

Ю. П. МЕЛЬНИК

ПРАВОЧНИК

Термо-  
динамические  
константы  
для  
анализа  
условий  
образования  
железных руд

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

550.4(083)

Ю. П. Мельник

Термо-  
динамические  
константы  
для анализа  
условий  
образования  
железных руд

425  
СПРАВОЧНИК

Справочник содержит новые значения изобарно-изотермических потенциалов образования стабильных минералов (простых веществ, сульфидов, окислов, карбонатов и силикатов, включая амфиболы и слоистые силикаты), метастабильных осадков, газов и ионов в системе Fe — Mg — Si — C — O — H — S. Впервые предлагается система согласованных констант, основанная на тщательном сопоставлении и критическом обсуждении термохимических определений, экспериментальных исследований минеральных равновесий при высоких температурах и давлениях, а также ионных равновесий и данных растворимости.

Впервые приводятся также систематизированные экспериментальные или вычисленные данные о свойствах основных компонентов природных флюидов ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ) при температурах до  $1500^\circ K$  и давлениях до  $10\ 000\ atm$ . Для каждого из газов даны таблицы коэффициентов летучести ( $\gamma$ ) и приращений изобарно-изотермического потенциала ( $Z_P - Z_{P_0}$ ). В приложении рассмотрены методы термодинамических расчетов гетерогенных равновесий при высоких температурах и давлениях.

Справочник рассчитан на широкие круги специалистов в области геохимии, физической химии, металлургии и других областей науки и техники.

Ответственный редактор  
канд. геол.-мин. наук *Р. И. Сироштан*

Рецензенты:

чл.-кор. АН УССР *А. С. Поваренных*,  
канд. геол.-мин. наук *Г. Б. Наумов*,  
канд. хим. наук *И. Л. Ходаковский*

Редакция химической литературы  
Зав. редакцией *З. С. Покровская*



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Идеи и методы физической химии все глубже проникают в геологические науки. Основы энергетического анализа геохимических процессов, разработанные В. И. Вервадским и А. Е. Ферсманом, получили дальнейшее развитие в известных работах Д. С. Коржинского, В. А. Николаева, В. В. Доливо-Добровольского, В. С. Соболева, Н. И. Хитарова, В. И. Лебедева, В. В. Щербины. Методы термодинамического анализа оказались весьма полезными для изучения разнообразнейших процессов, протекающих в земной коре.

Работы Р. М. Гаррелса и его последователей показали, что с помощью сравнительно простых расчетов можно получить обширную информацию о физико-химических условиях минералообразования в зоне гипергенеза и об условиях миграции многих элементов в водных растворах при низких температурах и давлениях.

В последние годы благодаря исследованиям К. М. Крисса и Дж. У. Коббла, Г. Хелгесона, Р. П. Рафальского, Б. Н. Рыженко, Г. Б. Наумова, И. Л. Ходаковского наметились реальные возможности термодинамического анализа процессов минералообразования в гидротермальных условиях — в водных растворах при повышенных температурах и давлениях, что особенно важно для дальнейшего развития общей теории рудообразования.

Современная теория метаморфизма, в частности учение о метаморфических фациях, также в значительной мере базируется на физико-химических исследованиях минеральных равновесий. В классических работах Д. С. Коржинского разработаны новые методы парагенетического анализа, позволившие установить закономерности преобразования минеральных ассоциаций в зависимости от температуры, давления и потенциалов ( $\mu$ ) «вполне подвижных» компонентов. Парагенетический анализ минеральных равновесий в метаморфических и метасоматических породах нашел свое дальнейшее развитие в работах В. А. Жарикова, А. А. Маракужева, Л. Л. Перчука и других исследователей. Однако во многих случаях диаграммы минеральных равновесий дают лишь общее представление о направленности процесса при изменении какого-либо из независимых параметров равновесия, но не позволяют установить численные значения температуры, давления, парциальных давлений (летучестей) или концентраций (активностей) компонентов в метаморфических флюидах. Дальнейшее совершенствование методов физико-химического анализа минеральных равновесий идет по пути экспериментальных исследований при высоких температурах и давлениях, а также по пути термодинамических расчетов.

Широкое развитие экспериментальных работ уже сейчас дает возможность представить стройную схему метаморфических преобразований горных пород в условиях различных фаций метаморфизма, установить границы фаций, оценить роль различных параметров равновесия. В частности, новые работы В. С. Соболева и его сотрудников

основываются главным образом на экспериментальных исследованиях и петрологическом анализе; известная работа Х. Винклера содержит только экспериментальные данные.

Отсутствие надежных и достаточно точных термодинамических констант многих породобразующих и подавляющего большинства второстепенных и редких минералов задерживает развитие расчетных термодинамических методов. Даже новые сводки (Карпов и др., 1968; Wagman et al., 1968; Robie, Waldbaum, 1968; Наумов и др., 1971) почти не содержат сведений о термодинамических свойствах сложных силикатов, включая такие важные группы минералов, как амфиболы, слюды, хлориты, гранаты и др. Многие константы определены недостаточно точно, и расчеты ведут к недопустимым расхождениям не только с экспериментом, но и с петрологическими данными. Поэтому в некоторых работах наряду с термодинамическими расчетами приводятся и экспериментальные данные, или же термодинамические константы отдельных минералов рассчитываются на основании эксперимента (Карпов, Пампура, 1965; Kitahara, Kennedy, 1967; Маракушев, 1968; Мельник, 1968<sup>a</sup>; Мельник, Оноприенко, 1969). Очевидно, что согласование термодинамических расчетов и экспериментальных определений параметров равновесия позволит значительно расширить возможности физико-химического анализа минеральных равновесий в широком интервале температур и давлений.

Предлагаемая книга представляет собой первую попытку обобщения и критического анализа многочисленных экспериментальных и расчетных данных об устойчивости основных железорудных минералов, аморфных метастабильных осадков, ионов в водных растворах и наиболее распространенных газов (система Fe — Mg — Si — C — H — O — S).

Главным критерием, определяющим пригодность термодинамических констант для анализа минеральных равновесий, в данной работе считается соответствие теоретических расчетов и экспериментальных исследований. Только при таком соответствии табличные константы признаются согласованными и рекомендуются для использования. Если обнаруживаются существенные расхождения между расчетом и экспериментом, например в определении положения  $P - T$ -кривых гетерогенных равновесий или растворимости стабильных минералов, то предпочтение обычно отдается достоверным экспериментальным данным и рекомендуемые термодинамические константы соответственно корректируются. Если же для какого-либо соединения термодинамические данные в настоящее время неполные или вообще отсутствуют, то расчет  $\Delta Z_T^0$  и других констант производился непосредственно из экспериментальных данных. Поэтому надежность экспериментальных исследований минеральных равновесий, особенно при высоких температурах и давлениях, представляет основную проблему при обосновании выбора и расчета рекомендуемых констант. Применение новых методов эксперимента (длительные опыты при высоких давлениях и температурах, измерения давления паров диссоциации, измерения  $\epsilon$ , д. с. в ячейках с твердым электролитом при высоких температурах и др.) значительно расширяет возможности непосредственного определения параметров равновесия и повышает надежность экспериментальных данных.

Заметим, что при таком принципе оценки практической достоверности рекомендуемых констант, и в первую очередь  $\Delta Z_T^0$  минералов, точность отдельных термохимических измерений  $\Delta H_{293}^0$ ,  $S_{298}^0$  и  $C_P$  играет второстепенную роль. Анализируя результаты термохимических (ка-

лориметрических) исследований минералов, легко убедиться в том, что расхождения между абсолютными значениями констант, полученных различными исследователями, обычно значительно превышают наблюдаемые экспериментальные погрешности измерений. Весьма показательны в этом отношении термодимические исследования магнетитовых минералов. Измерения теплоты растворения чистого  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  дали следующие значения  $\Delta H_{298}^0$  (из окислов, ккал/моль):  $-35,53 \pm 0,36$  (Bennington, 1956) и  $-44,9 \pm 0,3$  (Barany, 1963). Таким образом, расхождение между величинами, полученными одинаковым калориметрическим методом, составляет 9,4 ккал/моль, тогда как экспериментальная погрешность в каждом из исследований не превышает  $\pm 0,36$  ккал/моль. В последнее время данные К. Беннингтона поставлены под сомнение и в новейших справочниках рекомендуются данные Р. Бэрени, которые лучше согласуются с экспериментальными исследованиями устойчивости талька. Однако значения  $\Delta H_{298}^0$  других минералов (брусит, серпентин), полученные К. Беннингтоном путем аналогичных измерений, считаются вполне надежными.

Из приведенных примеров, число которых легко умножить, видно, что основанием для выбора констант обычно служат вовсе не надежность экспериментальной методики или точность непосредственных калориметрических измерений. Во многих случаях, как это справедливо отмечают И. К. Карпов и др. (1968), выбор той или иной термодимической константы определяется научным авторитетом исследователя или составителя справочника.

В термодинамических расчетах минеральных равновесий целесообразно ограничить число используемых функций. В большинстве случаев достаточно знать величины изобарно-изотермических потенциалов (свободных энергий) образования компонентов, для расчета которых необходимы стандартные значения  $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$  и высокотемпературной теплоемкости  $C_p = \varphi(T)$ . При согласовании термодимических и экспериментальных равновесных данных нередко возникает необходимость в исправлении одной из стандартных величин, чаще всего  $\Delta H_{293}^0$  или  $S_{298}^0$ , вторая величина при этом считается автоматически согласованной. Выбор такой согласованной величины в определенной степени носит субъективный характер, поскольку далеко не всегда можно оценить фактическую погрешность рекомендуемых значений  $\Delta H_{298}^0$  или  $S_{298}^0$ . Вероятно, грубые ошибки чаще имеют место при калориметрическом определении энтальпии образования, чем стандартной энтропии, поэтому корректировались преимущественно значения  $\Delta H_{298}^0$ . При высоких температурах определения теплоемкости также могут содержать заметную погрешность и иногда целесообразно использовать линейные уравнения зависимости  $\Delta Z_T^0$  соединений от температуры. Поэтому экстраполяция высокотемпературных данных к стандартным условиям (298° К) во многих случаях выполняется не по строгой стандартной схеме, а путем сочетания линейных и нелинейных зависимостей. С экспериментальными данными достаточно строго можно согласовать только величины  $\Delta Z_T^0$  соединений, которые и приводятся в таблицах. Полное согласование других величин, включая  $\Delta H_T^0$ ,  $S_T^0$ ,  $H_T - H_{298}$ , для

большинства минералов представляет более сложную задачу, решение которой выходит за рамки данной работы.

В первой части справочника приведена сводка констант так называемых реперных веществ, к которым отнесены простые вещества (элементы) и некоторые окислы. Термодинамические константы этих веществ без существенных изменений взяты непосредственно из литературных источников, которые указаны в каждом конкретном случае.

Вторая и третья части содержат детальное обоснование выбора согласованных термодинамических констант минералов железа и магния, а также таблицы величин  $\Delta Z_T^0$  до  $1500^\circ \text{K}$  (ккал/моль). Почти все рекомендуемые константы уточнены и приведены в соответствие с надежными экспериментальными равновесными данными. Для некоторых минералов (ферросилит, грюнерит, антофиллит, миннесотаит) константы публикуются впервые, для других (магнетит, гематит, гетит, фаялит, сидерит, тальк, серпентин и др.) они только уточнены.

В четвертой части даны системы термодинамических констант ионов в водных растворах при  $25^\circ \text{C}$ . Рекомендуемые величины также характеризуются полной согласованностью между собой и с константами всех твердых фаз.

В пятой части впервые систематизированы данные об устойчивости и термодинамических свойствах первичных высокодисперсных аморфных или криптокристаллических осадков железа, магния и кремнезема. Такие осадки представляют собой метастабильные твердые фазы, переход которых в устойчивые кристаллические минералы происходит в природе при диагенезе и протометаморфизме. Сопоставление термодинамических констант осадков и минералов позволит оценить энергетические эффекты диагенетических процессов.

Шестая часть содержит данные о свойствах девяти газов —  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  при давлении до  $10\,000 \text{ атм}$  и температуре до  $1500^\circ \text{K}$ . Свойства реальных газов при высоких давлениях (летучесть, коэффициент летучести или изобарно-изотермический потенциал) необходимо учитывать при анализе процессов метаморфизма, метасоматоза и рудообразования. В литературе подобная сводка, включающая основные экспериментальные данные, полученные в последние годы, и результаты приближенных расчетов также приводятся впервые.

В приложении рассмотрены рациональные методы анализа минеральных равновесий и построения диаграмм на основании термодинамических расчетов. При вычислениях достаточно ограничиться использованием одной основной константы  $\Delta Z_T^0$ , приведенной в таблицах, а при высоких давлениях нужно вводить поправки (учитывать объем твердых фаз и коэффициент летучести летучих компонентов). Эта часть не представляет собой систематическое методическое руководство и приведена с целью упростить использование рекомендуемых табличных констант.

Автор глубоко признателен А. А. Дроздовской, которая участвовала в весьма трудоемкой работе по выбору термодинамических констант осадков и ионов железа, В. Л. Оноприенко, выполнившей значительную часть расчетов при составлении таблиц, а также Э. Р. Соловьевой и А. А. Сарапиной, готовившим рукопись к печати.

Предлагаемые методы согласования и рекомендуемая система констант не лишены недостатков и упущений. Поэтому любые критические замечания и рекомендации будут приняты с благодарностью.

## ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- $T$  — температура (обычно  $^{\circ}\text{K}$ )  
 $T_c$  — критическая температура (для газов)  
 $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  — температура полиморфного превращения (аналогично  $\beta \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow \delta$  и т. д.)  
 $T_{s \rightarrow l}$  — температура плавления — перехода твердой фазы (s) в жидкую (l)  
 $T_{\gamma \rightarrow l}$  — температура плавления — перехода твердой фазы ( $\gamma$ -модификация) в жидкую (l)  
 $T_{l \rightarrow g}$  — температура кипения — перехода жидкой фазы (l) в газовую (g)  
 $T_d$  или  $T_{s \rightarrow g}$  — температура диссоциации — перехода твердой фазы (s) в газовую (g), или разложения твердой фазы

- $P$  — давление (обычно атм)  
 $P_c$  — критическое давление (для газов)  
 $P_s$  — давление на твердые фазы  
 $P_f$  — давление газовой фазы (флюида)  
 $P_0$  — давление начальное (обычно 1 атм)  
 $P_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента газовой фазы  
 $P_{\text{CO}_2}$  — парциальное давление углекислоты (аналогично  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{O}_2$  и т. д.)  
 $f$  — летучесть (фугитивность);  $f = \gamma P$   
 $f_i$  — парциальная летучесть  $i$ -го компонента газовой фазы  
 $f_{\text{CO}_2}$  — парциальная летучесть углекислоты (аналогично  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{O}_2$  и т. д.)

- $V$  — объем (обычно  $\text{см}^3/\text{моль}$ )  
 $V_c$  — критический объем (для газов)  
 $V_{\text{ид}}$  — объем идеального газа;  $V_{\text{ид}} = \frac{RT}{P}$   
 $V_z$  — объем реального газа, определенный экспериментально  
 $V_{\text{кон}}$  — объем конечных продуктов реакции (твердых фаз)  
 $V_{\text{нач}}$  — объем исходных реагирующих веществ (твердых фаз)  
 $\Delta V$  — изменение объема  
 $\Delta V_s$  — изменение объема твердых фаз

- $Z$  — изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия)  
 $\Delta Z$  — изменение изобарно-изотермического потенциала  
 $\Delta Z_T$  — изменение изобарно-изотермического потенциала при температуре  $T^{\circ}\text{K}$  (например,  $\Delta Z_{400}$  при  $400^{\circ}\text{K}$ )

- $\Delta Z_{T,P}$  — изменение изобарно-изотермического потенциала при температуре  $T^\circ \text{ К}$  и давлении  $P$  (например,  $\Delta Z_{400, P_{12}}$ , при  $400^\circ \text{ К}$  и  $12 \text{ тыс. атм}$ )
- $\Delta Z_f^0$  — изобарно-изотермический потенциал образования соединения из элементов или окислов
- $\Delta Z_T^0$  — изобарно-изотермический потенциал образования соединения при температуре  $T^\circ \text{ К}$
- $\Delta Z_{298}^0$  — стандартный изобарно-изотермический потенциал образования соединения при  $298^\circ \text{ К}$  ( $25^\circ \text{ С}$ )
- $\Delta \Delta Z$  — разность  $\Delta Z$  (обычно для реакций растворения)
- $\Delta \Delta Z_{298}^0$  — разность  $\Delta Z_{298}^0$  (обычно при сопоставлении метастабильных и стабильных соединений)
- $Z_P - Z_{P_0}$  — изменение изобарно-изотермического потенциала газа при сжатии от  $P_0 = 1 \text{ атм}$  до давления  $P$

**$H$  — энтальпия**

- $\Delta H$  — изменение энтальпии
- $\Delta H_T$  — изменение энтальпии при температуре  $T^\circ \text{ К}$  (например,  $\Delta H_{373}$  при  $373^\circ \text{ К}$ )
- $\Delta H_f^0$  — энтальпия образования соединения (из элементов или окислов)
- $\Delta H_T^0$  — энтальпия образования соединения при температуре  $T^\circ \text{ К}$
- $\Delta H_{298}^0$  — стандартная энтальпия образования соединения при  $298^\circ \text{ К}$  ( $25^\circ \text{ С}$ )
- $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$  — изменение энтальпии при полиморфном превращении
- $\Delta H_{s \rightarrow l}$  — изменение энтальпии при плавлении
- $\Delta H_{l \rightarrow g}$  — изменение энтальпии при кипении
- $H_T - H_0^0$  — изменение энтальпии при нагревании от  $0^\circ \text{ К}$  до  $T^\circ \text{ К}$
- $H_T - H_{298}$  — изменение энтальпии при нагревании от  $298^\circ \text{ К}$  до  $T^\circ \text{ К}$
- $(H_T - H_{298})_c$  — изменение энтальпии соединения при нагревании от  $298^\circ$  до  $T^\circ \text{ К}$
- $(H_T - H_{298})_э$  — изменение энтальпии элемента (простого вещества) при нагревании от  $298$  до  $T^\circ \text{ К}$

**$S$  — энтропия**

- $S_T^0$  — энтропия вещества при температуре  $T^\circ \text{ К}$  (например,  $S_{700}^0$  при  $700^\circ \text{ К}$ )
- $S_{298}^0$  — стандартная энтропия вещества при  $298^\circ \text{ К}$  ( $25^\circ \text{ С}$ )
- $S_{T_c}^0$  — энтропия соединения при  $T^\circ \text{ К}$
- $S_{T_э}^0$  — энтропия элемента (простого вещества) при  $T^\circ \text{ К}$

- $\Delta S_T$  — изменение энтропии при  $T^\circ \text{ K}$   
 $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$  — изменение энтропии при полиморфном превращении  
 $\Delta S_{s \rightarrow l}$  — изменение энтропии при плавлении  
 $\Delta S_{l \rightarrow g}$  — изменение энтропии при кипении

$C_p$  — теплоемкость  
 $a, b, c$  — коэффициенты уравнения теплоемкости

- $K$  — константа равновесия  
 $K_f$  — константа равновесия, выраженная через летучесть  
 $K_s$  — константа равновесия для реакций растворения;  
 $pK_s = -\lg K_s$   
 $K_{s0}$  — произведение растворимости

### Другие величины

- $A$  — атомный вес  
 $M$  — молекулярный вес  
 $C$  — растворимость  
 $pC$  — логарифм растворимости;  $pC = -\lg C$   
 $pH$  — логарифм концентрации водородных ионов;  $pH = -\lg C_{H^+}$   
 $E$  — электродный потенциал  
 $E^0$  — стандартный электродный потенциал  
 $Eh$  — окислительно-восстановительный потенциал  
 $F$  — фаза (в уравнении правила фаз)  
 $W$  — независимая переменная или степень свободы (в уравнении правила фаз)  
 $R$  — газовая постоянная  
 $\alpha, \beta, \gamma$  — полиморфные модификации (в сочетании с формулой или названием минерала)  
 $\alpha$  — разность  $V_\alpha - V_{ид}$  (в уравнении для вычисления коэффициента летучести)  
 $\gamma$  — коэффициент летучести (фугитивности)  
 $p$  — приведенное давление  
 $\vartheta$  — приведенная температура  
 $\rho$  — плотность, удельный вес  
 $\tau$  — время  
 $\varphi$  — функция (функциональная зависимость)

**ЧИСЛЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ  
ПОСТОЯННЫХ ВЕЛИЧИН  
И ПЕРЕВОДНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ**

**Температура**

$0^{\circ} \text{C} = 273,16^{\circ} \text{K}$   
 $x^{\circ} \text{C} \approx (x + 273)^{\circ} \text{K}$   
 $25^{\circ} \text{C} \approx 298^{\circ} \text{K}$

**Давление**

$1 \text{ атм} = 1,013 \text{ бар}$   
 $1 \text{ бар} = 0,987 \text{ атм}$   
 $1 \text{ psi} = 0,068 \text{ атм}$

**Единицы энергии**

$1 \text{ см}^3 \cdot \text{моль} = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ кал}$   
 $1 \text{ кал} = 41,29 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}$

**Универсальная газовая постоянная**

$R = 1,987 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$   
 $R = 82,057 \text{ см}^3 \cdot \text{атм/град} \cdot \text{моль}$   
 $R \ln x = 4,5758 \cdot \lg x \text{ кал/град} \times$   
 $\times \text{моль}$

**Число Фарадея**

$F = 23\,062 \text{ кал/в} \cdot \text{г-экв}$

**Разные переводные коэффициенты**

$\lg x = 0,435 \ln x$   
 $\ln x = 2,303 \lg x$

**Коэффициенты для вычисления энтальпии, энтропии и констант  
равновесия при различных температурах**

T°, K	Вычисление энтальпии			Вычисление энтропии			4,5758 · T
	$T - 298$	$\frac{T^2 - 298^2}{2000}$	$\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right) \times 10^3$	$2,303 \times \frac{T}{298} \times \lg$	$T - \frac{298}{1000}$	$\left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2}\right) \times 10^4$	
298	—	—	—	—	—	—	1364
400	102	35,6	86	0,294	0,102	0,251	1830
500	202	80,6	136	0,518	0,202	0,363	2288
600	302	135,6	169	0,700	0,302	0,424	2745
700	402	200,6	193	0,854	0,402	0,461	3203
800	502	275,6	211	0,988	0,502	0,485	3661
900	602	360,6	224	1,105	0,602	0,501	4118
1000	702	455,6	236	1,211	0,702	0,513	4576
1100	802	560,6	245	1,306	0,802	0,522	5033
1200	902	675,6	252	1,393	0,902	0,528	5491
1300	1002	800,6	259	1,473	1,002	0,534	5948
1400	1102	935,6	264	1,547	1,102	0,537	6406
1500	1202	1080,6	269	1,616	1,202	0,541	6864

В качестве реперных веществ в системе Fe — Mg — Si — C — S — O — H приняты следующие: Fe, Mg, Si, C (графит), S, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>.

