23, 1215.
- Foster M. D. The importance of the exchangeable magnesium and cation-exchange capacity in the study of montmorillonite clays. - Amer. Mineralogist, 1951, v. 36, 717.
- Glasstone S., Laidler K., Eyring H. The theory of rate processes, 1941, New York.
- Goldsmith J. R., Laves F. Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine. - Geoch. et Cosmoch. Acta, 1954, v. 6.
- Hahn T., Buerger M. J. The detailed structure of nepheline $KNa_3Al_3Si_3O_{16}$. - Zeit. Krist., 1955, Bd. 106, 303.
- Harker R. J., Tuttle O. F. Studies in the system $CaO-MgO-CO_2$. Part II. Limits of solid solution along the binary join $CaCO_3-MgCO_3$. - Amer. J. Sci., 1955, v. 253, N 5.

- Hemley J. J., Jones W. R. Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. - *Econ Geol.*, 1964, 538.
- Hey M. N. Studies on the zeolites. Pt IV Edingtonite. - *Mineral. Mag.*, 1934, v. 23, 483.
- Hey M. N. Studies on the zeolites. Pt. IV. Scolecite and metascolecite. - *Mineral. Mag.*, 1936, v. 24, 277.
- Hofman U. Anomalien bei Ionenaustausch. - *Akad. Verlag. Berlin*, 1962.
- Iiyama I. T., Wyart J., Sabatier G. Equilibre des feldspaths et des plagioclases à 500, 600, 700 et 800°C sous une pression d'eau de 1000 bars. - *Compt. rend.*, 1963, v. 256, 24, 5016.
- Iiyama J. T. Etude des réactions d'échange d'ions Na - K dans la série muscovite-paragonite. - *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 1964, v. 87, 532-541.
- Iiyama J. T. Influence des anions sur les équilibres d'échange d'ions Na - K dans les feldspaths alcalins à 600°C sous une pression de 1000 bars. - *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 1965, v. 88, 618.
- Iiyama J. T. Contribution à l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthose-albite-anortite à l'aide des réactions d'échange d'ions Na - K au contact d'une solution hydrothermale. - *Bull. Soc. franç. Miner. Crist.*, 1966, v. 89, 442.
- Jackson W. N., West L. The crystal structure of muscovite. - *Zeit. Krist.*, 1933, Bd. 85, 166.
- Keith M. L., Tuttle O. F. Significance of variation in the high low inversion of quartz. - *Amer. J. Sci., Bowen Vol.*, 1952, 203.
- Kelly W. R. Ion exchange in soils. 1948, New York.
- Kretz R. Some applications of thermodynamics to coexisting minerals of variable compositions. - *Jour. Geol.*, 1961, 69, N 4.
- MacIntire W. L. Trace element partition coefficients - a review of theory and applications to geology. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1963, v. 27, N 12.
- Matsushima S., Kennedy G., Akella J., Haygarth J. A study of equilibrium relations in systems $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ and $Al_2O_3 - H_2O$. - *Amer. J. Sci.*, 1967, v. 265, N 1.
- Meier W. M., Olson D. H. Zeolite Frameworks. Molecular Sieve Zeolites - I, Wash., 1971.
- Merkle A. B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of heulandite. - *Amer. Mineralogist*, 1968, v. 53, 1120.
- Minato H., Utago M. Clinoptilolite from Japan. - *Molecular Sieve Zeolites - I*, 1971, Wash.
- Mookerjee A. Certain aspects of geochemistry of cadmium. - *Geochim. Acta*, 1962, 351.
- Naray-Szabó S. Die Struktur des Leucits $KAlSi_2O_6$. - *Kristallogr.*, 1942, Bd. 104, 39.
- Orville P. M. Feldspar. - *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1959, 58.
- Orville P. M. Alkali feldspar alkali chloride ion exchange. - *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1960, 59.
- Orville P. M. Alkali ion exchange between vapour and feldspar phase. - *Amer. J. Sci.*, 1963, v. 261, 3.
- Orville P. M. Unit-cell parameters of the microcline-low albite and sanidine-high albite solid solution series. - *Amer. Mineralogist*, 1967, v. 52, 55.
- Phillips H. O., Kraus K. A. Adsorption on inorganic materials. V. Reaction of cadmium sulfide with copper (II), mercury (II) and silver (I). - *Communications to the editor*, 1963, v. 85, 487.