Для всех этих веществ термодинамические константы взяты непосредственно из новейших сводок (Глушко, 1962; Уикс, Блок, 1965; Robie, Waldbaum, 1968) без критического сопоставления. Только в отдельных случаях табличные константы пересчитывались и вновь вычислялись значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  окислов.

Вместе с реперными веществами рассмотрены также некоторые соединения, термодинамические свойства которых изучены достаточно хорошо, а равновесия с минералами экспериментально не исследованы, что не позволяет проводить какие-либо сопоставления. В эту группу входят широко распространенные компоненты природных флюидов — CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub> и некоторые летучие соединения железа и кремния — Fe(CO)<sub>5</sub> и SiO.

Для всех реперных веществ приведены не только изобарно-изотермические потенциалы образования ( $\Delta Z_T^0$ ), но и другие термодинамические величины ( $H_T - H_{298}$ ,  $S_T^0$ ,  $\Delta H_T^0$ ), необходимые для расчета термодинамических констант минералов. В таблицах эти величины округлены до второго знака после запятой.

## ЖЕЛЕЗО Fe

### Физические свойства

$A = 55,85$  г/г-атом

Сингония кубическая. Для  $\alpha$ -Fe (Robie et al., 1967)  $\rho = 7,8748 \pm 0,0041$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 7,0918 \pm 0,0037$  см<sup>3</sup>/г-атом.

Полиморфные и фазовые превращения даны в табл. 1 по сводке К. Е. Уикса, Ф. Е. Блока (1965).

Таблица 1

### Полиморфные и фазовые превращения Fe

Превращение	T°, K	$\Delta H$ , кал/г-атом	$\Delta S$ , э. е.
$\alpha \rightarrow \beta$	1033	410	0,40
$\beta \rightarrow \gamma$	1179	210	0,18
$\gamma \rightarrow \delta$	1674	110	0,07
$s \rightarrow l$	1803	3700	2,05
$l \rightarrow g$	3008	84 620	28,13

## Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  железа по К. Е. Уиксу, Ф. Е. Блоку (1965). Данные других справочников (Robie, Waldbaum, 1968) отличаются незначительно.

## МАГНИЙ Mg

### Физические свойства

$A = 24,31$  г/г-атом

Сингония гексагональная. Для Mg (Robie, Waldbaum, 1968)  $\rho = 1,737$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 13,996$  см<sup>3</sup>/г-атом.

Полиморфные превращения не установлены. Фазовые превращения:

$$T_{s \rightarrow l} = 923^\circ \text{ К}; \Delta H_{s \rightarrow l} = 2140 \text{ кал/г-атом}; \Delta S_{s \rightarrow l} = 2,32 \text{ э. е.}$$

(Глушко, 1962).

$$T_{l \rightarrow g} = 1363^\circ \text{ К}; \Delta H_{l \rightarrow g} = 30\,449 \text{ кал/г-атом}; \Delta S_{l \rightarrow g} = 22,34 \text{ э. е.}$$

(Robie, Waldbaum, 1968).

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  магния в интервале 298—1300° К по В. П. Глушко (1962), а в интервале 1400—1500° К — по Р. А. Роби, Д. Р. Уальдбауму (Robie, Waldbaum, 1968). Необходимость сочетания данных двух справочников вызвана тем, что константы большинства магнезиальных минералов были рассчитаны (Мельник, 1968<sup>a</sup>; Мельник, Оноприенко, 1968) с использованием в качестве базисных величин Mg по В. П. Глушко. Однако в последней сводке не учтен фазовый переход жидкого магния в газообразный. Следует заметить, что значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  в интервале 298—1300° К в указанных справочниках различаются незначительно (до 30 кал/г-атом и 0,03 э. е. соответственно).

## КРЕМНИЙ Si

### Физические свойства

$A = 28,09$  г/г-атом

Сингония кубическая. Для Si (Robie et al., 1967)  $\rho = 2,3296 \pm \pm 0,0004$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 12,056 \pm \pm 0,002$  см<sup>3</sup>/г-атом.

Полиморфные превращения не установлены. Фазовые превращения (Robie, Waldbaum, 1968):

$$T_{s \rightarrow l} = 1685^\circ \text{ К}; \Delta H_{s \rightarrow l} = 12\,082 \text{ кал/г-атом}; \Delta S_{s \rightarrow l} = 7,17 \text{ э. е.}$$

$$T_{l \rightarrow g} = 3553^\circ \text{ К}; \Delta H_{l \rightarrow g} = 93\,891 \text{ кал/г-атом}; \Delta S_{l \rightarrow g} = 26,50 \text{ э. е.}$$

## Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  кремния по В. П. Глушко (1962). Данные других справочников (Уикс, Блок, 1965; Robie, Waldbaum, 1968) отличаются не более чем на 1%.

## ГРАФИТ С

### Физические свойства

$A = 12,01$  г/г-атом

Сингония гексагональная. Для чистого графита (Robie et al., 1967)  $\rho = 2,2670 \pm 0,0004$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 5,2982 \pm 0,0009$  см<sup>3</sup>/г-атом.

Полиморфные и фазовые превращения. При высоких давлениях ( $P > 16$  кбар при 25° С и  $P > 50$  кбар при 1290° С) графит переходит в алмаз (кубическую модификацию). Графит при атмосферном давлении возгоняется не плавясь:  $T_{s \rightarrow g} = 4620^\circ$  К.

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  графита по В. П. Глушко (1962). Данные других справочников отличаются не более чем на 1%.

## СЕРА S

### Физические свойства

$A = 32,06$  г/г-атом

Сингония ромбическая. Для  $\alpha$ -S (Robie et al., 1967)  $\rho = 2,0671 \pm 0,0006$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 15,511 \pm 0,005$  см<sup>3</sup>/г-атом; метастабильная при комнатной температуре моноклиная  $\beta$ -сера имеет меньшую плотность:  $\rho = 1,944 \pm 0,009$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 16,49 \pm 0,08$  см<sup>3</sup>/г-атом.

Полиморфные и фазовые превращения. При повышении температуры происходит равновесный переход  $\alpha$ -серы в  $\beta$ -серу, которая затем плавится. Известны также метастабильные формы:  $\gamma$ -сера (моноклиная), встречающаяся в природе, и искусственно полученные  $\delta$ -сера (моноклиная?),  $\epsilon$ -сера (тригональная?),  $\xi$ -сера (тригональная?).  $P$  —  $T$ -диаграмма серы, построенная по данным П. Б. Бартона, Б. Дж. Скиннера (1970), показана на рис. 1; данные о равновесных превращениях при атмосферном давлении следующие

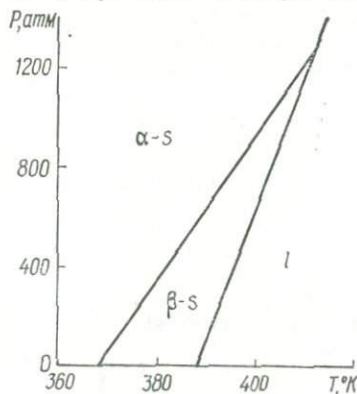


Рис. 1.  $P$ — $T$ -диаграмма серы.

Robie, Waldbaum, 1968):

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 368,54^\circ \text{ K}; \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 96 \text{ кал/г-атом}; \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = 0,26 \text{ э. е.}$$

$$T_{\beta \rightarrow l} = 388,36^\circ \text{ K}; \Delta H_{\beta \rightarrow l} = 411 \text{ кал/г-атом}; \Delta S_{\beta \rightarrow l} = 1,06 \text{ э. е.}$$

$$T_{l \rightarrow g} = 717,75^\circ \text{ K}; \Delta H_{l \rightarrow g} = 2300 \text{ кал/г-атом}; \Delta S_{l \rightarrow g} = 3,20 \text{ э. е.}$$

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  серы в стабильных состояниях, причем выше  $717,75^\circ \text{ K}$  устойчивой формой считается двухатомный газ  $S_2$ , а также термодинамические константы идеального двухатомного газа  $S_2$  и идеального восьмиатомного газа  $S_8$  (Robie, Waldbaum, 1968).

### КИСЛОРОД $O_2$

#### Физические свойства

$$M = 32,00 \text{ г/моль}$$

$$T_{s \rightarrow l} = 54,4^\circ \text{ K}; T_{l \rightarrow g} = 90,3^\circ \text{ K}. T_c = 154,4^\circ \text{ K}; P_c = 49,7 \text{ атм};$$

$$V_c = 74,3 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

#### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  кислорода по В. П. Глушко (1962). Данные других справочников практически не отличаются.

### ВОДОРОД $H_2$

#### Физические свойства

$$M = 2,02 \text{ г/моль}$$

$$T_{s \rightarrow l} = 13,8^\circ \text{ K}; T_{l \rightarrow g} = 20,5^\circ \text{ K}. T_c = 33,3^\circ \text{ K}; P_c = 12,8 \text{ атм}; V_c =$$

$$= 64,3 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

#### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  водорода по В. П. Глушко (1962). Данные других справочников практически не отличаются.

### ПЕРИКЛАЗ $MgO$

#### Физические свойства

$$M = 40,31 \text{ г/моль}$$

Сингония кубическая. Для чистого  $MgO$  (Robie et al., 1967)  $\rho = 3,5837 \pm 0,0013 \text{ г/см}^3$ ;  $V = 11,248 \pm 0,004 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Полиморфные превращения не установлены. Фазовые превращения (Rossini et al., 1952):  $T_{s \rightarrow l} = 3173^\circ \text{K}$ ;  $\Delta H_{s \rightarrow l} = 18\,500 \text{ ккал/моль}$ ;  $\Delta S_{s \rightarrow l} = 5,8 \text{ э. е.}$

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены термодинамические константы MgO по сводке Р. А. Роби, Д. Р. Уальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968). Другие справочники приводят незначительно отличающиеся значения  $\Delta H_{298}^0$  (от  $-143,7$  до  $-143,92 \text{ ккал/моль}$ ),  $S_{298}^0$  (от 6,4 до 6,55 э. е.) и  $\Delta Z_{298}^0$  (от  $-136,08$  до  $-136,13 \text{ ккал/моль}$ ). Поскольку MgO — реперное соединение, выбор констант не имеет существенного значения и определяется главным образом новизной и распространенностью цитируемой сводки.

## КРЕМНЕЗЕМ $\text{SiO}_2$

### Физические свойства

$M = 60,08 \text{ г/моль}$

Данные о сингонии, плотности и мольном объеме различных модификаций кремнезема приведены в табл. 2 (Robie et al., 1967), а о полиморфных и фазовых превращениях  $\text{SiO}_2$  при атмосферном давлении — в табл. 3 (Глушко, 1962).

При высоких давлениях тридимит и кристобалит неустойчивы и стабильный  $\beta$ -кварц может непосредственно переходить в расплав (рис. 2). При очень высоких давлениях ( $> 20 \text{ кбар}$ ) устойчив коусит. Тройная точка  $\alpha$ -кварц +  $\beta$ -кварц + коусит указана при  $1300^\circ \text{C}$  и  $34 \text{ кбар}$ . При сверх-

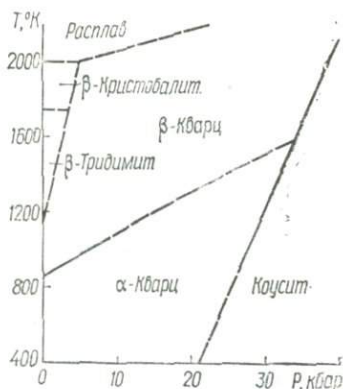


Рис. 2. P—T-диаграмма  $\text{SiO}_2$  (Boyd, England, 1960).

высоких давлениях ( $> 100 \text{ кбар}$ ) установлено образование стишовита (Минералы, т. II, 1965).

### Термодинамические свойства кварца

Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  ккал/моль). В большинстве старых справочников приводится величина  $-205,4$ . Многочисленные измерения последних лет показали, что эта величина завышена. Различными методами (диффузионным, сожжением в бомбе с фтором) получены следующие значения  $\Delta H_{298}^0$ , вошедшие также и в термодинамические сводки:

- 209,90 (Coughlin, 1954; Уикс, Блок, 1965);
- 210,2 (Крестовников и др., 1963);

- 215,8 (Cochran, Foster, 1962);
- 217,5 (Good, 1962);
- 217,75 (Wise et al., 1962);
- 217,65 (Robie, Waldbaum, 1968; Карпов и др., 1968; Helgeson, 1969);
- **217,72 ± 0,34** (Wise et al., 1963; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971).

Последняя величина принята нами в качестве базисной согласованной константы.

Таблица 2

Сингония, плотность и мольный объем модификаций кремнезема

Наименование	Сингония	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V$ , см <sup>3</sup> /моль
$\alpha$ -Кварц	Триг.	2,6483 ± 0,0001	22,688 ± 0,001
$\beta$ -Кварц	Гекс.	2,533 ± 0,002	23,712 ± 0,013
$\beta$ -Тридимит	Гекс.	2,1917 ± 0,0019	27,414 ± 0,024
$\beta$ -Кристаллит	Куб.	2,1944 ± 0,0009	27,381 ± 0,012
Коусит	Мон.	2,9110 ± 0,0050	20,641 ± 0,036
Стишовит	Тетр.	4,2874 ± 0,0026	14,014 ± 0,009

Таблица 3

Полиморфные и фазовые превращения SiO<sub>2</sub>

Превращения	T°, К	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , э. е
$\alpha$ -Кварц → $\beta$ -кварц	848	290	0,34
$\beta$ -Кварц → $\beta$ -тридимит	1140	120	0,11
$\beta$ -Тридимит → $\beta$ -кристаллит	1743	50	0,03
$\beta$ → Кристаллит → расплав	2001	1840	0,92

**Энтропия**  $S_{298}^0$  (э. е.). Величины стандартной энтропии  $\alpha$ -кварца, приводимые в различных справочниках, различаются незначительно:

10,0 большинство справочников;  
9,9 (Kelley, 1950; Уикс, Блок, 1965);

9,88 (Robie, Waldbaum, 1968; Helgeson, 1969; Наумов и др., 1971).

Поскольку при вычислении термодинамических констант силикатов было принято значение  $S_{298}^0 = 10,0$ , эта величина сохранена как базисная константа.

**Изобарно-изотермический потенциал образования**  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль) зависит главным образом от принятой величины  $\Delta H_{298}^0$ . Расчет из согласованных констант дает  $\Delta Z_{298}^0 = -204,76$ . В современных справочниках приводятся близкие величины:

- 204,644 (Карпов и др., 1968);
- 204,646 (Robie, Waldbaum, 1968);
- 204,71 (Наумов и др., 1971);
- 204,75 (Wagman et al., 1968).

**Теплоемкость.** Термодинамические константы кварца при высоких температурах обычно рассчитываются с использованием следующих уравнений:

$$C_p = 11,22 + 8,20 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,70 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (298 - 848^\circ \text{K});$$

$$C_p = 14,41 + 1,94 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (848 - 2000^\circ \text{K}).$$

Значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  до  $1500^\circ \text{K}$  в табл. 4 приведены по справочнику под ред. В. П. Глушко (1962), а значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  вычислены с использованием этих табличных данных и стандартных констант Si и O<sub>2</sub>.

#### Термодинамические свойства тридимита, кристобалита и коусита

Для этих основных кристаллических модификаций кремнезема стандартные термодинамические величины ( $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $\Delta Z_{298}^0$ ) даны по сводке Р. А. Роби, Д. Р. Уальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968), а коэффициенты уравнения теплоемкости — по работе К. К. Келли (Kelley, 1960).

$\alpha$ -Тридимит:  $\Delta H_{298}^0 = -216,895 \pm 0,570$  ккал/моль;  $S_{298}^0 = 10,50 \pm 0,10$  э. е.;  $\Delta Z_{298}^0 = -204,076 \pm 0,580$  ккал/моль;  $C_p = 3,27 + 24,80 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (298 —  $390^\circ \text{K}$ );  $C_p = 13,64 + 2,64 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (390 —  $1953^\circ \text{K}$ ).

$\alpha$ -Кристобалит:  $\Delta H_{298}^0 = -216,930 \pm 0,450$  ккал/моль;  $S_{298}^0 = 10,38 \pm 0,02$  э. е.;  $\Delta Z_{298}^0 = -204,075 \pm 0,460$  ккал/моль;  $C_p = 4,28 + 21,06 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (298 —  $523^\circ \text{K}$ );  $C_p = 14,40 + 2,04 \cdot 10^{-3} \cdot T$  ( $523 - 2000^\circ \text{K}$ ).

Коусит:  $\Delta H_{298}^0 = -216,440 \pm 0,500$  ккал/моль;  $S_{298}^0 = 9,65 \pm 0,10$  э. е.;  $\Delta Z_{298}^0 = -203,367 \pm 0,510$  ккал/моль.

Высокотемпературные значения термодинамических величин (табл. 4) приведены непосредственно по указанной сводке (Robie, Waldbaum 1968), причем цифры округлены до второго знака после запятой. Пересчет величин  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  для согласования с принятыми константами элементов (Si и O<sub>2</sub>) не производился, поскольку отклонения оказались незначительными (в пределах погрешности измерений).

Данные других справочников (Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971) также отличаются несущественно: расхождения рекомендованных величин  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$  порядка 0,2—0,4 ккал/моль, а  $S_{298}^0$  — 0,1 э. е.

#### ОКИСЬ УГЛЕРОДА СО

##### Физические свойства

$M = 28,01$  г/моль

$T_{s \rightarrow l} = 68,2^\circ \text{K}$ ;  $T_{l \rightarrow g} = 81,2^\circ \text{K}$ .  $T_c = 134,5^\circ \text{K}$ ;  $P_c = 34,6$  атм;

$V_c = 89,9$  см<sup>3</sup>/моль.

### Термодинамические свойства

В табл. 4 значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  приведены по В. П. Глушко (1962), значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  вычислены с использованием этих табличных данных и базисных констант С и  $O_2$ . Данные других справочников (Уикс, Блок, 1965; Robie, Waldbaum, 1968) отличаются незначительно.

### ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА $CO_2$

#### Физические свойства

$$M = 44,01 \text{ г/моль}$$

$$T_{s \rightarrow l} = 216,6^\circ \text{ К (при } P = 5,2 \text{ атм); } T_{s \rightarrow g} = 195^\circ \text{ К (при } P = 1 \text{ атм).}$$

$$T_c = 304,2^\circ \text{ К; } P_c = 72,9 \text{ атм; } V_c = 96,1 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

#### Термодинамические свойства

В табл. 4 значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  приведены по сводке В. П. Глушко (1962), значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  вычислены с использованием табличных данных и базисных констант С и  $O_2$ . Данные других справочников (Уикс, Блок, 1965; Robie, Waldbaum, 1968) отличаются незначительно.

### ДВУОКИСЬ СЕРЫ $SO_2$

#### Физические свойства

$$M = 64,06 \text{ г/моль}$$

$$T_{s \rightarrow l} = 197,6^\circ \text{ К; } T_{l \rightarrow g} = 263,1^\circ \text{ К. } T_c = 430,7^\circ \text{ К; } P_c = 77,8 \text{ атм;}$$

$$V_c = 122,3 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

#### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены термодинамические свойства двуокиси серы по сводке Р. А. Робин, Д. Р. Уальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968).

### ВОДА $H_2O$

#### Физические свойства

$$M = 18,02 \text{ г/моль}$$

$$T_{s \rightarrow l} = 273,2^\circ \text{ К; } T_{l \rightarrow g} = 373,2^\circ \text{ К. } T_c = 647,4^\circ \text{ К; } P_c = 218,2 \text{ атм;}$$

$$V_c = 56,8 \text{ см}^3/\text{моль.}$$

#### Термодинамические свойства

В табл. 4 значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  приведены по сводке В. П. Глушко (1962); значения  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  вычислены с использованием этих табличных данных и базисных констант  $H_2$  и  $O_2$ . Данные других справочников отличаются незначительно.

## ПЕНТАКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА Fe(CO)<sub>5</sub>

### Физические свойства

$M = 195,90$  г/моль  
 $T_{s \rightarrow l} = 252,2^\circ$  К;  $T_{l \rightarrow g} = 378,1^\circ$  К.

### Термодинамические свойства

Для жидкого Fe(CO)<sub>5</sub> (Wagman et al., 1968)  $\Delta H_{298}^0 = -185,0$  ккал/моль;  $S_{298}^0 = 80,8$  э. е.;  $\Delta Z_{298}^0 = -168,6$  ккал/моль.

Для газообразного Fe(CO)<sub>5</sub>  $\Delta H_{298}^0 = -175,4$  ккал/моль;  $S_{298}^0 = 105,0$  э. е.;  $\Delta Z_{298}^0 = -166,3$  ккал/моль.

Дж. Дистефано (Distefano, 1970) на основании фотоионизационных исследований также получил значение  $\Delta H_{298}^0 = -175,4$  ккал/моль.

Л. У. Росс и др. (Ross et al., 1964) рассчитали  $H_T - H_0^0$ ,  $C_p$ ,  $S_T^0$  и другие термодинамические функции в интервале 298—1500° К. Принятые в данной сводке величины приведены в табл. 4.

## МОНООКСИД КРЕМНИЯ SiO

### Физические свойства

$M = 44,09$  г/моль  
Температуры фазовых переходов точно не установлены. При получении SiO путем нагревания SiO<sub>2</sub> в смеси с Si или С до 1700—1800° С монооксид кремния возгоняется и затем отлагается в виде рыхлого коричневого порошка (Некрасов, 1970).

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения всех величин для газообразного SiO по сводке Р. А. Роби, Д. Р. Уальдбаум (Robie, Waldbaum, 1968). Близкое значение  $\Delta H_{298}^0 = -23,0 \pm 1,5$  ккал/моль получено М. Ф. Ансе-Море и др. (Ancey-Moret et al., 1964). Несколько отличающиеся величины даны в справочнике под ред. В. П. Глушко (1962).

## МЕТАН CH<sub>4</sub>

### Физические свойства

$M = 16,04$  г/моль  
 $T_{s \rightarrow l} = 90,7^\circ$  К;  $T_{l \rightarrow g} = 111,6^\circ$  К.  $T_c = 191,1^\circ$  К;  $P_c = 45,8$  атм;  
 $V_c = 99,0$  см<sup>3</sup>/моль.

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}^0$  и  $S_T^0$  метана по В. П. Глушко (1962); величины  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  вычислены из этих данных и базисных констант С и Н<sub>2</sub>. В других справочниках приводятся близкие величины.

## ТРЕХОКИСЬ СЕРЫ $\text{SO}_3$

### Физические свойства

$M = 80,06 \text{ г/моль}$   
 $T_{s \rightarrow l} = 290,2^\circ \text{ К}$ ;  $T_{l \rightarrow g} = 318,1^\circ \text{ К}$  (для  $\alpha\text{-SO}_3$ ).  $T_c = 491,4^\circ \text{ К}$ ;  $P_c = 83,8 \text{ атм}$ ;  $V_c = 126,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения всех величин для газообразной  $\text{SO}_3$  по сводке Р. А. Роби, Д. Р. Уальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968). В других справочниках приводятся близкие величины.

## СЕРОВОДОРОД $\text{H}_2\text{S}$

### Физические свойства

$M = 34,08 \text{ г/моль}$   
 $T_{s \rightarrow l} = 187,5^\circ \text{ К}$ ;  $T_{l \rightarrow g} = 213,0^\circ \text{ К}$ .  $T_c = 373,6^\circ \text{ К}$ ;  $P_c = 88,9 \text{ атм}$ ;  $V_c = 97,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения всех величин для газообразного  $\text{H}_2\text{S}$  по сводке Р. А. Роби, Д. Р. Уальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968). Данные других справочников существенно не отличаются.

## АЗОТ $\text{N}_2$

### Физические свойства

$M = 28,01 \text{ г/моль}$   
 $T_{s \rightarrow l} = 63,2^\circ \text{ К}$ ;  $T_{l \rightarrow g} = 77,4^\circ \text{ К}$ .  $T_c = 126,1^\circ \text{ К}$ ;  $P_c = 33,5 \text{ атм}$ ;  $V_c = 56,2 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

### Термодинамические свойства

В табл. 4 приведены значения  $H_T - H_{298}$  и  $S_T^0$  азота по сводке В. П. Глушко (1962).

Таблица 4

## Термодинамические константы реперных веществ

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0,$ ккал/моль	$S_T^0,$ кал/моль·град	$-\Delta H_T^0,$ ккал/моль	$-\Delta Z_T^0,$ ккал/моль	$T, \text{K}$	$H_T - H_{298}^0,$ ккал/моль	$S_T^0,$ кал/моль·град	$-\Delta H_T^0,$ ккал/моль	$-\Delta Z_T^0,$ ккал/моль
Железо Fe					Углерод С				
298	0,00	6,49	0,00	0,00	298	0,00	1,29	0,00	0,00
400	0,64	8,34	0,00	0,00	400	0,25	1,99	0,00	0,00
500	1,31	9,83	0,00	0,00	500	0,57	2,70	0,00	0,00
600	2,05	11,17	0,00	0,00	600	0,95	3,39	0,00	0,00
700	2,86	12,42	0,00	0,00	700	1,38	4,05	0,00	0,00
800	3,72	13,57	0,00	0,00	800	1,84	4,67	0,00	0,00
900	4,68	14,70	0,00	0,00	900	2,32	5,24	0,00	0,00
1000	5,83	15,91	0,00	0,00	1000	2,83	5,77	0,00	0,00
1100	7,16	17,18	0,00	0,00	1100	3,35	6,27	0,00	0,00
1200	8,37	18,23	0,00	0,00	1200	3,89	6,74	0,00	0,00
1300	9,23	18,91	0,00	0,00	1300	4,44	7,18	0,00	0,00
1400	10,12	19,57	0,00	0,00	1400	5,00	7,59	0,00	0,00
1500	11,04	20,21	0,00	0,00	1500	5,57	7,99	0,00	0,00
Магний Mg					Сера S				
298	0,00	7,78	0,00	0,00	298	0,00	7,60	0,00	0,00
400	0,62	9,57	0,00	0,00	400	1,11	10,65	0,00	0,00
500	1,26	10,99	0,00	0,00	500	2,05	12,74	0,00	0,00
600	1,92	12,20	0,00	0,00	600	2,91	14,30	0,00	0,00
700	2,61	13,27	0,00	0,00	700	3,70	15,54	0,00	0,00
800	3,33	14,23	0,00	0,00	800	4,53	17,53	0,00	0,00
900	4,07	15,09	0,00	0,00	900	5,39	19,88	0,00	0,00
1000	4,99	16,23	0,00	0,00	1000	6,28	22,34	0,00	0,00
1100	5,97	17,19	0,00	0,00	1100	7,19	24,77	0,00	0,00
1200	6,99	18,23	0,00	0,00	1200	8,11	27,15	0,00	0,00
1300	8,06	19,31	0,00	0,00	1300	9,04	29,51	0,00	0,00
1400	9,18	20,43	0,00	0,00	1400	10,00	31,84	0,00	0,00
1500	10,34	21,59	0,00	0,00	1500	11,00	34,15	0,00	0,00
Кремний Si					Сера S <sub>2</sub> (газ)				
298	0,00	4,50	0,00	0,00	298	0,00	54,51	-30,84	-19,12
400	0,52	5,99	0,00	0,00	400	0,81	56,85	-29,63	-15,21
500	1,07	7,21	0,00	0,00	500	1,64	58,69	-28,38	-11,76
600	1,64	8,26	0,00	0,00	600	2,49	60,24	-27,52	-8,54
700	2,23	9,17	0,00	0,00	700	3,35	61,56	-26,78	-5,44
800	2,84	9,98	0,00	0,00	800	4,22	62,73	0,00	0,00
900	3,46	10,71	0,00	0,00	900	5,09	63,76	0,00	0,00
1000	4,09	11,38	0,00	0,00	1000	5,98	64,69	0,00	0,00
1100	4,73	11,99	0,00	0,00	1100	6,86	65,53	0,00	0,00
1200	5,38	12,55	0,00	0,00	1200	7,75	66,30	0,00	0,00
1300	6,04	13,08	0,00	0,00	1300	8,64	67,02	0,00	0,00
1400	6,71	13,57	0,00	0,00	1400	9,53	67,68	0,00	0,00
1500	7,38	14,04	0,00	0,00	1500	10,43	68,30	0,00	0,00

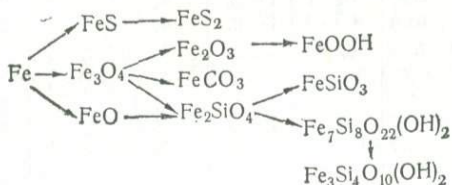
$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0,$ ккал./моль	$S_T^0,$ ккал./моль·град	$-\Delta H_T^0,$ ккал./моль	$-\Delta S_T^0,$ ккал./моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0,$ ккал./моль	$S_T^0,$ ккал./моль·град	$-\Delta H_T^0,$ ккал./моль	$-\Delta S_T^0,$ ккал./моль
Сера $S_8$ (газ)					Периклаз $MgO$				
298	0,00	102,82	-24,20	11,67	298	0,00	6,44	143,80	136,09
400	3,94	114,18	19,27	7,66	400	0,98	9,26	143,80	133,45
500	8,00	123,22	15,82	5,16	500	2,04	11,61	143,75	130,87
600	12,15	130,80	13,12	3,29	600	3,15	13,64	143,68	128,29
700	16,37	137,29	10,94	1,83	700	4,30	15,41	143,62	125,73
800	20,62	142,97	-95,41	-9,07	800	5,47	16,98	143,56	123,19
900	24,90	148,01	-94,64	1,68	900	6,67	18,39	143,52	120,64
1000	29,19	152,53	-93,87	12,35	1000	7,89	19,67	145,63	117,92
1100	33,50	156,64	-93,11	22,92	1100	9,12	20,85	145,60	115,15
1200	37,82	160,40	-92,34	33,44	1200	10,37	21,93	145,56	112,39
1300	42,15	163,86	-91,57	43,91	1300	11,62	22,91	145,52	109,59
1400	46,49	167,08	-90,81	54,29	1400	12,87	23,84	175,82	106,01
1500	50,82	170,07	-90,06	64,62	1500	14,14	24,71	175,49	101,02
Кислород $O_2$					Кварц $SiO_2$				
298	0,00	49,01	0,00	0,00	298	0,00	10,00	217,72	204,76
400	0,72	51,09	0,00	0,00	400	1,20	13,46	217,76	200,31
500	1,45	52,72	0,00	0,00	500	2,56	16,48	217,68	195,95
600	2,21	54,10	0,00	0,00	600	4,04	19,18	217,53	191,62
700	2,99	55,30	0,00	0,00	700	5,63	21,63	217,31	187,32
800	3,79	56,36	0,00	0,00	800	7,32	23,88	217,02	183,05
900	4,60	57,32	0,00	0,00	900	9,29	26,21	216,49	178,84
1000	5,43	58,19	0,00	0,00	1000	10,92	27,92	216,32	174,67
1100	6,27	58,99	0,00	0,00	1100	12,56	29,49	216,15	170,51
1200	7,11	59,73	0,00	0,00	1200	14,35	31,04	215,86	166,38
1300	7,97	60,42	0,00	0,00	1300	16,04	32,40	215,69	162,26
1400	8,84	61,06	0,00	0,00	1400	17,77	33,67	215,50	158,16
1500	9,71	61,66	0,00	0,00	1500	19,51	34,88	215,29	154,07
Водород $H_2$					Тридимит $SiO_2$				
298	0,00	31,19	0,00	0,00	298	0,00	10,50	216,90	204,08
400	0,71	33,25	0,00	0,00	400	1,27	14,13	216,87	199,69
500	1,41	34,81	0,00	0,00	500	2,71	17,34	216,70	195,42
600	2,11	36,08	0,00	0,00	600	4,17	20,00	216,57	191,17
700	2,81	37,17	0,00	0,00	700	5,71	22,37	216,40	186,95
800	3,52	38,11	0,00	0,00	800	7,32	24,52	216,19	182,76
900	4,23	38,95	0,00	0,00	900	8,95	26,44	216,00	178,59
1000	4,95	39,70	0,00	0,00	1000	10,59	28,17	215,81	174,44
1100	5,67	40,39	0,00	0,00	1100	12,25	29,75	215,63	170,31
1200	6,41	41,03	0,00	0,00	1200	13,94	31,22	215,44	166,20
1300	7,16	41,63	0,00	0,00	1300	15,65	32,59	215,23	162,11
1400	7,91	42,19	0,00	0,00	1400	17,37	33,87	215,04	158,03
1500	8,68	42,72	0,00	0,00	1500	19,10	35,06	214,84	153,97

$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0,$ ккал/моль	$S_T^0,$ кал/моль·град	$-\Delta H_T^0,$ ккал/моль	$-\Delta S_T^0,$ ккал/моль	$T, ^\circ\text{K}$	$H_T - H_{298}^0,$ ккал/моль	$S_T^0,$ кал/моль·град	$-\Delta H_T^0,$ ккал/моль	$-\Delta S_T^0,$ ккал/моль
Кристобалит $\text{SiO}_2$					Двуокись углерода $\text{CO}_2$				
298	0,00	10,38	216,93	204,08	298	0,00	51,07	94,01	94,24
400	1,21	13,86	216,96	199,68	400	0,96	53,82	94,02	94,32
500	2,56	16,86	216,89	195,36	500	1,99	56,12	94,04	94,39
600	4,31	20,06	216,46	191,10	600	3,09	58,12	94,08	94,46
700	5,85	22,43	216,29	186,89	700	4,24	59,90	94,13	94,52
800	7,46	24,58	216,09	182,70	800	5,45	61,51	94,18	94,57
900	9,09	26,50	215,89	178,54	900	6,70	62,98	94,23	94,61
1000	10,73	28,23	215,71	174,39	1000	7,98	64,33	94,29	94,65
1100	12,39	29,81	215,53	170,27	1100	9,29	65,58	94,34	94,69
1200	14,08	31,28	215,33	166,17	1200	10,63	66,74	94,38	94,72
1300	15,80	32,65	215,13	162,08	1300	11,98	67,83	94,43	94,74
1400	17,51	33,92	214,93	158,00	1400	13,36	68,85	94,48	94,76
1500	19,24	35,12	214,77	153,96	1500	14,75	69,81	94,54	94,78
Косуит $\text{SiO}_2$					Двуокись серы $\text{SO}_2$				
298	0,00	9,65	216,44	203,38	298	0,00	59,30	70,94	71,75
400	1,19	13,07	216,49	198,90	400	1,02	62,22	71,76	71,96
500	2,50	16,00	216,46	194,50	500	2,09	64,62	72,36	71,94
600	3,92	18,56	216,37	190,11	600	3,24	66,71	72,82	71,81
700	5,42	20,86	216,24	185,74	700	4,44	68,56	73,20	71,61
800	6,97	22,92	216,09	181,38	800	5,68	70,21	73,58	72,58
900	8,59	24,83	215,90	177,05	900	6,94	71,70	73,97	70,87
1000	10,28	26,61	215,67	172,74	1000	8,23	73,06	74,36	69,08
1100	12,02	28,26	215,41	168,45	1100	9,55	74,31	74,74	67,33
1200	13,78	29,80	215,14	164,20	1200	10,88	75,47	75,12	65,59
1300	15,56	31,24	214,87	159,99	1300	12,22	76,54	75,50	63,85
1400	17,35	32,56	214,60	155,76	1400	13,57	77,54	75,82	62,12
1500	19,14	33,81	214,34	151,58	1500	14,93	78,54	76,10	60,48
Окись углерода $\text{CO}$					Вода $\text{H}_2\text{O}$				
298	0,00	47,22	26,39	32,77	298	0,00	45,11	57,80	54,64
400	0,71	49,27	26,29	34,98	400	0,83	47,49	58,05	53,52
500	1,42	50,84	26,27	37,16	500	1,66	49,34	58,28	52,37
600	2,14	52,16	26,30	39,33	600	2,51	50,90	58,50	51,16
700	2,87	53,29	26,39	41,10	700	3,39	52,26	58,71	49,92
800	3,63	54,30	26,49	43,65	800	4,31	53,48	58,90	48,66
900	4,40	55,20	26,62	45,79	900	5,25	54,59	59,08	47,36
1000	5,18	56,03	26,75	47,91	1000	6,22	55,62	59,24	46,06
1100	5,98	56,79	26,89	50,02	1100	7,23	56,57	59,38	44,73
1200	6,79	57,50	27,04	52,12	1200	8,26	57,47	59,50	43,39
1300	7,62	58,16	27,20	54,20	1300	9,33	58,32	59,61	42,04
1400	8,45	58,77	27,36	56,27	1400	10,42	59,13	59,71	40,69
1500	9,28	59,35	27,53	58,32	1500	11,54	59,91	59,79	39,33

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$ , ккал/моль	$S_T^0$ , ккал/моль·град	$-\Delta H_T^0$ , ккал/моль	$-\Delta S_T^0$ , ккал/моль	$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}^0$ , ккал/моль	$S_T^0$ , ккал/моль·град	$-\Delta H_T^0$ , ккал/моль	$-\Delta S_T^0$ , ккал/моль
Пентакарбонил железа $Fe(CO)_5$					Трехокись серы $SO_3$				
298	—	105,0	175,40	166,32	298	0,00	61,34	94,58	88,69
400	4,39	117,7	174,70	163,37	400	1,32	65,14	95,45	86,60
500	9,06	128,1	174,13	160,62	500	2,77	68,36	96,04	84,32
600	13,97	137,0	173,76	157,94	600	4,33	71,20	96,47	81,93
700	19,08	144,9	173,56	155,35	700	5,98	73,76	96,79	79,48
800	24,35	151,9	173,46	152,72	800	7,69	76,03	110,10	78,21
900	29,75	158,3	173,43	150,12	900	9,45	78,10	110,00	74,26
1000	35,26	164,1	173,70	147,56	1000	11,25	80,00	109,88	70,26
1100	40,85	169,4	174,14	144,87	1100	13,08	81,74	109,75	66,30
1200	46,52	174,4	174,48	142,25	1200	14,93	83,35	109,62	62,36
1300	52,25	179,0	174,51	139,59	1300	16,80	84,85	109,47	58,42
1400	58,04	183,2	174,58	136,82	1400	18,69	86,25	109,33	54,51
1500	63,86	187,3	174,71	134,20	1500	20,59	87,56	109,19	50,60
Моноксид кремния $SiO$					Сероводород $H_2S$				
298	0,00	50,55	23,80	30,23	298	0,00	49,16	4,93	8,02
400	0,74	52,69	23,94	32,40	400	0,85	51,61	5,90	8,98
500	1,50	54,38	24,09	34,50	500	1,72	53,54	6,67	9,67
600	2,29	55,92	24,25	36,57	600	2,63	55,20	7,31	10,20
700	3,10	57,06	24,42	38,61	700	3,58	56,67	7,86	10,64
800	3,92	58,16	24,60	40,62	800	4,58	58,00	21,40	12,22
900	4,76	59,15	24,79	42,62	900	5,61	59,22	21,51	11,06
1000	5,61	60,05	24,98	44,58	1000	6,69	60,35	21,60	9,90
1100	6,47	60,86	25,19	46,53	1100	7,80	61,41	21,65	8,73
1200	7,33	61,62	25,39	48,46	1200	8,94	62,40	21,69	7,55
1300	8,20	62,31	25,60	50,38	1300	10,11	63,34	21,70	6,37
1400	9,08	62,96	25,82	52,27	1400	11,37	64,23	21,71	5,19
1500	9,95	63,56	26,04	54,17	1500	12,53	65,07	21,70	4,01
Метан $CH_4$					Азот $N_2$				
298	—	44,51	17,80	-12,09	298	—	45,77	0,00	0,00
400	0,92	47,16	18,57	-10,04	400	0,71	47,82	0,00	0,00
500	1,96	49,47	19,23	-7,81	500	1,41	49,39	0,00	0,00
600	3,14	51,62	19,83	-5,46	600	2,13	50,69	0,00	0,00
700	4,45	53,64	20,35	-3,03	700	2,85	51,81	0,00	0,00
800	5,90	55,57	20,78	-0,52	800	3,60	52,80	0,00	0,00
900	7,46	57,40	21,12	+2,03	900	4,36	53,69	0,00	0,00
1000	9,13	59,16	21,40	+4,62	1000	5,13	54,51	0,00	0,00
1100	10,89	60,84	21,61	+7,23	1100	5,92	55,26	0,00	0,00
1200	12,73	62,44	21,78	+9,86	1200	6,72	55,96	0,00	0,00
1300	14,65	63,98	21,895	+12,50	1300	7,53	56,61	0,00	0,00
1400	16,64	65,45	21,99	+15,15	1400	8,35	57,21	0,00	0,00
1500	18,68	66,86	22,05	+17,81	1500	9,18	57,79	0,00	0,00

Согласование термодинамических величин минералов железа проводилось путем сравнения всех известных термодинамических данных, приводимых в справочниках, обобщающих монографиях и оригинальных новых публикациях, а также путем сопоставления результатов термодинамических расчетов с экспериментальными исследованиями равновесий.

Общая схема взаимозависимостей согласованных термодинамических констант соединений для стабильных минералов железа может быть изображена следующим образом (реперные вещества, кроме железа, исключены):



Из схемы следует, что при расчете термодинамических констант любого из промежуточных или конечных соединений применялись рекомендуемые константы исходных соединений и реперных веществ. Например, в случае фаялита  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  использовались принятые константы минералов ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и реперных веществ ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ). В свою очередь, для расчета констант  $\text{FeSiO}_3$  брали полученные величины  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и т. д. Следует иметь в виду, что при использовании отдельно взятых констант какого-либо соединения из данного справочника в сочетании с константами других соединений из иных источников согласование нарушается. Однако для минералов, находящихся в конце цепи, легко ввести при необходимости поправки для согласования со всей системой констант.

В термодинамических таблицах приведены значения стандартных величин  $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$  при  $298^\circ \text{K}$  и  $1 \text{ атм}$  (сводная таблица) и  $\Delta Z_T^0$  (ккал/моль) до  $1500^\circ \text{K}$  или до температуры разложения. Согласование остальных термодинамических величин минералов ( $H_T - H_{298}$ ,  $S_T^0$ ,  $\Delta H_T^0$ ) при  $T > 298^\circ \text{K}$  представляет весьма сложную задачу в связи с частым сочетанием линейных и нелинейных зависимостей, что ведет к незакономерным изменениям этих функций.

Использование изложенной в приложении методики термодинамических расчетов минеральных равновесий при низких и высоких  $T$  и  $P$  позволяет ограничиться только величинами  $\Delta Z_T^0$  (Гаррелс, 1962; Гаррелс, Крайст, 1968; Мельник, 1969<sup>б</sup>).

## СУЛЬФИДЫ ЖЕЛЕЗА

### Физические свойства

Данные о физических свойствах известных сульфидов железа приведены в табл. 5 (Минералы, т. I, 1960; Robie et al., 1967). Менее изучены и реже встречаются в природе следующие минералы: маккиновит — тетрагональная форма FeS, гидротроилит — коллоидный водный сульфид переменного состава, мельниковит — коллоидная форма FeS<sub>2</sub> или Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>.

**Полиморфные и фазовые превращения.** П. Б. Бартон и Б. Дж. Скиннер (1970) указывают, что о полях устойчивости марка-

Т а б л и ц а 5

### Физические свойства сульфидов железа

Формула	Название	M, г/моль	Сингония	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	V, см <sup>3</sup> /моль
FeS	Троилит	87,91	Гекс.	4,830 ± 0,009	18,20 ± 0,03
Fe <sub>0,980</sub> S	Пирротин	86,79	Гекс.	4,793 ± 0,003	18,11 ± 0,01
Fe <sub>0,885</sub> S	Пирротин	81,49	Гекс.	4,625 ± 0,004	17,62 ± 0,02
Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Грейгит	259,80	Куб.	4,079 ± 0,003	72,52 ± 0,04
Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Смайтит	295,80	Триг.	4,09	72,32
FeS <sub>2</sub>	Пирит	119,98	Куб.	5,012 ± 0,002	23,940 ± 0,007
FeS <sub>2</sub>	Марказит	119,98	Ромб.	4,881 ± 0,004	24,579 ± 0,018

зита, маккиновита, смайтита и грейгита почти ничего не известно, кроме того, что они неустойчивы выше 300° С. Г. Куллеруд (1969) считает, что FeS<sub>2</sub> имеет низкотемпературную ромбическую модификацию (марказит) и высокотемпературную кубическую (пирит); при низких температурах (< 70° С), возможно, устойчив смайтит. Троилит — обычный минерал метеоритов, легко синтезируется при сплавлении Fe и S, но редко встречается в земной коре. Поле устойчивости троилита также не определено.

Аморфные сульфиды типа гидротроилита и мельниковита широко распространены в современных осадках, причем к гидротроилиту иногда относят сернистое железо с переменным содержанием Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и S<sup>2-</sup> — от FeS до Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Сташук и др., 1964). Экспериментально установлено (Королев, Козеренко, 1965), что осаждение определенных форм сульфидов железа зависит от pH раствора, в частности марказит и смайтит образовывались только в кислой среде, тогда как пирит и мельниковит осаждались в щелочной, нейтральной и слабокислой средах. Таким образом, до настоящего времени нет количественных данных об устойчивости и полиморфных превращениях большинства перечисленных сульфидов железа. Вполне вероятно, что в условиях природного минералообразования только пирротин и пирит представляют термодинамически устойчивые соединения, а все остальные сульфиды, как аморфные, так и кристаллические, метастабильны.