- Ringwood A. E., Reid A. F., Wadsley A. D. High-pressure $KAlSi_3O_8$ an aluminosilicate with sixfold coordination. - *Acta crystallogr.*, 1967, v. 23, N 6, 1093.
- Ross M., Evans H., Jr. Studies of the torbernite minerals (III). Role of the interlayer oxonium, potassium and ammonium ions and water molecules. - *Amer. Mineralogist*, 1965, v. 50, 1.
- Salanci B. Untersuchungen am System Bi_2S_3 - PbS . - *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1965, N 12, 384-388.
- Scavincar S., Sabatier G. Action du chlorure de lithium sur les feldspaths alcalins. Données nouvelles sur le feldspath-Li, le spodumène-Fe et l'eucryptite. - *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1957, v. 8, 308.
- Sheppard R. A. Zeolites in Sedimentary Deposits of the United States. - A Review. *Molecular Sieve, Zeolites - I*, 1971, Wash.
- Sherry H. S. The ion-exchange properties of zeolites. - *Ion exchange*, 1969, v. 2, N.Y.
- Sherry H. S. Cation exchange on zeolites. - *Molecular Sieve Zeolites - I*, 1971, Wash.
- Smith J. V. Faujasite-type structures; aluminosilicate framework. Positions of cations and molecules: Nomenclature. - *Molecular Sieve Zeolites - I*, 1971, Wash.
- Smith J. V., Yoder H. S. Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. - *Mineral. Mag.*, 1956, v. 31, 209.
- Steiger R., Hart S. The microcline-orthoclase transition within a contact aureole. - *Amer. Mineralogist*, 1967, v. 52, 87.
- Stewart D. P. The system $CaAl_2Si_2O_8$ - SiO_2 - H_2O . - *Carnegie Inst. Wash. Yearb.*, 1957, 56.
- Thompson J., Jr. Chemical reactions in crystals. - *Amer. Mineralogist*, 1969, v. 54, 341.
- Tremillon B. Les séparations par les résines échangeuses d'ions. 1965, Paris.
- Tuttle Q. F., Bowen N. L. Origin of granite in light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - H_2O . - *Geol. Soc. Amer. Memoir.*, 1960, v. 74.
- Tuttle O. F., Smith J. V. The nepheline-calcite system. II. Phase relations. - *Amer. J. Sci.*, 1958, v. 256, 571-589.
- Van Hook U. J. The ternary system Ag_2S - Bi_2S_3 - PbS . - *Econ. Geol.*, 1960, v. 55, N 4.
- Woodrow P. J. The crystal structure of astrophyllite. - *Acta crystallogr.*, 1967, v. 22, N 5.
- Wright Th. The microcline-orthoclase transformation in the contact aureole of the Edora Stock. - *Amer. Miner.*, 1967, v. 52, 117.
- Wyart J., Sabatier J. Mobilité des ions alcalins et alcalinotereux des feldspaths. - *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1956, v. 79, 444.
- Yoder H. S., Stuart D. B., Smith D. P. Ternary feldspars. - *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 1957, 56.

ОГЛАВЛЕНИЕ

<u>Введение</u>	3
Общие представления о ионообменных свойствах минералов переменного состава	4
Краткий очерк истории изучения минеральных ионитов и современное состояние вопроса	7
Глава I	
<u>Ионообменные равновесия минералов переменного состава</u>	12
Некоторые вопросы теории ионообменных равновесий	12
Термодинамика ионообменных равновесий в системах типа: минерал переменного состава – раствор (газ)	12
Интерпретация ионообменных равновесий на основе закона действующих масс	24
Роль комплексообразования при ионообменных равновесиях.	30
Методы исследования ионообменных равновесий	36
Результаты экспериментального изучения ионообменных равновесий минералов переменного состава	39
Ионообменные равновесия цеолитов и фельдшпатоидов	40
Ионообменные равновесия щелочных полевых шпатов	47
Ионообменные равновесия слюд и глинистых минералов	61
Ионообменные равновесия алюмосиликатных стекол	67
Ионообменные равновесия несиликатных минералов, солей кислородных кислот и гетерополиоксидов	68
Ионообменные равновесия окисей и гидроокисей	77
Ионообменные равновесия сульфидных минералов	77
Ионообменные равновесия сосуществующих ми- нералов	80
Основные факторы ионообменных равновесий	84
Глава II.	
<u>Кинетика ионообменных реакций с участием минералов переменного состава</u>	86
Неравновесная термодинамика и кинетика ионообменных реакций	86
Ионный обмен в динамических условиях	91
Методы исследования кинетики ионообменных реакций	93
Результаты изучения кинетики ионообменных реакций	94
Результаты изучения ионообменных реакций в динамических условиях	104
Осадочно-хроматографическое разделение тяжелых металлов	109
Основные особенности кинетики ионообменных реакций	115

Глава III.

<u>Связь ионообменных свойств с кристаллической структурой минералов</u>	116
Кристаллохимические особенности ионообменных минералов. .	116
Ионный обмен и изоморфизм в минералах	137
Влияние структурных факторов на характер изотерм обмена. .	142
Классификация ионообменных минералов	146

Глава IV.

<u>Роль ионообменных реакций в процессах минералообразования.</u> .	152
Распространение ионообменных минералов	152
Значение ионообменного механизма установления равновесия для земной коры	155
Ионообменные равновесия минеральных ассоциаций	157
Ионный обмен как фактор геохимической дифференциации элементов	161
Значение экспериментального изучения ионообменных равновесий для оценки физико-химических условий минералообразования	164

Глава V.

<u>Технологическое значение ионообменных свойств минералов</u> . .	178
Минералы переменного состава как высокоселективные иониты	178
Синтетические минеральные иониты	182
Преимущества и перспективы использования ионообменных реакций при технологических процессах	184
<u>Заключение</u>	186
<u>Литература</u>	190

Николай Федорович Челышев

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

Утверждено к печати Институтом минералогии,
геохимии и кристаллохимии редких элементов

Редактор *В.В. Наседкин*

Редактор Издательства *Т.Б. Гришина*

Художник *Г.А. Астафьева*

Художественный редактор *С.А. Литвак*

Технический редактор *Г.П. Каренина*

Подписано к печати 3/IX-73 г. *

Формат 60×90 1/16. Усл. п. л. 12,75

Уч.-изд. л. 15,41. Бумага офсетная № 1.

Т-09833. Тираж 1100 экз.

Тип. зак. 528. Цена 1р. 54к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП,

Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

1-я типография издательства "Наука"

Ленинград, 199034, 9-я линия, 12

1 р. 54 к.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»