Пирротин имеет формулу Fe<sub>1-x</sub>S с x, равным от 0 до 0,2, чаще всего от Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub> до Fe<sub>11</sub>S<sub>12</sub>. В зависимости от соотношения Fe и S изменяются размеры элементарной ячейки; при x ~ 0,113 гексагональный пирротин становится моноклинным (Минералы, т. I, 1960). Кроме того, тер-

мохимическими исследованиями (Ария и др., 1966) установлено скачкообразное изменение структуры пирротина при  $x = 0,048-0,057$ ; в более богатой серой области  $Fe_{1-x}S$  нельзя рассматривать как твердый раствор  $FeS_2$  в  $FeS$ . Пирротин характеризуется рядом полиморф-

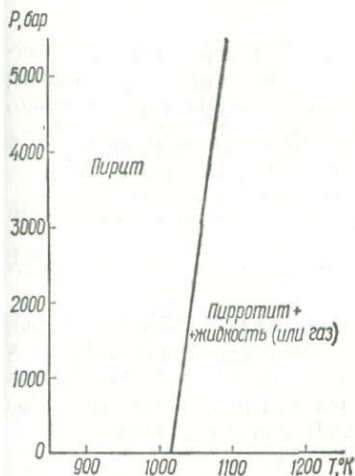


Рис. 3. Моновариантная кривая реакции  $FeS_2 \leftrightarrow Fe_{1-x}S + I$ .

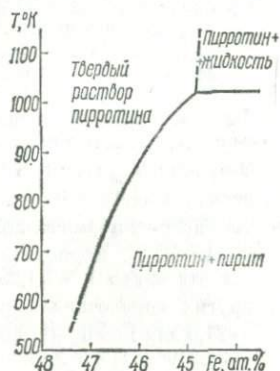


Рис. 4. Часть диаграммы равновесия системы  $FeS - S$  при давлении 10 бар.

ных превращений:  $\alpha$  — при  $408^\circ K$ ;  $\beta$  —  $588^\circ K$ ;  $\gamma > 403^\circ K$ ;  $\varepsilon$  —  $413-498^\circ K$  (Ария и др., 1966). Последние два перехода, видимо, неравновесны.

Полиморфные и фазовые превращения  $FeS$  стехиометрического состава (троилит) характеризуются следующими величинами эффектов (Robie, Waldbaum, 1968):

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 411^\circ K; \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 570 \text{ кал}; \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = 1,39 \text{ э. е.}$$

$$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 598^\circ K; \Delta H_{\beta \rightarrow \gamma} = 140 \text{ кал}; \Delta S_{\beta \rightarrow \gamma} = 0,20 \text{ э. е.}$$

$$T_{\gamma \rightarrow l} = 1468^\circ K; \Delta H_{\gamma \rightarrow l} = 7730 \text{ кал}; \Delta S_{\gamma \rightarrow l} = 5,26 \text{ э. е.}$$

Пирит имеет состав, близкий к стехиометрическому —  $FeS_2$ . Полиморфные переходы для кристаллического пирита не характерны, если не учитывать предполагаемый, но достоверно не установленный переход в марказит ниже  $701-696^\circ K$  при  $P = 1-2 \text{ кбар}$  (Kullerud, 1966).  $FeS_2$  плавится инконгруэнтно с образованием пирротина и почти чистой жидкой серы при  $1015 \pm 1^\circ K$ . В отсутствие пара температура разложения пирита под влиянием давления поднимается на  $14^\circ C$  на  $1 \text{ кбар}$  (рис. 3) (Kullerud, Yoder, 1959; Бартон, Скиннер, 1970). На рис. 4 показана часть диаграммы равновесия для системы  $FeS - S$  (Arnold, 1958); линия сольвуса, вдоль которой сосуществуют пирротин и пирит, широко используется как геотермометр, причем давление до  $2000 \text{ бар}$  не оказывает заметного влияния на положение кривой (Arnold, 1962).

## Термодинамические свойства

### Пирротин FeS

$M = 87,91$  г/моль.

Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). Для пирротина стехиометрического состава  $\alpha$ -FeS приводятся величины от  $-22,8$  до  $23,81$ ; для  $\beta$ -FeS  $-21,35$  и  $-23,92$ ; для троилита  $-24,015$  (Карпов и др., 1968). В других справочниках рекомендуются следующие значения:

- $23,9$  для FeS и  $-176,0$  для  $Fe_7S_8$  (Wagman et al., 1968);
- $24,13 \pm 0,35$  для  $\alpha$ -FeS, троилит (Robie, Waldbaum, 1968);
- $23,92 \pm 0,2$  для  $\alpha$ -FeS, троилит (Наумов и др., 1971).

Расхождения в рекомендуемых величинах незначительны и сопоставимы с погрешностью измерений.

Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.). В указанных выше справочниках рекомендуется величина  $14,42 \pm 0,04$  для  $\alpha$ -FeS.

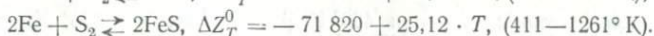
Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).

В сводке И. К. Карпова и др. (1968) приводятся величины  $-23,9 \pm \pm 0,2$  для  $\alpha$ -FeS и  $-24,29 \pm 0,4$  для  $\beta$ -FeS; для троилита  $-24,095$ .

В других справочниках рекомендуются следующие значения  $\Delta Z_{298}^0$ :

- $24,0$  для FeS и  $-178,9$  для  $Fe_7S_8$  (Wagman et al., 1968);
- $24,219 \pm 0,360$  для  $\alpha$ -FeS, троилит (Robie, Waldbaum, 1968);
- $24,02$  для  $\alpha$ -FeS, троилит (Наумов и др., 1971).

Все приведенные термодинамические величины различаются незначительно, экспериментальные исследования равновесия также дают близкие результаты (Richardson, Jeffes, 1952; Бартон, Скиннер, 1970):



Для расчетов минеральных равновесий с участием пирротина можно использовать значения  $\Delta Z_T^0$ , рекомендуемые Р. А. Роби, Д. Р. Уальдбаумом (Robie, Waldbaum, 1968) для троилита —  $\alpha$ -FeS (табл. 8).

### Пирит FeS<sub>2</sub>

$M = 119,97$  г/моль.

Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). Для FeS<sub>2</sub> приводятся величины от  $-41,0$  до  $-42,5$ , рекомендуемая величина  $-41,0 \pm 0,4$  (Карпов и др., 1968). В других справочниках рекомендуются значения  $-42,6$  (Wagman et al., 1968);  $-41,6 \pm 0,9$  (Наумов и др., 1971);  $-41,0 \pm 0,4$  (Robie, Waldbaum, 1968).

Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.). Все новейшие сводки содержат рекомендуемое значение  $12,65 \pm 0,03$  (Gronvold, Westrum, 1962).

Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).

В справочнике И. К. Карпова и др. (1968) приводятся величины от  $-38,293$  (рекомендуемая) до  $-39,84$ . В других справочниках рекомендуются значения  $-39,9$  (Wagman et al., 1968);  $-38,296 \pm 0,410$  (Robie, Waldbaum, 1968);  $-38,9$  (Наумов и др., 1971). Значения, рекомендуемые Р. А. Роби и Д. Р. Уальдбаумом, очень близки к величинам, получаемым из линейных уравнений (Richardson, Jeffes, 1952; Toulmin,

Barton, 1963; Бартон, Скиннер, 1970):



Последнее уравнение дает  $\Delta Z_{293}^0$  пирита  $-38,13$ .

Для расчетов минеральных равновесий рекомендуются значения  $\Delta Z_T^0$  (Robie, Waldbaum, 1968) (табл. 8).

## ВЮСТИТ FeO

### Физические свойства

$M = 69,21$  г/моль

**Сингония кубическая.** Структура часто дефектна за счет недостатка атомов Fe и формула записывается  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ . Природный FeO обычно называется иоцитом (Минералы, т. II, в. 2, 1965). Для  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  (Robie et al., 1967)  $\rho = 5,7471 \pm 0,0012$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 12,044 \pm 0,003$  см<sup>3</sup>/моль.

**Полиморфные и фазовые превращения.** Полиморфные превращения отсутствуют. Фазовые превращения (Уикс, Блок, 1965; Robie, Waldbaum, 1968):

$$T_{s \rightarrow l} = 1650^\circ \text{K}; \Delta H_{s \rightarrow l} = 7490 \text{ кал/моль}; \Delta S_{s \rightarrow l} = 4,54 \text{ э. с.}$$

### Термодинамические свойства

**Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль).** В сводке Э. В. Бричке и др. (1949) приводится семь значений энтальпии образования вюstitа (как FeO, так и  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ ): от  $-62,7$  до  $-65,0$ , полученных различными исследователями за период с 1913 до 1936 г. Авторы сводки рекомендуют величину  $-64,5 \pm 0,1$ . В новейших справочниках и монографиях, широко используемых геологами, рекомендуются следующие величины:

- $-63,2$  (Kubaschewski, Evans, 1958; Крестовников и др., 1963);
- $-63,7$  (Rossini et al., 1952; Латимер, 1954; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Гаррелс, Крайст, 1968);
- $-63,64 \pm 0,2$  (Robie, Waldbaum, 1968; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971);
- $-63,8 \pm 0,4$  (Уикс, Блок, 1965; Карпов и др., 1968).

Расхождения в рекомендуемых величинах незначительны и сопоставимы с погрешностями измерений.

**Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.).** Определения энтропии вюstitа методами низкотемпературной калориметрии дают величины от 12,6 до 14,2 (как FeO, так и  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ ; для FeO величины  $S_{298}^0$  обычно выше). В справочниках рекомендуются следующие значения:

- 12,9 (Rossini et al., 1952; Латимер, 1954; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Гаррелс, Крайст, 1968);
- $13,4 \pm 1,0$  (Бричке и др., 1949; Kubaschewski, Evans, 1958; Крестовников и др., 1963);
- $13,74 \pm 0,1$  (Humphrey et al., 1952; Уикс, Блок, 1965; Карпов и др., 1968; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971);
- $13,76 \pm 0,1$  (Robie, Waldbaum, 1968).

Расхождения в рекомендуемых значениях  $S_{298}^0$  не превышают 1 э. е. и не ведут к значительным погрешностям ( $> 1$  ккал) при вычислении  $\Delta Z_T^0$ .

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).**  
 $\Delta Z_{298}^0$  вюстита обычно рассчитывается из  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$ . Поскольку последние определяются независимыми методами и, как правило, различными исследователями, то возможны произвольные комбинации этих величин, дающие отличающиеся значения изобарно-изотермического потенциала. Так, комбинирование приведенных выше крайних значений  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  дает  $\Delta Z_{298}^0 = -57,2$  и  $-60,0$ . Справочники приводят следующие значения  $\Delta Z_{298}^0$  вюстита:

- 58,4 (Rossini et al., 1952; Латимер, 1954; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Гаррелс, Крайст, 1968);
- 58,59 (Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971);
- 58,599 ± 0,210 (Robie, Waldbaum, 1968);
- 58,67 (Humphrey et al., 1952; Уикс, Блок, 1965);
- 58,758 ± 0,4 (Карпов и др., 1968).

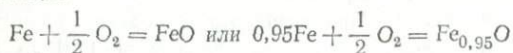
**Теплоемкость.** Известны четыре уравнения, описывающие температурную зависимость теплоемкости вюстита в виде степенного ряда:

1.  $C_p = 12,62 + 1,492 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,762 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (2%; 273—1173° K)  
(Бричке и др., 1949; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961).
2.  $C_p = 12,38 + 1,62 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,38 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (298—1200° K)  
(Крестовников и др, 1963; Kubaschewski, Evans, 1958).
3.  $C_p = 9,27 + 4,8 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (< 1250° K) (Зефиоров, 1965).
4.  $C_p = 11,66 + 2,00 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,67 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (0,3%; 298 — 1650° K)  
(Kelley, 1950; Уикс, Блок, 1965; Карпов и др., 1968; Наумов и др., 1971).

Последнее уравнение (для  $Fe_{0,95}O$ ), по-видимому, наиболее точно передает зависимость  $C_p$  от  $T$  в широком интервале температур и удобно для проведения экстраполяций при сопоставлении экспериментальных и расчетных данных.

### Экспериментальные равновесные данные

Непосредственные определения равновесия вюстит — железо согласно реакций



производились как путем измерения газового равновесия ( $P_{O_2}$ ;  $P_{CO}$ :  $P_{CO_2}$  и т. п.), так и методом измерения э. д. с. гальванических элементов. Экспериментальные данные в большинстве случаев получены при достаточно высоких температурах ( $> 900^\circ K$ ), когда вюстит представляет термодинамически устойчивую фазу.

Во многих геохимических работах, в частности в исследованиях Г. Эйгстера (1961), используются классические измерения равновесия вюстита с газовой смесью, выполненные Л. Даркеном и Р. Гарри

рис. 5. Зависимость  $\Delta Z_T^0$  вюстита от температуры.

спериментальные данные: 1 — (Кодзухиро, Мацусита, 1964); 2 — (Foster, Welch, 1956); 3 — (Richardson, Jeffes, 1948; Darken, Igg, 1945); 4 — (Charette, Flengas, 1968; Taylor, Schmalzried, 54); 5 — (Gilbert, 1966), 6 — (Еременко, Филиппов, 1967); 7 — allet et al., 1963), для трех форм вюстита. Расчетные данные: 8 — максимальное значение; 9 — (Уикс, Блок, 1965); 10 — минимальные значения (с этой прямой совпадают также табличные данные Robie, Waldbaum, 1968).

Иггу, 1945). Согласно этим данным, в интервале температур 1000—1600 К имеет место линейная зависимость:

$$\lg P_{O_2} = - \left( \frac{27\,215}{T} \right) + 6,57.$$

Из этих данных можно рассчитать и зависимость  $\Delta Z_T^0$  вюстита от температуры, которая также является линейной (рис. 5, прямая 3).

Близкие результаты, но для более широкого температурного интервала (298—1642° К), приводят Ф. Рихардсон и Дж. Джеффс (Richardson, Jeffes, 1948):

$$\lg P_{O_2} = - \left( \frac{27\,120}{T} \right) + 6,534; \quad \Delta Z_T^0 = - 124\,100 + 29,90 \cdot T.$$

П. Фостер и А. Уэлх (Foster, Welch, 1956) получили уравнение, практически совпадающее с предыдущим:

$$\Delta Z_T^0 = -124\,000 + 29,90 \cdot T.$$

Незначительно отличающуюся прямую (5 на рис. 5) приводит для узкого температурного интервала М. Джилберт (Gilbert, 1966).

Группой авторов (Vallet et al., 1963) измерено  $P_{O_2}$  в предполагаемом равновесии с тремя выделенными разновидностями вюстита. Полученные для каждой из разновидностей  $P_{O_2}$  (интервал 910—1164° К) значительно отличаются; существенно разнятся и величины  $\Delta Z_T^0$  (прямые 7<sup>a, b, c</sup> на рис. 5) от данных других исследователей. Видимо, в опытах равновесие было метастабильным или же твердые фазы не представляли чистых соединений постоянного состава.

В последние годы широкое распространение получили измерения э. д. с. гальванических элементов с твердыми электролитами, в которых протекают окислительно-восстановительные реакции при высоких температурах. Уже первые измерения (Taylor, Schmalzried, 1964) показали совпадение значений  $\Delta Z_T^0$  вюстита, полученных этим методом (интервал 1073—1473° К) с данными измерений газового равновесия (рис. 5). Несколько более низкие значения получены методом э. д. с. И. Н. Еременко, С. И. Филипповым (1967):

$$\Delta Z_T^0 = -123\,958 + 28,02 \cdot T \quad (1123—1423^\circ \text{ К}).$$

Значительные отличия (порядка 3—4 ккал) содержатся только в результатах Г. Кодзухиро, Ю. Мацусита (1964):

$$\Delta Z_T^0 = -57\,610 + 14,13 \cdot T.$$

Судя по данным, полученным этими исследователями для других окислительно-восстановительных реакций, не исключена систематическая ошибка, в результате которой найденные значения э. д. с. и  $\Delta Z$  сопоставимы в одной серии опытов, но не увязываются с данными других авторов.

И наконец, в 1968 г. опубликованы результаты определения  $\Delta Z_T^0$  вюстита методом э. д. с. в широком интервале температур (903—1540° К), отлично согласующиеся со значениями  $\Delta Z_T^0$ , найденными как методом э. д. с., так и путем измерения газового равновесия (Charette, Flengas, 1968).

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет согласованных термодинамических констант

Большинство высокотемпературных экспериментальных равновесных данных (рис. 5) оказывается в пределах поля, ограниченного значениями максимальной (прямая 8) и минимальной (прямая 10) величин  $\Delta Z_T^0$ , рассчитанных из низкотемпературных термохимических данных с использованием уравнений  $C_p = \varphi(T)$ . За пределами поля оказались только прямые 1, 6 и 7, представляющие недостаточно надежные определения.

Однако теоретически ограниченное поле слишком широко (2—3 ккал), целесообразно его сузить либо подобрав термодинамические константы, наиболее соответствующие экспериментальным равновеси-

ям, либо скорректировав некоторые из исходных констант. Из рис. 5 видно, что рекомендованные данные К. Е. Уикса, Ф. Е. Блока (прямая 9) при 900—1200° К близки к экспериментальным, но выше 1200° К начинают отклоняться. Наклон расчетной прямой также отличается от большинства экспериментальных прямых. Видимо, при высоких температурах уравнение теплоемкости оказывается недостаточно точным. Поэтому целесообразно в области высоких температур для расчета  $\Delta Z_T^0$  вюстита использовать не стандартные термодинамические константы, а экспериментальные определения. В области средних и низких температур можно проводить либо линейную экстраполяцию, либо нелинейную экстраполяцию с уравнением  $C_p = \varphi(T)$ . Ниже будут сопоставлены оба варианта.

Как уже отмечалось, наилучшим образом согласуется с независимыми экспериментальными и расчетными определениями  $\Delta Z_T^0$  уравнение Г. Харетта и С. Фленгаса (Charette, Flengas, 1968), имеющее в интервале 903—1540° К вид (для реакции  $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{FeO}$ ):

$$\Delta Z_T^0 = -62\,952 + 15,493 \cdot T (\pm 100 \text{ кал}).$$

Отсюда рассчитаны термодинамические константы FeO в интервале 900—1500° К (табл. 8).

Поскольку для геохимических построений удобнее пользоваться идеализированной формулой FeO, пересчитать полученные данные на  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$  нецелесообразно.

От температуры 900° К проведена нелинейная экстраполяция с использованием рекомендованного уравнения теплоемкости для  $\text{Fe}_{0,95}$ . Интегрирование этого уравнения в пределах 900—298° К дает  $(H_{900} - H_{298})_{(\text{Fe}_{0,95}\text{O})} = 7,590 \text{ ккал}$ . Допуская, что во всем температурном интервале  $C_p(\text{FeO}) = C_p(\text{Fe}_{0,95}\text{O}) + 0,05 C_p(\text{Fe})$ , получаем:

$$(H_{900} - H_{298})_{(\text{FeO})} = (H_{900} - H_{298})_{(\text{Fe}_{0,95}\text{O})} + 0,05 (H_{900} - H_{298})_{(\text{Fe})}.$$

Подставляем соответствующие значения интегралов:

$$(H_{900} - H_{298})_{(\text{FeO})} = 7590 + 0,05 \cdot 4680 = 7,824 \text{ ккал}.$$

Аналогичным образом находим приращение энтропии FeO в том же температурном интервале:

$$\begin{aligned} (S_{900}^0 - S_{298}^0)_{(\text{FeO})} &= (S_{900}^0 - S_{298}^0)_{(\text{Fe}_{0,95}\text{O})} + 0,05 (S_{900}^0 - S_{298}^0)_{(\text{Fe})} = \\ &= 13,78 + 0,05 \cdot 8,21 = 14,19 \text{ э. е.} \end{aligned}$$

В качестве исходной стандартной константы целесообразно принимать энтропию, а корректировать энтальпию образования. В расчетах принята величина:

$$S_{298}^0(\text{FeO}) = S_{298}^0(\text{Fe}_{0,95}\text{O}) + 0,05 S_{298}^0(\text{Fe}) = 13,74 + 0,05 \cdot 6,49 = 14,07 \text{ э. е.}$$

Используя полученные для вюстита данные и табличные значения  $S_{900}^0$  и  $(H_{900} - H_{298})$  элементов, находим согласованную величину энтальпии образования FeO:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta Z_{900}^0 - (H_{900} - H_{298})_{(\text{FeO})} + \Sigma (H_{900} - H_{298})_{(\text{э})} +$$

$$\begin{aligned}
 & + 900 [S_{298}^0(\text{FeO}) + (S_{900}^0 - S_{298}^0)_{(\text{FeO})} - \Sigma S_{900(\varepsilon)}^0] = \\
 & = -49,010 - 7,824 + 6,980 + 900 \cdot (14,07 + 14,19 - 43,36) \cdot 10^{-3} = \\
 & = -63,44 \text{ ккал/моль.}
 \end{aligned}$$

Стандартная свободная энергия образования FeO, рассчитанная из согласованных величин  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$ , равна:

$$\Delta Z_{298}^0 = -58,40 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность полученных значений  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$  вюстита, представленная в виде суммы погрешностей определения  $\Delta Z_{900}^0$  ( $\pm 100$  кал), уравнения теплоемкости ( $\pm 70$  кал) и  $S_{298}^0$  ( $\pm 30$  кал), составляет величину порядка  $\pm 200$  кал.

Полученные таким образом согласованные величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  использованы для вычисления термодинамических свойств FeO в интервале 298—900° К (табл. 8).

Согласованные константы весьма близки к рекомендованным табличным данным, полученным из калориметрических измерений.

Представляет интерес сравнение  $\Delta Z_{298}^0(\text{FeO})$ , рассчитанных путем линейной и нелинейной экстраполяций. Расчет непосредственно из линейного уравнения дает  $\Delta Z_{298}^0 = -58,34$  (расхождение всего 0,06 ккал), при других температурах расхождение не превышает 0,20 ккал.

## МАГНЕТИТ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### Физические свойства

$M = 231,54$  г/моль

Сингония кубическая. Для чистого Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Robie et al., 1967)  $\rho = 5,2003 \pm 0,0009$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 44,524 \pm 0,008$  см<sup>3</sup>/моль.

Полиморфные и фазовые превращения (Уикс, Блок, 1965; Robie, Waldbaum, 1968):

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 900^\circ \text{ К}; \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 0.$$

$$T_{s \rightarrow l} = 1870^\circ \text{ К}; \Delta H_{s \rightarrow l} = 33\,000 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{s \rightarrow l} = 17,6 \text{ э. е.}$$

### Термодинамические свойства

Энтальпия образования  $-\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). В сводке Э. В. Бричке и др. (1949) приводятся значения энтальпии образования магнетита от  $-265,2$  до  $-266,9$ ; рекомендуемая величина  $-266,5$ . В известных новых справочниках и монографиях рекомендуются следующие величины:

- $-267,0$  (Rossini et al., 1952; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Eugster, Wones, 1962; Гаррелс, Крайст, 1968);
- $-267,3$  (Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971);
- $-267,4 \pm 0,5$  (Barnes, Kullerud, 1961; Robie, Waldbaum, 1968; Карпов и др., 1968);

—267,8 (Coughlin, 1954, Уикс, Блок, 1965);

—267,9 (Латимер, 1954).

Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.). Известны следующие величины стандартной энтропии:

34,6 (Olsen, 1963);

34,93 (Westrum, Gronvold, 1969);

35,0 ± 0,6 (Rossini et al., 1952; Латимер, 1954; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Гаррелс, Крайст, 1968; Eugster, Wones, 1962; Уикс, Блок, 1965; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971);

36,2 (King, 1956; Крестовников и др., 1963);

36,03 ± 0,1 (Eugster, Wones, 1962; Карпов и др., 1968).

Последняя величина  $S_{298}^0$  принята нами в качестве стандартной согласованной константы.

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).**

Комбинирование крайних значений  $\Delta H_{298}^0$  (—265,2 и —267,9) и  $S_{298}^0$  (34,6 и 36,2) дает  $\Delta Z_{298}^0 = -240,5$  и —243,7. Рекомендуемые в справочниках величины находятся в этих пределах:

—242,3 (Coughlin, 1954);

—242,4 (Rossini et al., 1952; Латимер, 1954; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Гаррелс, Крайст, 1968);

—242,7 ± 0,7 (Barnes, Kullerud, 1961; Карпов и др., 1968; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971);

—243,094 ± 0,510 (Robie, Waldbaum, 1968);

—243,2 (Уикс, Блок, 1965).

**Теплоемкость.** Известно пять уравнений, описывающих температурную зависимость теплоемкости магнетита:

1.  $C_p = 41,17 + 18,82 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,795 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (2%; 273 — 1065° К) — (Брицке и др., 1949).

2.  $C_p = 12,38 + 1,62 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,38 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  ( $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 1200° К);  
 $C_p = 14,5$  ( $\beta$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; > 1200° К) — (Зефиоров, 1965; Керн, Вайсброт, 1966).

3.  $C_p = 39,92 + 18,86 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,01 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (298 — 1100° К) — (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961).

4.  $C_p = 43,40 + 16,80 \cdot 10^{-3} \cdot T - 12,88 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (~ 0,6%; 300 — 900° К) — (Журавлева, Попов, 1965).

5.  $C_p = 21,88 + 48,20 \cdot 10^{-3} \cdot T$  (0,5%;  $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 298—900° К);  
 $C_p = 48,00$  ( $\beta$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 900—1800° К) — (Крестовников и др., 1963; Уикс, Блок, 1965; Карпов и др., 1968; 1969; Наумов и др., 1971).

Последнее уравнение принято также и нами для проведения нелинейных экстраполяций.

### Экспериментальные равновесные данные

Известно, что при низких температурах вюстит метастабилен и должен распадаться по реакции твердофазового диспропорционирования на магнетит и металлическое железо:



Поэтому существует тройная точка (равновесие  $\text{Fe} + \text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) с фиксированной температурой, ниже которой магнетит находится в равновесии с железом, а выше — с вюститом. Целесообразно эти равновесия рассматривать отдельно.

**Равновесие магнетит  $\rightleftharpoons$  вюстит.** Реакция



неоднократно изучалась экспериментально различными методами. Наиболее широко известны определения отношения  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в равновесии

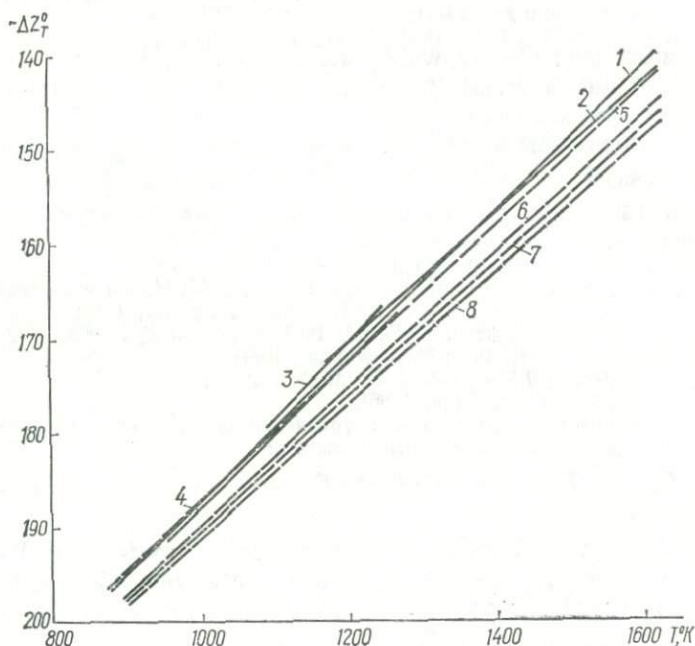


Рис. 6. Зависимость  $\Delta Z_T^0$  магнетита от температуры при  $T > 900^\circ \text{K}$ .

Рассчитано из экспериментальных данных по равновесию  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$ : 1 — (Darken, Gurry, 1945, Richardson, Jeffes, 1948; Gilbert, 1966); 2 — (Salmon, 1961); 3 — (Ernst, 1958); 4 — (Charette, Flengas, 1968). Расчетные данные: 5 — максимальные значения; 6 — (Уикс, Блок, 1965); 7 — (Robie, Waldbaum, 1968); 8 — минимальные значения.

с магнетитом. Из этих экспериментов рассчитывались равновесные парциальные давления кислорода или  $\Delta Z_T$ . Л. Даркен и Р. Гарри (Darken, Gurry, 1945) нашли следующую зависимость:

$$\lg P_{\text{O}_2} = -\frac{32\,730}{T} + 13,12 \quad (1323-1673^\circ \text{K}).$$

Ф. Рихардсон, Дж. Джеффс (Richardson, Jeffes, 1948) обработали эти данные, а также другие экспериментальные определения (Cirilli, 1946)

и предложили сходное уравнение для широкого температурного интервала:

$$\lg P_{O_2} = -\frac{32\,616}{T} + 13,068 \text{ или } \Delta Z_T = -149\,250 + 59,80 \cdot T$$

(298—1642° K).

Весьма близкие значения  $P_{O_2}$  для 1033—1173° K приводит М. Джилберт (Gilbert, 1966). Рассчитанные нами из предложенных величин  $\lg P_{O_2}$  или  $\Delta Z_T$  реакции и согласованных значений  $\Delta Z_T^0(FeO)$  (табл. 28) величины  $\Delta Z_T^0(Fe_3O_4)$  в интервале 900—1600° K практически не отличаются и ложатся на одну прямую (рис. 6, прямая 1). Полученные зависимости широко используются в металлургической и геохимической литературе (Эйгстер, 1961; Eugster, Wones, 1962). Несколько отличающиеся значения равновесного  $P_{O_2}$  приводятся в работах У. Эрнста (Ernst, 1957, 1958) (рис. 6, прямая 3). Впоследствии удалось непосредственно измерить парциальное давление кислорода. О. Сэлмон (Salmon, 1961) провел измерения манометрическим методом и определил  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$  равновесия  $Fe_3O_4$  и  $FeO$  в фазе вюстита, откуда:

$$\Delta Z_T = 127\,000 + 43,2 \cdot T \text{ (1173—1723° K)}.$$

Полученные данные несколько отличаются и прямая  $\Delta Z_T^0 = \varphi(T)$  имеет иной наклон (рис. 6, прямая 2). Д. М. Чижиков и др. (1969) определили  $P_{O_2}$  масс-спектрометрическим методом и предложили уравнение

$$\Delta Z_T = -157\,414 + 66,64 \cdot T \text{ (1490—1600° K)}.$$

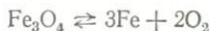
Соответствующая уравнению прямая проходит несколько выше (на величину порядка 1 ккал) прямой 1 (рис. 6) и почти параллельно ей. Равновесие вюстита с магнетитом изучалось также методом э. д. с. Г. Харретт и С. Фленгас (Charette, Flengas, 1968) измерили  $\Delta Z_T$  данной реакции в интервале 949—1272° K с высокой точностью ( $\pm 85$  ккал) (рис. 6, прямая 4). Весьма близкие результаты, но при более высоких температурах получили тем же методом И. В. Гордеев и др. (1966):

$$\lg P_{O_2} = \frac{33\,400}{T} + 13,45 \text{ (1173—1473° K)}.$$

И наконец, практически совпадающие данные приводят П. Валет и др. (Vallet et al., 1964):

$$\Delta Z_T = -153\,240 + 62,174 \cdot T \text{ (890—1673° K)}.$$

**Равновесие магнетит  $\rightleftharpoons$  железо.** Экспериментальные данные по равновесию реакции:



были обобщены Ф. Рихардсоном и Дж. Джеффсом (Richardson, Jeffes, 1948):

$$\lg P_{O_2} = -\frac{29\,260}{T} + 8,98 \text{ и } \Delta Z_T = -133\,900 + 41,1 \cdot T \text{ (298—833° K)}$$

и неоднократно использовались в геохимических работах (Эйгстер, 1961; Barnes, Kullerud, 1961; Eugster, Wones, 1962). Практически совпадающие значения  $\lg P_{O_2}$  при 673—823° K приводит М. Джилберт (Gilbert, 1966) (рис. 7, прямая 3). Измерения методом э. д. с.,

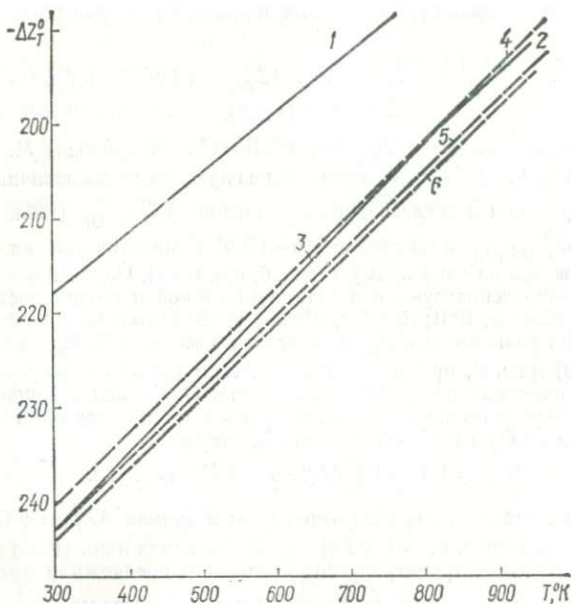


Рис. 7. Зависимость  $\Delta Z_T^0$  магнетита от температуры при  $T < 900^\circ \text{K}$ .

Экспериментальные данные по равновесию  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeO}$ : 1 — (Кодзухиро, Мацусита, 1964); 2 — (Barbi, 1964); 3 — (Richardson, Jeffes, 1948; Norton, 1955; Эйгстер, 1961). Расчетные данные: 4 — максимальные значения; 5 — (Уикс, Блок, 1965; Robie, Waldbaum, 1968), расхождение до 0,4 ккал; 6 — минимальные значения.

выполненные Г. Барби (Barbi, 1964) при  $773\text{—}1273^\circ \text{K}$ , дали близкие величины  $\lg P_{\text{O}_2}$  или  $\Delta Z_T$ , но несколько отличающийся наклон прямой (рис. 7, прямая 2). Резко отличающиеся данные были получены тем же методом Г. Кодзухиро, Ю. Мацусита (1964) (рис. 7, прямая 1):

$$\Delta Z_T = -236\,000 + 63,33 \cdot T.$$

Причины расхождений рассмотрены при анализе равновесий вюстита.

#### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет согласованных термодинамических констант

При высоких температурах обнаруживается существенное расхождение рассчитанных из табличных констант  $\Delta Z_T^0 (\text{Fe}_3\text{O}_4)$  и экспериментальных значений. Рекомендованные в справочниках (Уикс, Блок, 1965; Robie, Waldbaum, 1968) величины  $\Delta Z_T^0$  магнетита отличаются от полученных различными методами экспериментальных величин на 2—

7 ккал, причем табличные данные явно занижены. Вычисленные из экспериментальных равновесных данных значения  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ , как правило, превышают даже максимально возможные расчетные  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ , полученные произвольным сочетанием крайних величин  $\Delta H_{293}^0$  и  $S_{298}^0$  магнетита (рис. 6).

При низких температурах экспериментальных данных меньше, однако и здесь рекомендованные в указанных справочниках  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  отличаются на величину до 3 ккал

от  $\Delta Z_T^0$ , рассчитанных из экспериментальных определений. Характер отклонений тот же, что и при высоких температурах.

Представляет интерес сравнение температур тройной точки (равновесие магнетит + вюстит + железо) по экспериментальным и расчетным данным. Х. Барнс и Г. Каллеруд (Barnes, Kullerud, 1961), ссылаясь на обзор исследований, выполненных ранее, принимают  $T = 560^\circ \text{C}$  ( $833^\circ \text{K}$ ). На диаграмме И. Тегуо и И. Юкиоши (Teguo, Yukiyoishi, 1962) тройная точка помещена при  $T \approx 620^\circ \text{C}$  ( $893^\circ \text{K}$ ); П. Валет и П. Раках (Vallet, Raccah, 1965) приводят  $T = 611^\circ \text{C}$  ( $884^\circ \text{K}$ ). Нами рассчитаны температуры тройной точки из экспериментальных равновесных данных и из стандартных табличных констант (рис. 8). Из сопоставления видно, что расчеты на основе рекомендованных в справочниках констант дают завышенные температуры (до  $200^\circ$ ) в сравнении с экспериментальными определениями, выполненными различными методами. Поэтому необходимо уточнить термодинамические величины  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  во всем температурном интервале.

Для уточнения термодинамических величин устойчивых соединений нежелательно использовать данные, полученные при изучении метастабильных равновесий. Поэтому в области низких температур расчеты проведены на основе экспериментальных данных о равновесии магнетита с железом, а в области высоких температур — о равновесии магнетита с вюститом.

В интервале температур  $900\text{--}1500^\circ \text{K}$  использовано уравнение

$$\Delta Z_T = -74\,538 + 29,373 \cdot T (\pm 85 \text{ кал}),$$

предложенное Г. Харетт и С. Фленгас для реакции

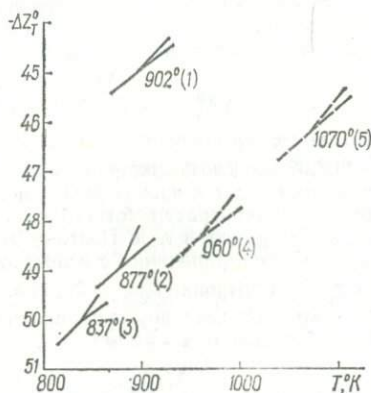
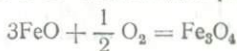


Рис. 8. Графическое определение температуры тройной точки в системе Fe — O (равновесие металлическое железо + вюстит + магнетит) из  $\Delta Z_T$  реакций в расчете на 1 г-атом кислорода.

Рассчитано из экспериментальных данных: 1 — (Кодзухиро, Мацусита, 1964); 2 — (Richardson, Jeffes, 1948); 3 — (Barbi, 1964; Charette, Flengas, 1968). Рассчитано из табличных данных: 4 — (Robie, Waldbaum, 1968); 5 — (Уикс, Блок, 1965).

(интервал 949—1272° К). Эти данные при более высоких температурах совпадают с результатами других исследователей (рис. 6), что позволяет уверенно проводить линейную экстраполяцию. Комбинирование данного уравнения с принятым в том же температурном интервале уравнением  $\Delta Z_T^0$  образования  $\text{FeO}$  дает для реакции  $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$ :

$$\Delta Z_T^0 = -263\,394 + 75,852 \cdot T.$$

Отсюда нами рассчитаны термодинамические константы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в интервале 900—1500° К (табл. 8).

Для более низких температур использовано уравнение (Barbi, 1964), отлично согласующееся в области тройной точки с приведенными выше уравнениями (рис. 8) для реакции

$$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$\Delta Z_T^0 = -269,55 + 83,16 \cdot T \quad (773 - 1273^\circ \text{ К}).$$

По этому уравнению рассчитана  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  при 800° К, равная —203,02 ккал/моль. Экстраполяция уравнения Г. Барби к стандартным условиям ведет к значительным погрешностям в связи с большим интервалом температур (от 773 до 298° К), неточностью в определении наклона прямой и т. п. Поэтому от 800° к 298° К нами выполнена нелинейная экстраполяция с использованием принятого уравнения  $C_p = \varphi(T)$  и энтропии  $S_{298}^0 = 36,03$  э. е. В результате обычных вычислений, которые здесь опущены, получена согласованная величина энтальпии образования магнетита:

$$\Delta H_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -265,86 \text{ ккал/моль}.$$

Стандартная свободная энергия образования магнетита, рассчитанная из согласованных величин  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$ , равна:

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -241,59 \text{ ккал/моль}.$$

Погрешность полученных значений составляет величину порядка  $\pm 200$  кал. Приведенные выше согласованные стандартные константы использованы для вычисления термодинамических свойств  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в интервале 298—800° К.

Экстраполяция же к 298° К по линейным уравнениям дает следующие величины  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  (ккал/моль): —240,81 (Charette, Flengas, 1968); —244,76 (Barbi, 1964). Расхождения данных Г. Барби довольно существенные и найти их причину затруднительно. Однако отсюда следует, что принятые методы сочетания линейных интерполяций с нелинейными экстраполяциями ведут к наиболее точным результатам.

## ГЕМАТИТ $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### Физические свойства

$M = 159,69$  г/моль

**Сингония тригональная.** Гематит и магнетит ниже 800° С дают очень узкие поля твердых растворов — менее 0,01 ат. % (Darken, Gurry, 1945, 1946). При 1075° С гематит может содержать не более 0,5%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а при 1452° С — 1% (Greig et al., 1935). М. П. Морозовой, В. Н. Пономаревой (1964) экспериментально установлено наличие не-

прерывного ряда твердых растворов при  $960^\circ\text{C}$ , однако допускается метастабильное равновесие. Для чистого  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Robie et al., 1967)  $\rho = 5,2749 \pm 0,0021 \text{ г/см}^3$ ;  $V = 30,274 \pm 0,012 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

**Полиморфные и фазовые превращения.** Полиморфные превращения при нагревании при атмосферном давлении (Уикс, Блок, 1965):

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 950^\circ\text{K}; \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} \approx 160 \text{ ккал/моль}; \Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = 0,17 \text{ э. е.}$$

$$T_{\beta \rightarrow \gamma} = 1050^\circ\text{K}; \Delta H_{\beta \rightarrow \gamma} = 0.$$

Температура разложения (диссоциация на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{O}_2$ ) равна  $1730^\circ\text{K}$ . Температура плавления (при повышенном  $P_{\text{O}_2}$ )  $T_{s \rightarrow l} \approx 2000^\circ\text{K}$ .

Метастабильные в стандартных условиях модификации:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (кубический) — маггемит,  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (моноклинный).

### Термодинамические свойства

**Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль).** В основных современных сводках приведены следующие значения  $\Delta H_{298}^0(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ :

—196,3 (Kubaschewski et al., 1956; Крестовников и др., 1963);

—196,5  $\pm$  1,0 (Rossini et al., 1952; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961);

—196,8  $\pm$  1,1 (Barnes, Kullerud, 1961; Уикс, Блок, 1965; Карпов и др., 1968);

—197,0 (Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971);

—197,3  $\pm$  0,3 (Robie, Waldbaum, 1968; Helgeson, 1969).

**Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.).** В большинстве справочников даны две величины энтропии гематита:

21,5  $\pm$  0,5 (Rossini et al., 1952; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Eugster, Wones, 1962; Уикс, Блок, 1965);

20,89  $\pm$  0,05 (Gronvold, Westrum, 1959; Карпов и др., 1968; Robie, Waldbaum, 1968; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971).

Вторая величина принята нами в качестве стандартной согласованной константы.

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).**

Комбинирование крайних значений  $\Delta H_{298}^0$  (—196,3 и —197,3) и  $S_{298}^0$  (21,5 и 20,89) дает  $\Delta Z_{298}^0 = -176,7$  и —177,9. В справочниках рекомендуются следующие величины:

—177,1 (Rossini et al., 1952; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961);

—177,2  $\pm$  1,2 (Barnes, Kullerud, 1961; Карпов и др., 1968);

—177,4 (Wagman et al., 1968);

—177,44 (Наумов и др., 1971);

—177,728  $\pm$  0,310 (Robie, Waldbaum, 1968).

**Теплоемкость.** Известны следующие уравнения  $C_p = f(T)$ :

- $C_p = 23,36 + 17,24 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,08 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (298 — 1100° K)  
(Николаев, Доливо-Добровольский, 1961).

- $C_p = 23,49 + 18,6 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,55 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;  
298—950° K; 0,1%)

- $C_p = 36,0$  ( $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; 950—1050° K);

$$C_p = 31,70 + 1,76 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3; 1050\text{—}1750^\circ \text{K})$$

(Kelley, 1949, 1960; Уикс, Блок, 1965; Карпов и др., 1968; Helgeson, 1968; Наумов и др., 1971).

Вторая серия уравнений более точная и использована нами для экстраполяции.

### Экспериментальные равновесные данные

Большинство экспериментальных данных относится к равновесию гематита с магнетитом:



Поэтому на графике (рис. 9) приведены температурные зависимости  $\Delta Z_T$  этой реакции, а не  $\Delta Z_T^0$  образования гематита из элементов. При таком сопоставлении непосредственно используются предлагаемые различными авторами уравнения.

Равновесное парциальное давление кислорода впервые было определено спектрометрическим методом (Norton, 1955) (прямая 1):

$$\lg P_{\text{O}_2} = -\frac{24\,912}{T} + 14\,400 \quad \text{или} \quad \Delta Z_T = -114\,000 + 65,9 \cdot T.$$

Эти уравнения, экстраполированные в широком температурном интервале (298—1730), неоднократно приводились в геохимических работах (Эйгстер, 1961; Barnes, Kullerud, 1961; Ernst, 1960; Verhoogen, 1962).

Несколько отличающиеся данные (прямая 2) получены Дж. Смайленс (Smiltens, 1957) при 1100—1400° С путем измерения давления паров (экспериментальная погрешность в определении  $\Delta Z_T \pm 0,6$  ккал). С этими величинами практически совпадают  $\Delta Z_T$ , вычисленные из уравнения, рекомендуемого О. Кубашевским и Е. Эванс (Kubaschewski, Ewans, 1958) и Р. Мюллером (Mueller, 1961):

$$\lg P_{\text{O}_2} = -\frac{119\,240 + 67,62 \cdot T}{2,303RT}.$$

О. Салмон (Salmon, 1961) измерил  $P_{\text{O}_2}$  статическим методом (манометрами) и определил  $\Delta Z_T = \varphi(T)$  для некоторых метастабильных равновесий с участием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В частности, для перехода магнетит  $\rightleftharpoons$  гематит из  $\Delta H_T$  и  $\Delta S_T^0$  найдено:

$$\Delta Z_T = -78\,000 + 47,0 \cdot T \quad (900\text{—}1450^\circ \text{C}).$$

Погрешности измерений были весьма значительными и только для  $\Delta H_T^0$  составляли  $\pm 4200$  кал. Расхождение с данными других исследователей также очень велико (прямая 3). Г. Холланд (Holland, 1965) для более низких температур использовал уравнение

$$\Delta Z_T = -114\,700 + 67,8 \cdot T \quad (300\text{—}1200^\circ \text{K}),$$

отличающееся от уравнения Ф. Нортон главным образом угловым коэффициентом (прямая 5).

Для равновесия гематит  $\rightleftharpoons$  магнетит известны также определения  $\Delta Z_T$  методом э. д. с. Впервые такие исследования выполнены Блюмен-

талем (Blumental, 1961), получившим зависимость

$$\Delta Z_T = -93\,210 + 63,28 \cdot T \quad (906-1123^\circ \text{C}),$$

очень близкую к данным Ф. Нортон (прямая 4). В. Ф. Комаров и др. (1967) этим же методом уточнили  $\Delta Z^0$  образования гематита из магнетита и  $\text{O}_2$ :

$$\Delta Z_T = -110\,160 + 62,4 \cdot T \quad (900-1400^\circ \text{C}),$$

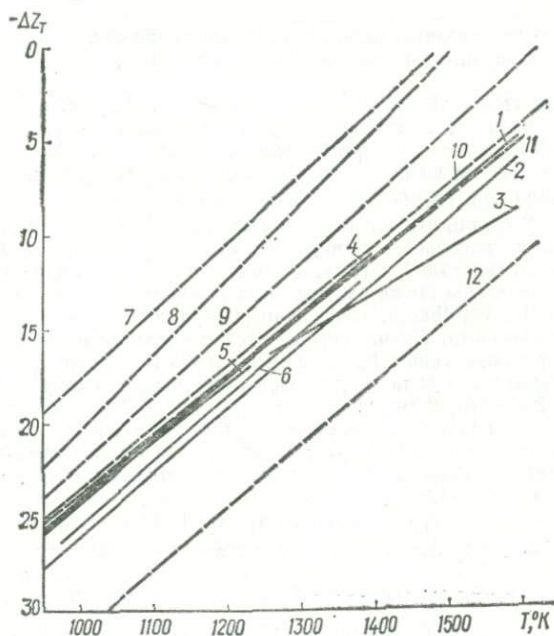


Рис. 9. Зависимость  $\Delta Z_T$  равновесия гематит  $\rightleftharpoons$  магнетит от температуры в расчете на 1 г-атом кислорода.

Рассчитано из экспериментальных данных: 1 — (Norton, 1955); 2 — (Smiltens, 1957; Mueller, 1961; Kubaschewski, Ewans, 1958); 3 — (Salmon, 1961); 4 — (Blumental, 1961); 5 — (Holland, 1965); 6 — Charette, Flengas, 1968). Расчетные данные: 7 — максимальные значения — комбинация крайних величин  $\Delta Z_T^0$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 8 — максимальные значения — комбинация максимальных  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  и табличных  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  (Robie, Waldbaum, 1968); 9 — расчет из табличных  $\Delta Z_T^0$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Robie, Waldbaum, 1968); 10 — минимальные значения (комбинация минимальных  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  и табличных  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)$  (Robie, Waldbaum, 1968); 11 — расчет из табличных  $\Delta Z_T^0$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Уикс, Блок, 1965); 12 — минимальные значения — комбинация крайних величин  $\Delta Z_T^0$  для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

также получив данные, близкие к прямым 1 и 4. Весьма точные измерения ( $\pm 120$  кал) в более широком температурном интервале (967—1373° К) произвели Дж. Харетт и С. Фленгас (Charette, Flengas, 1968), получившие зависимость (прямая 6), близкую к другим по угловому коэффициенту и занимающую промежуточное положение по величине  $\Delta H_T$ .

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет согласованных термодинамических констант

Г. Холланд (Holland, 1965), рассматривая устойчивость соединений железа, подчеркивал, что существуют значительные различия (до 9 ккал) между высокотемпературными экспериментальными определениями и расчетами из низкотемпературных теплосодержаний и энтропий  $\Delta Z_T$  (или  $f_{O_2}$ ) равновесия магнетита с гематитом.

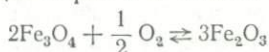
Из рис. 9 видно, что эти различия могут быть большими, если использовать произвольные комбинации исходных табличных констант  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  (прямые 7 и 12) или даже одного  $Fe_2O_3$  (прямые 8 и 10). Весьма значительны также расхождения рекомендованных в последней сводке (Robie, Waldbaum, 1968) данных (прямая 9) с экспериментальными равновесиями. Лучше согласуются с экспериментом расчеты из констант, рекомендуемых К. Е. Уиксом и Ф. Е. Блоком (1965), но в низкотемпературной области расхождения становятся ощутимыми, достигая 1—2 ккал (прямая 11).

Установить причины столь существенных расхождений практически невозможно, однако, очевидно, следует уточнить используемые в геохимии константы  $Fe_2O_3$ , согласовав их с большинством экспериментальных равновесных данных.

В высокотемпературной области (1000—1500° К) для вычисления согласованных  $\Delta Z_T^0$  гематита использовано уравнение

$$\Delta Z_T = -59\,047 + 33,861 \cdot T \quad (\pm 120 \text{ кал}),$$

которое предложили Дж. Харетт и С. Фленгас для реакции



в интервале 967—1373° К. Из рис. 9 видно, что линейная экстраполяция этого уравнения до 1500° К не ведет к расхождениям с другими экспериментальными данными. Комбинирование данного уравнения с принятым в том же температурном интервале уравнением  $\Delta Z_T^0$  образования  $Fe_3O_4$  дает искомого уравнение для вычисления  $\Delta Z_T^0 (Fe_2O_3)$  (для реакции  $2Fe + \frac{3}{2} O_2 = Fe_2O_3$ ):

$$\Delta Z_T^0 = -195\,278 + 61,855 \cdot T.$$

Отсюда нами рассчитаны термодинамические константы  $Fe_2O_3$  в интервале 1000—1500° К (табл. 8). От 1000° к 298° К выполнена нелинейная экстраполяция ( $\Delta Z_{1000}^0 = -133,42$  ккал/моль) с использованием принятых уравнений  $C_p = f(T)$  и стандартной энтропии  $S_{298}^0 =$

= 20,89 э. е. В результате получена согласованная величина энтальпии образования гематита:

$$\Delta H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -196,31 \text{ ккал/моль.}$$

Стандартная свободная энергия образования гематита, рассчитанная из согласованных величин  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$ , равна:

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -176,77 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность полученных значений составляет величину порядка  $\pm 200$  кал.

Приведенные выше согласованные стандартные константы использованы для вычисления термодинамических свойств  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в интервале 298—1000° К (табл. 8).

Заметим, что экстраполяция от 1000 к 298° К по линейному уравнению дает  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -176,85$  ккал/моль. Расхождение крайне незначительно.

## ГЕТИТ $\alpha\text{-FeOON}$

### Физические свойства

$$M = 88,85 \text{ г/моль}$$

**Сингония ромбическая.** Кроме  $\alpha\text{-FeOON}$  синтезированы ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ )- $\text{FeOON}$ . Последние разновидности, по-видимому, метастабильны и при кипячении переходят в гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с образованием в качестве промежуточной фазы  $\alpha\text{-FeOON}$  (Butler, Json, 1965).  $\gamma\text{-FeOON}$  под названием лепидокрокита известен в природе. Все остальные минеральные виды (лимонит, турьит, гидрогетит) представляют собой гетит с переменным количеством адсорбционной воды, смеси гетита, аморфных гидроокисей железа, иногда гематита. Для чистого кристаллического гетита приняты следующие значения  $\rho$  и  $V$ :  $\rho = 4,269 \pm 0,008$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 20,82 \pm 0,04$  см<sup>3</sup>/моль.

**Полиморфные превращения** не установлены. При температурах 100—300° С (в зависимости от степени кристалличности и условий образования) разлагается с образованием  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### Термодинамические свойства

В большинстве справочников термодинамические константы гетита не приводятся. Некоторые новые сводки содержат значения  $\Delta H_{298}^0$   $\alpha\text{-FeOON}$ , полученные из экспериментальных равновесных данных (Schmalz, 1959); в последние годы термохимически (из теплот растворения) определено  $\Delta H$  дегидратации гетита.

**Энтальпия образования**  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). В справочниках приводятся следующие значения  $\Delta H_{298}^0$  ( $\alpha\text{-FeOON}$ ) (из окислов):

—0,9 (Schmalz, 1959; Карпов и др., 1968);

—0,94 (Barany, 1965; Wagman et al., 1968; Robie, Waldbaum, 1968; Наумов и др., 1971).

Соответствующие величины стандартной энтальпии образования гетита из элементов в зависимости от использованных авторами констант слагающих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_1$ ) колеблются от —132,0 до —133,75.

Известны и другие определения  $\Delta H_{298}^0$ , не вошедшие в большинство справочников:

—2,0 (Wefers, 1966), рассчитано из экспериментальных данных по равновесию гетита с гематитом;

—0,6 (Fegier, 1964), термохимическое определение теплот растворения при 71° С.

Дальнейшие исследования А. Ферье (Fegier, 1965, 1968) показали, что при термохимическом изучении дегидратации гетита нельзя получить однозначных и сопоставимых результатов без учета степени дисперсности твердых фаз. Из теплот растворения им установлено, что для реакции с выделением жидкой воды (на 2 моля  $\alpha$ -FeOOH):

$$\Delta H_{344} = 3,06 + 0,00018 \Sigma_2 - 0,00028 \Sigma_1 \text{ (ккал/моль)},$$

где 3,06 ккал/моль — энтальпия дегидратации макрокристаллов;  $\Sigma_1$  — удельная поверхностная энтальпия гетита ( $\Delta H = 0,28$  ккал/м<sup>2</sup> для  $2\alpha$ -FeOOH);  $\Sigma_2$  — удельная поверхностная энтальпия гематита ( $\Delta H = 0,18$  ккал/м<sup>2</sup> для  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Допуская, что в интервале 344—298° К энтальпия дегидратации макрокристаллов остается постоянной, получаем в расчете на 1 моль (ккал/моль)  $\Delta H_{298}^0$  ( $\alpha$ -FeOOH) = —1,53 (из окислов); —133,85 (из элементов). Эти величины приняты в качестве стандартных согласованных констант.

**Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.).** Известны следующие ориентировочные определения из экспериментальных данных по наклону равновесной прямой гетит — гематит:

18,1 ± 0,5 (Schmalz, 1959; Карпов и др., 1968);

18,9 (Епатко, Мельник, 1965), новый пересчет данных (Schmalz, 1959);

15,45 (Adamcik, 1963), приближенная оценка;

16,1 (Наумов и др., 1971).

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).**

Комбинирование крайних значений  $\Delta H_{298}^0$  (—132,9 и —134,3) и  $S_{298}^0$  (15,45 и 18,9) дает  $\Delta Z_{298}^0$ , равное —116,3 и —118,7. В справочниках приводятся значения —117,0 (Карпов и др., 1968) и —117,2 (Наумов и др., 1971). Дж. О'Коннор (O'Connor, 1968) приводит величину —116,6. Р. А. Бернер (Berger, 1969) на основании изучения дифференциальной растворимости гематита и тонкодисперсного гетита дает величину +0,33 ± 0,08 (из окислов), которая отвечает —116,40 (из элементов). В этой же работе приводится ранее рассчитанная теоретическая величина +0,15 (из окислов) или —116,58 (из элементов). Величины  $\Delta Z_{298}^0$   $\alpha$ -FeOOH довольно близки, однако следует иметь в виду, что для реакций с участием жидкой воды даже небольшое изменение  $\Delta Z$  заметно смещает температуру равновесия. Поэтому необходимо дальнейшее уточнение и согласование термодинамических величин гетита.

Для лепидокрокита  $\gamma$ -FeOOH экспериментально получено уравнение (Doyle, 1968)

$$Eh = 0,965 - 0,177pH - 0,059 \lg a_{Fe^{2+}},$$

при изучении реакции



откуда, используя согласованные величины  $\Delta Z_{298}^0(H_2O)$  и  $Fe^{2+}$ , рассчи-

тываем  $\Delta Z_{298}^0(\gamma\text{-FeOOH}) = -112,67$  (из элементов). По-видимому, лепидокрокит метастабилен по отношению к гетиту.

**Теплоемкость.** Уравнение  $C_p = \varphi(T)$  неизвестно. Р. Шмальц (Schmalz, 1959) предлагает приближенную величину  $C_p^0 \approx 18,7$ , вычисленную из правила аддитивности. Приблизительно рассчитанные значения приводит также Ф. Фиш (Fish, 1966) — 16,2 и 18,2 и Г. Б. Наумов и др. (1971) — 16,5.

### Экспериментальные равновесные данные

Количество работ, в которых исследовались переходы гетита или гидроокислов железа в гематит, весьма велико и полученные результаты довольно разнообразны. Уже при комнатных температурах наряду с гетитом нередко образуется гематит, особенно в кислой и нейтральной средах (Schellman, 1959; Feitknecht, Michaelis, 1962; Atkinson et al., 1968). По-видимому, обе эти фазы характеризуются близкими термодинамическими свойствами и величина  $\Delta Z_T$  реакции дегидратации  $\alpha\text{-FeOOH}$  при низких температурах невелика. Эта реакция во многих случаях управляется влиянием посторонних ионов-катализаторов, избыточной поверхностной энергией тонкодисперсных фаз и другими факторами, роль которых трудно учесть количественно. Р. А. Бернер (Berner, 1969) показал, что тонкодисперсный лимонитовый гетит термодинамически неустойчив относительно кристаллического гематита и воды. Однако, очевидно, что тонкодисперсный гетит неустойчив также и относительно кристаллического гетита, а оценить стабильность кристаллических  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-FeOOH}$  из приведенных в указанной работе данных не представляется возможным.

Поэтому значительно больший интерес представляют эксперименты в гидротермальных условиях, при повышенных температурах, а иногда и давлениях, когда образуются менее дисперсные фазы и равновесие устанавливается быстрее. Основные опытные данные сведены в табл. 6. Результаты экспериментов при высоких давлениях показаны также на  $P-T$ -диаграмме (рис. 10).

Из анализа этих данных следует, что если исключить эксперименты, в которых равновесие не достигалось вследствие малой скорости реакций, то температурный интервал составит 60—130°С при давлениях, равных давлению насыщенного пара над раствором. Однако во многих опытах ниже 100°С (Dasgupta, Mackay, 1959; Schellman, 1959; Feitknecht, Michaelis, 1962; Wefers, 1966) гематит появлялся в виде

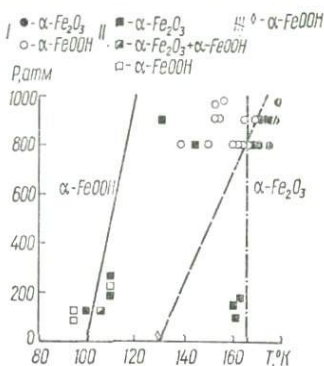


Рис. 10. Диаграмма полей устойчивости гетита и гематита:

I — данные Р. Шмальца (Schmalz, 1959), фазовая граница показана пунктиром; II — наши данные, сплошная линия — фазовая граница, рассчитанная из принятых термодинамических констант; III — данные Е Позняка и Х. Мервина (Posnjak, Merwin, 1922), штрихпунктирная линия — фазовая граница в 0,1-мол. NaOH по Ф. Смитту и Д. Кидду (Smith, Kidd, 1949).

мелких частичек, не увеличивающихся при длительном старении и нередко оброставших иголками гетита. В опытах выше 100° С нередко определялось не равновесие, а переход уже сформировавшегося  $\alpha$ -FeOOH в  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Schmalz, 1959; Robins, 1967), когда неизбежно завь-

Т а б л и ц а 6

Экспериментальные данные о равновесии гетит  $\rightleftharpoons$  гематит

<i>T</i> °, С	<i>P</i> , атм	Краткая характеристика опыта	Литература
130	Н. п. *	Синтез $\alpha$ -FeOOH в системе Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — SO <sub>3</sub> — H <sub>2</sub> O ниже 130° С	Posnjak, Merwin, 1922
100	»	Разложение $\alpha$ -FeOOH в $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при кипячении в 0,1-н. HCl	Tunnell, Posnjak, 1931
125 ± 15	»	Разложение $\alpha$ -FeOOH в чистой воде (экстраполяция)	Smith, Kidd, 1949
90	»	Гидролиз, переход $\beta$ -FeOOH в $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dasgupta, Mackay, 1959
60	»	Образование смеси $\alpha$ -FeOOH и $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в растворе	Schellman, 1959
165—175	800—900	Равновесие $\alpha$ -FeOOH $\rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Schmalz, 1959
60	Н. п.	Рост кристаллов $\alpha$ -FeOOH и одновременно $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Feitknecht, Michaelis, 1962
120	»	Разложение Fe(OH) <sub>3</sub> в $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lezuchowska, 1963
95	95	Образование $\alpha$ -FeOOH при окислении сидерита	Епатко, Мельник, 1965
100	Н. п.	Переход ( $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ )-FeOOH через $\alpha$ -FeOOH и $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Butler, Ison, 1965
70	»	Равновесие $\alpha$ -FeOOH $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при 45—95° С, pH 5—14	Wefers, 1966
100	»	Устойчивое независимое существование $\alpha$ -FeOOH и $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Schwertmann, Fischer, 1966
~130—200	»	Переход $\alpha$ -FeOOH в $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с кинетическими задержками	Robins, 1967
100	»	Образование $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> при быстром нагревании осадка	Atkinson et al., 1968
95—105	1—260	Образование $\alpha$ -FeOOH и $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; переход $\alpha$ -FeOOH в $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Наши данные

\* Н. п.— давление насыщенного пара при данной температуре.

шение температур в связи с затратой энергии активации на разрушение кристаллической решетки гетита. Поэтому можно принять температуру 100° С в качестве равновесной для полнокристаллических  $\alpha$ -FeOOH и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при  $P_{(H_2O)} = 1$  атм; отклонения составляют величину порядка  $\pm 20^\circ$  С. Более точное определение температуры равновесия вряд ли вообще возможно.

## Сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет согласованных термодинамических констант

Как уже указывалось, табличные константы гетита были рассчитаны Р. Шмальцом (Schmalz, 1959) из собственных экспериментальных данных и ранних опытов Е. Позняка и Х. Мервина (Pospjāk, Merwin, 1922), которые на основании синтеза гетита предположили, что дегидратация происходит при 130° С и давлении насыщенного пара. Из обзора экспериментальных исследований следует, что равновесие гетит  $\rightleftharpoons$  гематит, видимо, имеет место при более низких температурах и угол наклона равновесной прямой остается весьма неопределенным.

Поэтому целесообразно рассчитать новые константы для кристаллического  $\alpha$ -FeOOH, используя термодинамическое определение  $\Delta H$  реакции дегидратации (Ferrier, 1965) и температуру равновесия с гематитом 100° С. Для реакции  $2\alpha\text{-FeOOH} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_1$  при температуре равновесия (373° К)  $\Delta Z_{373} = 0$ .

Для узкого температурного интервала ( $\Delta T < 100^\circ \text{K}$ ) можно допустить, что изменения энтальпии ( $\Delta H_T$ ) и энтропии ( $\Delta S_T$ ) не зависят от температуры:

$$\Delta H_{373} = \Delta H_{298} = + 3,06 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S_{373} = \Delta S_{298};$$

$$\Delta Z_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = + 3060 - 373\Delta S_{298} = 0,$$

откуда  $\Delta S_{298} = + 8,20$  э. е. Поскольку  $\Delta S_{298} = S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_1) + S_{298}^0(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3) - 2S_{298}^0(\alpha\text{-FeOOH})$ , то после подстановки принятых значений стандартных энтропий гематита и жидкой воды получаем

$$S_{298}^0(\alpha\text{-FeOOH}) = 14,7 \text{ э. е.}$$

Полученное значение несколько ниже принятых ранее и находится в пределах  $15,4 \pm 3,1$  э. е., предполагаемых Ф. Фишем (Fish, 1966) на основе критического анализа термодинамических и экспериментальных данных. Если воспользоваться принципом аддитивности и допустить, что «парциальная» энтропия воды ( $S'(\text{H}_2\text{O})$ ) в кристаллической решетке гетита равна энтропии льда ( $\sim 9,4$  э. е.), то  $S_{298}^0(\alpha\text{-FeOOH}) = 15,2$  э. е.; при другом варианте ( $S'(\text{H}_2\text{O}) = S'(\text{H}_2\text{O})$  в брусите  $\sim 8,6$ )  $S_{298}^0(\alpha\text{-FeOOH}) = 14,8$  э. е. Все эти величины вполне сопоставимы.

Из найденных  $S_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  гетита и табличных значений для других веществ можно рассчитать  $\Delta Z_{298}^0$  и линейные уравнения зависимости  $\Delta Z_T^0$   $\alpha$ -FeOOH от температуры (ккал/моль):

$$\Delta Z_{298}^0 = - 0,31; \quad \Delta Z_T^0 = - 1,53 + 0,0041 \cdot T \text{ (из окислов);}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = - 117,04; \quad \Delta Z_T^0 = - 133,85 + 0,0564 \cdot T \text{ (из элементов).}$$

Последнее уравнение использовано для вычисления термодинамических свойств  $\alpha$ -FeOOH в интервале 298—500° К (табл. 8).

Погрешность полученных значений  $\Delta Z_T^0$  складывается из погрешности термодинамического определения  $\Delta H_{298}^0$  (порядка  $\pm 0,3$  ккал/моль), погрешности определения температуры равновесия и энтропии (порядка  $\pm 0,2$  ккал/моль) и погрешности за счет линейной экстраполяции (не более 0,5 ккал/моль). Суммарная погрешность не превышает  $\pm 1$  ккал/моль во всем температурном интервале.

## СИДЕРИТ $\text{FeCO}_3$

### Физические свойства

$M = 115,86 \text{ г/моль}$

Сингония тригональная.  $\text{FeCO}_3$  образует непрерывный ряд твердых растворов с  $\text{MgCO}_3$ . Для чистого сидерита (Robie et al., 1967)  $\rho = 3,9436 \pm 0,0018 \text{ г/см}^3$ ;  $V = 29,378 \pm 0,0014 \text{ см}^3/\text{моль}$ .

Полиморфные и фазовые превращения. Полиморфные превращения достоверно не установлены. Дж. Вейднер и О. Таттл (Weidner, Tuttle, 1965) предполагают, что при высоких давлениях существует неопределенная полиморфная форма сидерита с точкой перехода  $P_s \sim 6 \text{ кбар}$  при  $T = 620 \pm 20^\circ \text{ С}$ .

При нагревании  $\text{FeCO}_3$  разлагается не переходя в жидкую фазу. Экспериментальные данные о температуре диссоциации крайне противоречивы. Термодинамические расчеты с использованием принятых констант дают при атмосферном давлении различные значения  $T$  в зависимости от предполагаемой схемы диссоциации.

Для диссоциации с образованием стабильных твердых фаз ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и С) при равновесных отношениях  $\text{CO}_2 : \text{CO}$ , контролируемых графитовым буфером,  $T = 405^\circ \text{ К}$ ;  $\Delta H = 12,8 \text{ ккал/моль}$ ;  $\Delta S = 13,6 \text{ э. е.}$

Для диссоциации с образованием стабильного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но при метастабильном отношении  $\text{CO}_2 : \text{CO}$  (2 : 1)  $T = 490^\circ \text{ К}$ ;  $\Delta H = 19,4 \text{ ккал/моль}$ ;  $\Delta S = 34,2 \text{ э. е.}$

Для диссоциации с образованием метастабильного  $\text{FeO}$  и выделением газовой фазы, состоящей преимущественно из  $\text{CO}_2$ ,  $T = 530^\circ \text{ К}$ ;  $\Delta H = 21,9 \text{ ккал/моль}$ ;  $\Delta S = 37,4 \text{ э. е.}$

Величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  даны в расчете на 1 г/моль  $\text{FeCO}_3$ . Следует иметь в виду, что рассчитанные температуры диссоциации сидерита, как и других карбонатов, значительно ниже температур разложения, определяемых из термографических данных.

### Термодинамические свойства

Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). В справочной литературе преимущественно приведена  $\Delta H_{298}^0$  сидерита из элементов, однако для сопоставления удобнее пользоваться  $\Delta H_{298}^0$  из окислов. Поэтому произведены соответствующие пересчеты с использованием рекомендуемых в цитируемых сводках  $\Delta H_{298}^0$  для  $\text{CO}_2$  и  $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ . Рассчитанные таким образом  $\Delta H_{298}^0$  ( $\text{FeCO}_3$ ) взяты в скобки:

—177,0 (—19,31) (Wagman et al., 1968);

—177,812  $\pm$  0,540 (—20,12) (Robie, Waldbaum, 1968);

—178,7 (—21,05) (Rossini et al., 1952; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Крестовников и др., 1963);

(—179,75) —21,9 (Карпов и др., 1968);

—180,0 (—22,3) (Наумов и др., 1971).

Можно встретить и другие величины, обычно находящиеся в указанных пределах.

Энтропия —  $S_{298}^0$  (э. е.). Чаще всего рекомендуются следующие величины стандартной энтропии:

22,2  $\pm$  0,4 (Rossini et al., 1952; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Крестовников и др., 1963; Карпов и др., 1968);

22,3 (Жук, 1954);

$25,1 \pm 0,6$  (Robie, 1965; Robie, Waldbaum, 1968);

$22,97 \pm 0,1$  (Кострюков, Калинин, 1964; Наумов и др., 1971).

Последняя величина определена путем измерений низкотемпературной теплоемкости природного сидерита (чистоты 97%) и принята нами в качестве стандартной согласованной константы.  $S_{298}^0 = 25,1$  э. е., рекомендуемая в сводке Р. Роби и Д. Уальдбаума (Robie, Waldbaum, 1968), представляется завышенной, поскольку значение «парциальной» энтропии  $\text{CO}_2$  в кристаллической решетке  $\text{FeCO}_3$  оказывается несколько больше ( $\sim 11-12$  э. е.), чем у других тригональных карбонатов.

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).**

Комбинирование крайних значений  $\Delta H_{298}^0$  (из окислов) и  $S_{298}^0$  дает  $\Delta Z_{298}^0 = -6,2$  и  $-10,4$  (из окислов), что отвечает (при использовании принятых согласованных  $\Delta Z_{298}^0$  слагающих окислов)  $-158,8$  и  $-163,1$  (из элементов).

В справочниках рекомендуются величины, находящиеся в этих пределах, в скобках даны пересчитанные  $\Delta Z_{298}^0$  из окислов:

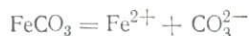
$-159,35$  ( $-6,50$ ) (Wagman et al., 1968);

$-161,03 \pm 0,50$  ( $-8,17$ ) (Robie, Waldbaum, 1968);

$-161,06$  ( $-8,40$ ) (Latimer, 1952; Rossini et al., 1952); Крестовников и др., 1963; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961);

$-162,6$  ( $-9,75$ ) (Наумов и др., 1971).

Широко известные данные У. Е. Латимера (Latimer, 1952) базируются на экспериментальной работе Х. Д. Смита (Smith, 1918) и расчетах К. К. Келли, К. Т. Андерсон (Kelley, Anderson, 1935). Х. Д. Смит нашел, что произведение растворимости (ПР или  $K_{S_0}$ ) сидерита по реакции



равно  $3,45 \cdot 10^{-11}$  при  $30^\circ \text{C}$  без учета неидеальности раствора. К. К. Келли и К. Т. Андерсон ввели соответствующие поправки и рассчитали  $K_{S_0} = 2,1 \cdot 10^{-11}$  при  $25^\circ \text{C}$  и ионной силе, равной нулю. Эта величина отвечает  $pK_{S_0} = 10,68$  и  $\Delta Z = 14,56$  ккал/моль. Значение  $\Delta Z_{298}^0(\text{FeCO}_3)$ , рассчитанное из произведения растворимости, зависит также от принятых значений  $\Delta Z_{298}^0$  ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Константа, рекомендуемая Г. Б. Наумовым и др. (1971), основана на  $pK_{S_0} = 10,45$  (Langmuir, 1969) и новом значении  $\Delta Z_{298}^0 \text{Fe}^{2+}$  ( $-22,05$ ).

Таким образом, значения  $\Delta Z_{298}^0 \text{FeCO}_3$ , приведенные в новых справочниках, базируются на определениях растворимости и требуют согласования с экспериментальными исследованиями устойчивости сидерита при высоких  $T$  и  $P$ .

**Теплоемкость.** Известно только одно уравнение, описывающее зависимость теплоемкости  $\text{FeCO}_3$  от температуры:

$$C_p = 11,63 + 26,8 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (298-886^\circ \text{K}).$$

Это уравнение приводится во всех новейших справочниках и используется для расчета термодинамических свойств сидерита до  $900^\circ \text{K}$ .

## Экспериментальные данные об устойчивости

Большинство опубликованных данных о термическом разложении сидерита связано с разработкой теории и практики термического анализа. Систематическое изложение этих работ можно найти в сводке А. И. Цветкова и др. (1964).

Одно из первых исследований разложения природных сидеритов было выполнено А. А. Байковым и А. С. Тумаревым (1937). Установлено, что при диссоциации  $\text{FeCO}_3$  в нейтральной атмосфере ( $\text{CO}_2$ ) образуется закись железа:



которая немедленно подвергается окислению выделяющейся углекислотой:



Суммарный результат двух последовательно совершающихся реакций отвечает реакции



Авторы отмечают, что окисление  $\text{FeO}$  до магнетита успевает произойти, несмотря на крайне незначительное время соприкосновения. Однако при нагревании  $\text{FeCO}_3$  в вакууме  $\text{CO}_2$  удаляется чрезвычайно быстро и полное окисление  $\text{FeO}$  не происходит. Г. Киссингер и др. (Kissinger et al., 1956) также указывают на то, что при разложении  $\text{FeCO}_3$  (синтетического) в атмосфере  $\text{CO}_2$  первым наблюдаемым продуктом является  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но на короткое время появлялся  $\text{FeO}$ . В нейтральной атмосфере продуктами разложения были  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Отмечается, что реакция  $\text{FeO}$  с  $\text{CO}_2$  при температуре разложения сидерита происходит очень быстро.

Аналогичные выводы при изучении синтетического карбоната железа получили Л. Г. Берг и К. А. Буздов (1961, 1962). Нагревание вело к образованию  $\text{FeO}$ , окисляющегося выделяющейся углекислотой до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Этот процесс окисления, по мнению авторов, происходит одновременно с диссоциацией.

Нами (Мельник, 1966) в процессе экспериментального изучения диссоциации природных сидеритов анализировались конечные продукты. Установлено, что при диссоциации, начинающейся в нейтральной атмосфере (азот) и протекающей в атмосфере выделяющихся при разложении карбоната газов, продуктом является  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с незначительной примесью  $\text{FeO}$ . При диссоциации в интенсивном токе азота наряду с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  образуется  $\text{FeO}$  в соотношении 1 : 7.

Разложение сидерита в вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст.) с немедленным вымораживанием выделяющейся углекислоты жидким кислородом ведет к образованию продукта, состоящего преимущественно из  $\text{FeO}$ . Отношение  $\text{FeO} : \text{Fe}_3\text{O}_4$  зависит от скорости удаления  $\text{CO}_2$  и величины навески сидерита. При быстрой диссоциации малых навесок и быстром удалении  $\text{CO}_2$  образуется магнитная  $\text{FeO}$ ; газовая фаза состоит преимущественно из  $\text{CO}_2$  и небольшого количества  $\text{CO}$ . Однако, если ловушку разморозить и ввести  $\text{CO}_2$  в реактор при температуре диссоциации, немедленно начинается окисление  $\text{FeO}$  с образованием  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а отношение  $\text{CO}_2 : \text{CO}$  приближается к 2 : 1. Если же разложение в вакууме вести без удаления (вымораживания) углекислоты, то конечным продуктом оказывается почти чистый  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в равновесии с газовой фазой, состоящей из  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (отношение также близко к 2 : 1). При температурах эксперимента (400—600° С) такое отношение компонентов газовой фа-

зы метастабильно и свидетельствует о малой скорости распада избытка  $\text{CO}$  на  $\text{CO}_2$  и графит.

Таким образом, диссоциация сидерита в большинстве опытов представляет необратимый и неравновесный процесс. Быстрое нагревание  $\text{FeCO}_3$  всегда ведет к образованию промежуточного (обычно существующего в течение очень короткого отрезка времени) продукта — метастабильной закиси ( $\text{FeO}$ ); отношение  $\text{CO}_2 : \text{CO}$  не бывает равновесным; окись углерода оказывается кинетически устойчивой, и графит, видимо, не возникает. Поэтому данные термографических исследований и экспериментов по необратимому разложению не могут служить основой для анализа устойчивости сидерита в геологических процессах. При сопоставлении экспериментальных и расчетных температур необходимо учитывать рассмотренные выше особенности.

**Разложение сидерита при атмосферном давлении.** Для чистых синтетических сидеритов известно ограниченное число определенных температур диссоциации. На основании анализа температур начала эндотермических эффектов (Берг, Буздов, 1962; Rosenberg, 1962; Болдырев, 1963; Kissinger et al., 1956) можно заключить, что при атмосферном давлении диссоциация  $\text{FeCO}_3$  начинается в интервале  $280\text{—}320^\circ \text{C}$ . Поскольку эти температуры установлены при сравнительно большой скорости нагревания, они должны заметно превышать вычисленные «равновесные» температуры разложения  $\text{FeCO}_3$  на  $\text{FeO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Сравнение температур начала эндозффектов синтетических и природных сидеритов указывает на их существенное различие. Основной причиной, по-видимому, являются кинетические факторы — значительно меньшая скорость (более высокая энергия активации) термического разложения, обусловленная более совершенным строением кристаллических решеток природных сидеритов, меньшим количеством дефектов в кристаллах, особыми условиями кристаллизации, в частности длительностью минералообразования.

Определенное значение могут иметь и изоморфные примеси ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mn}$ ), характерные для природных сидеритов. В итоге обычные температуры начала эндозффекта минералов находятся в интервале  $400\text{—}520^\circ \text{C}$  (Байков, Тумарев, 1937; Цветков и др., 1964; наши данные). На разброс термографических данных существенное влияние оказывают трудные поддающиеся учету факторы — степень дисперсности минерала, наличие влаги, скорость удаления газообразных продуктов реакции и т. п. (Мельник, 1966, 1967). Очевидно, данные о разложении природных сидеритов практически несопоставимы с результатами термодинамических расчетов, даже если принимать во внимание необратимый характер процесса.

**Разложение сидерита при высоких давлениях.** Первые исследования устойчивости сидерита при высоких давлениях в условиях, предполагающих установление равновесия с продуктами разложения, были выполнены только в 1963—1965 гг. При этом для диссоциации  $\text{FeCO}_3$  с образованием  $\text{Fe}_2\text{O}_4 + \text{C}$  были получены существенно отличающиеся  $P - T$ -данные:  $560^\circ$  и  $463\text{—}465^\circ \text{C}$  при  $P_f = 2000 \text{ бар}$  (табл. 7). Последующие эксперименты (Johannes, 1968<sup>a</sup>; Sequin, 1968) снизили температуру до  $375\text{—}400^\circ \text{C}$ , и расхождения стали еще более значительными.

Следует заметить, что в большинстве опубликованных работ (Weidner, Tuttle, 1965; French, Rosenberg, 1965) не приводятся убедительных доказательств обратимости реакций. Образование  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  при диссоциации  $\text{FeCO}_3$  обычно подтверждается детальными исследованиями, однако за доказательство образования графита принимается появление незначи-

Экспериментальные данные об устойчивости и разложении  $\text{FeCO}_3$  при высоких давлениях

Т°, С	Р, бар	Продукты разложения		Методика эксперимента	Литература
		Твердая фаза	Газовая фаза		
300	40—50	$\text{FeCO}_3$ устойчив	—	Обезвоживание синтетического гидратированного продукта в атмосфере $\text{CO}_2$	Берг, Буздов, 1961
280—300	60—70	То же	—	То же	Берг, Буздов, 1962
350—380	2000	» »	—	Синтез сидерита путем разложения $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	French, Rosenberg, 1965
500	500	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}$	$\text{CO}_2 + \text{CO}$ , соотношение не указано	Разложение в бомбе в запаянной ампуле без буферных смесей ( $f_{\text{O}_2}$ не регулировалось)	Weidner, Tuttle, 1965
525	1000				
560	2000				
605	5000				
685	8000				
745	10 000				
452	500	То же	$\text{CO}_2 + \text{CO}$ , предположительно в равновесии с графитом	Разложение в запаянных трубках ( $f_{\text{O}_2}$ не регулировалось)	French, Rosenberg, 1965
454	1000				
463	2000				
455	500	» »	То же	Разложение в открытых трубках ( $f_{\text{O}_2}$ регулировалось графитовым буфером)	French, 1965
458	1000				
465	2000				
375—400	1000	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Не определена	Разложение в бомбе в присутствии водного флюида	Johannes, 1968 <sup>a</sup>
395	2000	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C}$	Не определена главным образом $\text{CO}_2 + \text{CO}$	Отжиг в бомбе с закалкой ( $f_{\text{O}_2}$ регулировалась буфером; безводная система)	Sequin, 1968

тельных количеств черного дисперсного материала, природа и степень кристалличности которого не установлены. Еще более неопределенным является синтез сидерита из магнетита и графита в атмосфере  $\text{CO}_2$ , который не доказан минералогическими исследованиями, а только предполагается. Авторы не приводят также строгих доказательств установления равновесия в буфере между графитом и газовой фазой, допуская, что в длительных (до двух недель) опытах равновесное состояние могло быть достигнуто даже при сравнительно низких температурах. С. Шульен и др. (Schulien et al., 1970) установили, что чистый  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  при  $P = 1$  кбар устойчив до  $295 \pm 10^\circ \text{C}$ ; ниже этой температуры образуется  $\text{FeCO}_3 + \text{SiO}_2$ . Однако равновесие *фаялит + сидерит + кварц*, по-видимому (Melnik, Siroshstan, 1970), метастабильно и не может быть использовано для оценки устойчивости  $\text{FeCO}_3$ .

Некоторое представление о  $P$ — $T$ -условиях стабильности сидерита можно получить из данных по кристаллизации  $\text{FeCO}_3$ , синтезируемого различными методами (табл. 7). Эти данные сопоставимы с минимальными температурами разложения.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных.

#### Расчет согласованных термодинамических констант

Г. Холланд (Holland, 1965) отмечает, что табличные термодинамические данные, используемые в расчетах устойчивости сидерита, могут содержать серьезную ошибку, которая ведет к уменьшению поля устойчивости этого минерала на геохимических диаграммах (Holland, 1959). Вероятной причиной погрешности является сомнительность табличных констант, главным образом  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$ , базирующихся на устаревших спорных экспериментах по нагреванию, в которых состав твердых фаз и газов не был определен. Нашими расчетами (Мельник, 1964, 1966<sup>a</sup>, 1969<sup>a</sup>) также показаны сравнительно низкие температуры разложения сидерита, явно расходящиеся с экспериментальными данными. Очевидно, поэтому в ряде теоретических работ наметилась тенденция к отказу от использования табличных термодинамических констант минералов. Некоторые исследователи используют исключительно экспериментальные данные для отдельных равновесий (Shunzo Yoi, 1966). Однако такой подход представляется односторонним, поскольку во многих экспериментах равновесие строго не доказано. К тому же резко суживаются возможности анализа реакций, для которых непосредственных экспериментальных данных нет.

Целесообразно провести сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Поскольку прямое сравнение разложения сидерита при низких и высоких давлениях затруднительно, нами произведен пересчет всех данных к атмосферному давлению, а затем вычислены температуры разложения  $\text{FeCO}_3$  на  $\text{FeO}$  и  $\text{CO}_2$  (при  $P_{\text{CO}_2} = 1$  атм). Таким образом, можно сопоставить данные термического анализа, экспериментов по необратимому разложению сидерита, термодинамических расчетов и экспериментальных «равновесных» данных при высоких давлениях.

Термодинамические расчеты с использованием крайних значений  $\Delta Z_{1(\text{FeCO}_3)}^0$  дают пределы температур диссоциации  $165$ — $265^\circ \text{C}$ , данные термического анализа синтетических сидеритов —  $280$ — $320^\circ \text{C}$ ; экстраполяция данных Б. Френча (French, 1965) —  $330$ — $340^\circ \text{C}$ ; а данных Д. Вейднера и О. Таттла (Weidner, Tuttle, 1965) — до  $430^\circ \text{C}$ .

Очевидно, температуры равновесного (даже в рассматриваемом случае метастабильного равновесия) разложения не могут превышать температуры неравновесной диссоциации при термическом анализе, что служит дополнительным подтверждением высказанных ранее сомнений в обратимости реакций, изученных в указанных экспериментах. Устойчивость  $\text{FeCO}_3$  при  $465\text{--}560^\circ\text{C}$  ( $P = 2000 \text{ бар}$ ) можно объяснить кинетическими факторами и, в первую очередь, — весьма значительным замедлением диссоциации карбоната с возрастанием давления газовой фазы, что доказано экспериментально (Мельник, Кучер, 1967).

Экстраполяция новых данных по устойчивости  $\text{FeCO}_3$  (Johannes, 1968; Sequin, 1968) дает температуру диссоциации с образованием  $\text{FeO}$  при  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$   $250\text{--}260^\circ\text{C}$ . Эти данные хорошо согласуются как с термографическими исследованиями, так и с термодинамическими расчетами и могут быть использованы для уточнения термодинамических констант.

Для нахождения согласованной величины энтальпии образования ( $\Delta H_{298}^0$ ) сидерита и расчета  $\Delta Z_T^0$  использованы экспериментальные данные по равновесному разложению  $\text{FeCO}_3$  (Sequin, 1968) и принятые значения  $S_{298}^0$  и  $C_p = \varphi(T)$ .

Разложение сидерита до магнетита



в равновесии с газовой фазой, контролируемой графитовым буфером,



имеет место при  $T = 395^\circ\text{C} = 668^\circ\text{K}$  ( $\pm 13^\circ$ ) и  $P_s = P_f = 2000 \text{ бар} = 1974 \text{ атм}$ . Для графитового буфера, используя принятые величины  $\Delta Z_T^0$   $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и  $V$  графита, находим при  $T = 668^\circ\text{K}$  и  $P = 1974 \text{ атм}$   $\Delta Z_{T,P} = \Delta Z_T + P\Delta V = -11,95 \text{ ккал}$  и  $\lg K_f = +3,910$ , откуда

$$\lg \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}}^2} = +3,910, \quad \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}}^2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2 \gamma_{\text{CO}}^2} = 8130.$$

При рассматриваемых  $P$ — $T$ -условиях  $\gamma_{\text{CO}_2} = 1,86$  и  $\gamma_{\text{CO}} = 2,80$ ;  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} = 34\,270$ . Газовая фаза состоит преимущественно из углекислоты, и без заметной погрешности можно принять  $P_{\text{CO}_2} \approx 1974 \text{ атм}$ ,

$f_{\text{CO}_2} = 3672 \text{ атм}$  и найти  $P_{\text{CO}} = 0,24 \text{ атм}$ ,  $f_{\text{CO}} = 0,672 \text{ атм}$ . Для реакции разложения  $\text{FeCO}_3$

$$\lg K_f = \lg f_{\text{CO}} + 2 \lg f_{\text{CO}_2} = \lg 0,672 + 2 \lg 3672 = 6,957.$$

Из зависимости

$$\lg K_f = -\frac{\Delta Z_T + P\Delta V}{4,5758T}$$

после подстановки  $P = 1974 \text{ атм}$ ;  $T = 668^\circ\text{K}$  и  $\Delta V = -43,61 \text{ см}^3/\text{моль}$  ( $\Delta VP = -2085 \text{ кал/моль}$ ) получаем  $\Delta Z_{668} = -19,180 \text{ ккал}$ . Поскольку

$$\Delta Z_{668} = \Delta Z_{668(\text{CO})}^0 + 2\Delta Z_{668(\text{CO}_2)}^0 + \Delta Z_{668(\text{Fe}_3\text{O}_4)}^0 - 3\Delta Z_{668(\text{FeCO}_3)}^0$$

и  $\Delta Z_{668}^0$  всех соединений, кроме  $\text{FeCO}_3$ , можно найти графической интерполяцией  $\Delta Z_T^0$  между  $600$  и  $700^\circ \text{K}$ , легко рассчитать величину  $\Delta Z_{668}^0 (\text{FeCO}_3) = -141,22 \text{ ккал/моль}$ .

От температуры  $668$  к  $298^\circ \text{K}$  выполнена экстраполяция с использованием принятых  $S_{298}^0$  и  $C_p = \varphi(T)$  сидерита и табличных констант слагающих элементов. Расчеты, которые здесь опущены, дают согласованные величины для  $\text{FeCO}_3$  (ккал/моль):

$$\Delta H_{298}^0 = -179,78 \text{ (из элементов), } -22,33 \text{ (из окислов);}$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -162,40 \text{ (из элементов), } -9,76 \text{ (из окислов).}$$

Эти величины использованы для вычисления изобарно-изотермического потенциала образования  $\text{FeCO}_3$  в интервале  $298-900^\circ \text{K}$  (табл. 8).

Погрешности полученных значений  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta Z_T^0$  оценить трудно, поскольку они определяются, главным образом, достоверностью исходных равновесных данных. Если предположить, что равновесие между  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  было достигнуто, то указанная экспериментальная ошибка в определении температуры ( $\pm 13^\circ$ ) ведет к погрешности в определении  $\Delta Z_{668}^0 (\text{FeCO}_3)$  порядка  $\pm 700 \text{ кал}$ . Погрешность, вносимая ошибками в использованных табличных величинах  $S_{298}^0$  и  $C_p = \varphi(T)$ , не превышает  $\pm 300 \text{ кал}$ . Суммирование погрешностей дает величину  $\pm 1000 \text{ кал}$ .

Величина  $\Delta Z_{298}^0 (\text{FeCO}_3) = -162,4$  удовлетворительно согласуется с табличными значениями, основанными на исследованиях растворимости. Пересчет  $pK_{s_0}$  сидерита с использованием принятых нами  $\Delta Z_{298}^0$  ионов в водных растворах ( $-21,54$  для  $\text{Fe}^{2+}$  и  $-126,17$  для  $\text{CO}_3^{2-}$ ) дает следующие величины:

—  $162,27$  для  $pK_{s_0} = 10,68$  (Smith, 1918; Kelley, Anderson, 1935);

—  $161,96$  для  $pK_{s_0} = 10,45$  (Langmuir, 1969);

—  $161,69$  для  $pK_{s_0} = 10,24$  (Singer, Stumm, 1970).

Близость значений величин  $\Delta Z_{298}^0 (\text{FeCO}_3)$ , вычисленных из реакций с участием различных соединений, косвенно подтверждает также согласованность используемых констант  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

## ФАЯЛИТ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$

### Физические свойства

$M = 203,78 \text{ г/моль}$

**Сингония ромбическая.**  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  образует непрерывный ряд твердых растворов с  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Для чистого синтетического фаялита (Robie et al., 1967)  $\rho = 4,3928 \pm 0,0088 \text{ г/см}^3$ ;  $V = 46,389 \pm 0,093 \text{ см}^3/\text{моль}$ . В литературе приводятся и другие, незначительно отличающиеся величины мольного объема ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ):  $46,41$  (Lindsley et al., 1964);  $46,26$  (Medaris, 1969).

Для нахождения плотности синтетических оливинов ряда  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{—Mg}_2\text{SiO}_4$  предложено уравнение (Fisher, 1969):

$$\rho_x = 4,4048 - 1,1353x - 0,0435x^2,$$

где  $x$  — мольная доля форстерита.

**Полиморфные и фазовые превращения.** Полиморфные переходы отсутствуют до  $\sim 40$  кбар. Фазовые превращения (Robie, Waldbaum, 1968):

$$T_{s \rightarrow l} = 1490^\circ \text{ K}; \quad \Delta H_{s \rightarrow l} = 22\,030 \text{ кал/моль}; \quad \Delta S_{s \rightarrow l} = 14,78 \text{ э. е.}$$

### Термодинамические свойства

**Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль).** В литературе приводятся значения энтальпии образования фаялита из элементов:



и из окислов:



Поскольку  $\Delta H_{298}^0$  слагающих окислов, принятые в различных работах, существенно отличаются, целесообразно сопоставлять  $\Delta H_{298}^0$   $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  из окислов.

В основных справочниках приведены следующие величины (в скобках даны  $\Delta H_{298}^0$  из элементов):

- 8,2 ± 1,1 (—353,45) — определена Е. Кинг (King, 1952) калориметрически, методом растворения  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  в HF. Рекомендована И. К. Карповым и др. (1968);
- 8,6 ± 0,7 (—353,54) (Robie, Waldbaum, 1968);
- 8,70 (—353,7) (Wagman et al., 1968);
- 8,77 ± 0,5 (—353,77) (Наумов и др., 1971).

Кроме того, известен ряд определений  $\Delta H_{298}^0$  ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), не вошедших в большинство справочников:

- 11,1 ± 0,3 — величина, рекомендуемая Е. Олсеном (Olsen, 1963), обоснование не приводится;
- 15,60 ± 0,8 (—348,40) — определена А. Ф. Капустинским, К. К. Самплавской (1962) калориметрически, из теплот растворения. Пересчитано нами с учетом принятых этими авторами  $\Delta H_{298}^0$  ( $\text{SiO}_2$ ) = —205,4 и  $\Delta H_{298}^0$  ( $\text{FeO}$ ) = —63,7;
- 10,3 (—343,7) — вычислена Б. Г. Лебедевым, В. А. Левицким (1962) путем экстраполяции высокотемпературных измерений газового равновесия ( $\text{CO} : \text{CO}_2$ ) к 298° К;
- 13,6 — вычислена Л. Д. Берлинер, Р. Д. Шаповаловой (1966) путем экстраполяции высокотемпературных измерений газового равновесия ( $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O}$ ) к 298° К.

Из приведенной сводки видно, что расхождения в величинах  $\Delta H_{298}^0$ , определенных различными методами, являются весьма значительными.

**Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.).** Известны следующие значения энтропии фаялита:

- 35,4 (Rossini et al., 1952; Latimer, 1952; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961);

35,45 (Robie, Waldbaum, 1968; Helgeson, 1969);

$34,7 \pm 1,0$  (Kelley, 1950; Карпов и др., 1968; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971)

Последняя величина принята нами в качестве согласованной исходной константы, хотя ее абсолютное значение представляется несколько заниженным, поскольку сумма энтропий слагающих окислов ( $2\text{FeO} + \text{SiO}_2$ ) заметно выше (38,1 э. е.).

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).**

Обычное комбинирование крайних значений  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  дает  $\Delta Z_{298}^0 = -6,0$  и  $-14,8$  (из окислов), что отвечает  $-327,6$  и  $-336,4$  (из элементов). В сводке И. К. Карпова и др. (1968) приведены значения от  $-327,7$  до  $-332,5$  (из элементов). Столь существенные расхождения обусловлены неопределенностью  $\Delta H_{298}^0$  фаялита, поэтому необходимо уточнить эту величину.

**Теплоемкость.** Из опубликованных двух уравнений теплоемкости:

$$1. C_p = 40,71 + 6,76 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,77 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (298-1400^\circ \text{K})$$

(Николаев, Доливо-Добровольский, 1961);

$$2. C_p = 36,51 + 9,36 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,7 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (298 - 1400^\circ \text{K};$$

0,3%) (Орг, 1953; Kelley, 1960; Бабушкин и др., 1965; Карпов и др., 1968; Helgeson, 1969)

второе является более точным; для практических расчетов удобно пользоваться табулированными значениями приращения энтальпии и энтропии, приведенными в работе (Орг, 1953).

## Экспериментальные равновесные данные

Равновесия фаялита изучались неоднократно, причем в большинстве случаев применялись методы определения состава газовой смеси ( $\text{CO} : \text{CO}_2$  или  $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O}$ ) при высоких температурах. Экспериментальные данные приводятся как для окислительно-восстановительных реакций (равновесия фаялита с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  $\text{Fe}$ ), так и для реакций образования  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  из окислов и элементов. Ниже в тексте будут приведены все результаты в таком виде, в каком они даны в оригиналах работ, однако на графике эти данные пересчитаны на  $\Delta Z_T^0 \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (из элементов) с использованием согласованных термодинамических констант для всех участвующих в реакциях веществ.

Отношение  $\text{CO}_2/\text{CO}$  в равновесии с фаялитом изучалось при  $900^\circ \text{C}$  (Schenck, et al.,) и при 900, 1000 и  $1100^\circ \text{C}$  (Cirilli, 1946). Эти данные были суммированы Ф. Рихардсоном и др. (Richardson et al., 1948; 1950), которые для реакции



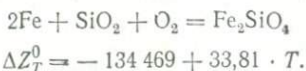
предложили линейную зависимость

$$\Delta Z_T^0 = -12\,240 + 9,4 \cdot T \quad (\pm 4000 \text{ кал}).$$

Близкие величины  $\Delta Z_T^0$  были получены для той же реакции А. Н. Вольским (1943), исследовавшим восстановление фаялита  $\text{CO}$  при  $1100^\circ \text{C}$ :

$$\Delta Z_T^0 = -8153 + 2,740 \cdot T$$

или для реакции



В сводке И. Теруо и И. Юкиоши (Teruo, Yukiyoishi, 1962) рекомендуется незначительно отличающееся уравнение:

$$\Delta Z_T^0 = -135\,300 + 34,4 \cdot T \quad (25-1200^\circ \text{C}).$$

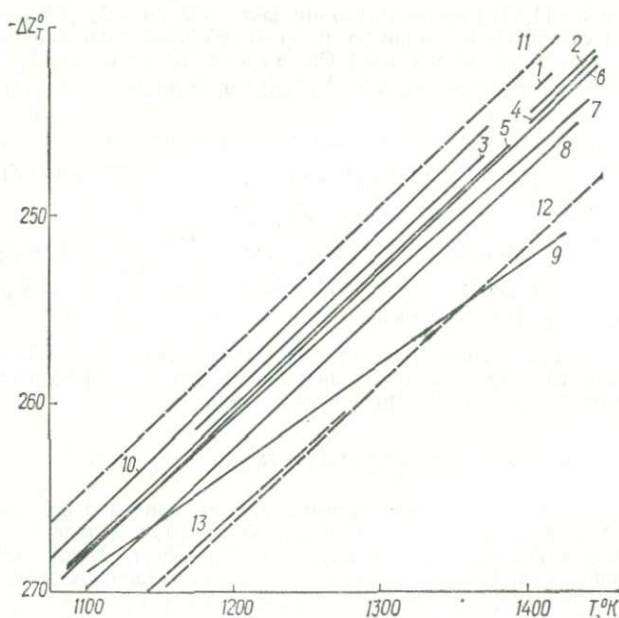


Рис. 11. Зависимость  $\Delta Z_T^0$  ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) от температуры.

Экспериментальные данные: 1 — (Muan, Osborn, 1956); 2 — (Kitayama, Katsura, 1968); 3 — (Taylor, Schmalzried, 1964); 4 — (Schwerdtfeger, Muan, 1966); 5 — (Richardson, Jeffes, 1948); 6 — (Schenk, 1932; Вольский, 1943; Теруо, Юкиоши, 1963); 7 — (Лебедев, Левицкий, 1962; в обработке Берлинер, Шаповаловой, 1966); 8 — (Берлинер, Шаповалова, 1966); 9 — (Еременко, Филиппов, 1967); 10 — (Wones, Gilbert, 1969). Расчетные данные: 11 — максимальные значения; 12 — минимальные значения; 13 — (Маракушев, 1968), расчет из констант по В. А. Николаеву, В. В. Доливо-Добровольскому (1961).

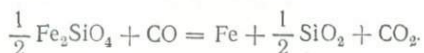
Все приведенные величины  $\Delta Z_T$  при пересчете ложатся на две параллельные прямые (рис. 11, прямые, 5, 6).

Из более поздних исследований стабильности фаялита методом газового равновесия необходимо отметить работу Б. Г. Лебедева, В. А. Левицкого (1962). Их данные в более строгой обработке (прямая 7), проведенной Л. Д. Берлинер, Р. Д. Шаповаловой (1966), выра-

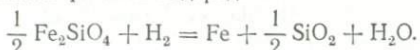
жаются уравнением

$$\Delta Z_T = -490 + 4,02 \cdot T \quad (1123-1423^\circ \text{K})$$

для реакции



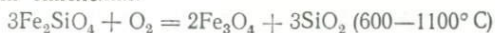
При восстановлении фаялита водородом:



Л. Д. Берлинер, Р. Д. Шаповалова (1966) нашли зависимость (прямая 8):

$$\Delta Z_T = 8760 - 3,50 \cdot T \quad (1033-1403^\circ \text{K}).$$

Значительно отличающиеся  $\Delta Z_T^0$  ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) получаются при пересчете данных Д. Уонс и М. Джилберт (Wones, Gilbert, 1969), приведенных для реакции окисления:



$$\lg f_{\text{O}_2} = -\frac{25738}{T} + 9,00 (\pm 0,10).$$

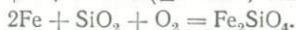
Соответствующая уравнению прямая 10 лежит выше всех других экспериментальных данных.

Некоторые данные об устойчивости фаялита получены при весьма высоких температурах, вблизи точки плавления. Согласование с более низкотемпературными определениями оказывается вполне удовлетворительным. Так, А. Муан и Е. Осборн (Muam, Osborn, 1956) для равновесия *фаялит + тридимит + магнетит + расплав* при наиболее низкой температуре ликвидуса ( $1140^\circ \text{C}$ ) определили  $P_{\text{O}_2} = 10^{-9}$  атм (прямая 1). Изучение газового равновесия ( $\text{CO}/\text{CO}_2$ ) в этой температурной области ( $1000-1150^\circ \text{C}$ ) дает значение  $\Delta Z_T^0$ , отличающиеся на 2 ккал (прямая 4, Schwerdtfeger, Muam, 1966).

Несколько определений выполнено также методом э. д. с. Р. Тейлор и Г. Шмальцфельд (Taylor, Schmalzfeld, 1964) при помощи гальванического элемента с твердым электролитом измерили свободные энергии образования ряда силикатов из окислов. Для фаялита найдены  $\Delta Z_T^0$  при  $900-1100^\circ \text{K}$  (прямая 3). Тем же методом весьма близкие данные при  $1129-1174^\circ \text{C}$  (прямая 2) получили К. Китаёма и Т. Кацура (Kitayama, Katsura, 1968). Резко отличающиеся величины, особенно в области высоких температур (прямая 9), дает только уравнение И. Н. Еременко, С. И. Филиппова (1967)

$$\Delta Z_T^0 = -114468 + 14,58 \cdot T \quad (\pm 3 \text{ ккал}; 1123-1423^\circ \text{K})$$

для реакции



Расхождения, возможно, вызваны использованием различных констант окислов железа при обработке экспериментальных данных.

#### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных.

#### Расчет согласованных термодинамических констант

В целом высокотемпературные экспериментальные данные, полученные различными методами, удовлетворительно согласуются в пределах предполагаемых погрешностей измерений; вычисленные прямые  $\Delta Z_T^0 =$

$= \varphi(T)$  характеризуются близкими угловыми коэффициентами ( $\Delta S_T^0$ ), а различия между крайними значениями  $\Delta H_T^0$  не превышают 3—4 ккал.

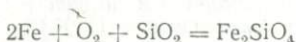
Расчет  $\Delta Z_T^0$  фаялита комбинированием крайних величин  $\Delta H_T^0$  и  $S_T^0$  дает более широкие пределы (9—10 ккал). Лучше всего согласуются с экспериментальными данными величины  $\Delta Z_T^0$  ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), рекомендуемые Р. Роби и Д. Уальдбаумом (Robie, Waldbaum, 1968), — они практически совпадают с прямыми 2 и 3 на рис. 11. В то же время значения  $\Delta Z_T^0$  фаялита, рассчитанные и используемые А. А. Маракушевым (1968), расходятся с экспериментальными определениями на несколько ккал (прямая 13).

Целесообразно уточнить значения  $\Delta Z_T^0$  фаялита в высокотемпературной области, согласовав их с большинством экспериментальных данных.

Из рис. 11 видно, что средние из экспериментальных значений  $\Delta Z_T^0$  фаялита отвечают прямой 6. Другие определения  $\Delta Z_T^0$ , по данным газового равновесия (прямые 5, 7, 8, 10), находятся по обе стороны этой прямой; большинство определений методом э. д. с. дают величины  $\Delta Z_T^0$  над прямой 6. Поскольку при обработке данных измерений э. д. с. использовались несколько отличающиеся значения  $\Delta Z_T^0$  для  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (более низкие), можно ожидать, что при внесении поправок прямые 2 и 3 окажутся еще ближе к прямой 6. Поэтому уравнение

$$\Delta Z_T = -135\,300 + 34,4 \cdot T$$

для реакции



принято для расчета согласованных величин  $\Delta Z_T^0$  фаялита в интервале 1000—1500° К (табл. 8).  $\Delta Z_T^0$  ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) рассчитывался как сумма  $\Delta Z_T$  реакции и  $\Delta Z_T^0$  ( $\text{SiO}_2$ ) (согласованная величина). Поскольку при этом имеет место комбинирование линейных ( $\Delta Z_T$ ) и нелинейных ( $\Delta Z_T^0$  ( $\text{SiO}_2$ )) зависимостей,  $\Delta Z_T^0$  ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) не зависит строго линейно от температуры.

От температуры 1000 к 298° К выполнена экстраполяция ( $\Delta Z_{1000}^0$  ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) = -275,57 ккал/моль) с применением табулированных ( $H_T - H_{298}$ ) и ( $S_T - S_{298}$ ) величин по (Org, 1953) и принятой стандартной энтропии  $S_{298}^0 = 34,7$  э. е. В результате получены согласованные величины энтальпии образования  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (ккал/моль):

$$\Delta H_{298}^0 = -354,83 \text{ (из элементов) и } -10,23 \text{ (из окислов)}.$$

Стандартные свободные энергии образования  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , рассчитанные из согласованных величин  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$ , равны (ккал/моль):

$$\Delta Z_{298}^0 = -330,75 \text{ (из элементов) и } -9,19 \text{ (из окислов)}.$$

Погрешность полученных значений оценить трудно. Если исходить из расхождений различных экспериментальных данных (рис. 11), то максимальные предельные величины не должны превышать  $\pm 2$  ккал.

Если же исходить только из погрешностей в уравнениях  $\Delta Z_T = \varphi(T)$  (прямая б),  $C_p = \varphi(T)$  и  $S_{298}^0$ , то суммарная погрешность составит величину порядка  $\pm 1$  ккал.

Полученные таким образом согласованные стандартные константы использованы для вычисления  $\Delta Z_T^0(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$  в интервале 298—1000° К.

Линейная экстраполяция по использованному высокотемпературному уравнению от 1000 к 298° К дает  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) = -329,8$ ; расхождение в пределах возможной погрешности определения.

## ФЕРРОСИЛИТ $\text{FeSiO}_3$

### Физические свойства

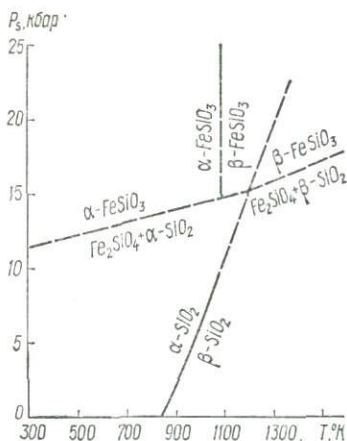
$M = 131,93$  г/моль

Сингония моноклинная и ромбическая. Чистый  $\text{FeSiO}_3$  в стандартных условиях метастабилен, но становится устойчивым при высоких давлениях (рис. 12). Рекомендуются следующие значения  $\rho$  и  $V$  (Robie et al., 1967):

для синтетического клиноферросилита ( $\alpha\text{-FeSiO}_3$ ) —  $\rho = 4,005 \pm 0,002$  г/см<sup>3</sup>,  $V = 32,943 \pm 0,011$  см<sup>3</sup>/моль;

для синтетического ортоферросилита ( $\beta\text{-FeSiO}_3$ ) —  $\rho = 3,998 \pm 0,004$  г/см<sup>3</sup>,  $V = 33,00 \pm 0,02$  см<sup>3</sup>/моль. В литературе приводятся и другие, несколько отличающи-

Рис. 12.  $P$ — $T$ -диаграмма устойчивости ферросилита (сплошные линии — экспериментальные равновесные данные, пунктирные линии — данные, полученные расчетным экстраполированием).



ся величины мольного объема  $\beta\text{-FeSiO}_3$  (см<sup>3</sup>/моль): 33,4 (Lindsley et al., 1964), 33,06 (Evans, 1965).

**Полиморфные и фазовые превращения.** Экспериментально установлено (Lindsley, Boyd, 1965), что в интервале 20—40 кбар имеет место инверсия моноклинный  $\rightleftharpoons$  ромбический ферросилит:

$$T_{\alpha \rightarrow \beta} = 1088^\circ \text{ К}, \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 0 \text{ (принято ориентировочно, учитывая малое значение } \Delta V \text{ инверсии);}$$

$$T_{s \rightarrow l} = 1553^\circ \text{ К (при } P = 17,5 \text{ кбар), (Lindsley et al., 1968),}$$

$$\Delta H_{s \rightarrow l} = ?$$

## Термодинамические свойства

**Энтальпия образования**  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). Известно единственное определение  $\Delta H_{298}^0$  ( $\text{FeSiO}_3$ ) термохимическими методами — из теплот растворения природных пироксенов (Sahama, Torgeson, 1949). Однако в этих опытах изучались Fe — Mg-пироксены, а значение  $\Delta H_{298}^0$  ( $\text{FeSiO}_3$ ) найдено линейной экстраполяцией. Полученная величина — 6,9 (из окислов) вошла в большинство справочников в пересчете на  $\Delta H_{298}^0$  из элементов (—276,0 по Rossini et al., 1952; Latimer, 1952 и др.; —288,2 по Карпову и др., 1968; —288 по Wagman et al., 1968).

**Энтропия**  $S_{298}^0$  (э. е.). Достоверные определения энтропии ферросилита методами низкотемпературной калориметрии неизвестны. В некоторых справочниках приводятся ориентировочные величины:

23,0 (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Sahama, Torgeson, 1949);

20,9 (Latimer, 1952; Карпов и др., 1968);

20,3 (Карапетьянц, 1961).

Две последние величины представляются заниженными, поскольку они заметно меньше суммы энтропий слагающих окислов ( $\sim 24,0$ ).

**Изобарно-изотермический потенциал образования**  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).

Комбинирование имеющихся значений  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  для  $\text{FeSiO}_3$  и слагающих окислов дает крайние значения  $\Delta Z_{298}^0$  от —3,4 до —6,6 (из окислов), что отвечает —266,6 и —269,8 (из элементов). В сводке И. К. Карпова и др. (1968) даны величины —268,4 и —269,2.

**Теплоемкость.** Калориметрические определения высокотемпературной теплоемкости чистого  $\text{FeSiO}_3$  не проводились. Известны только приближенные оценки, в частности Т. Сахама и Д. Торгесона (Sahama, Torgeson, 1949) использовали правило аддитивности:

$$C_p(\text{FeSiO}_3) = C_p(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) - C_p(\text{FeO}).$$

В справочнике В. И. Бабушкина и др. (1965) для  $\text{FeSiO}_3$  предлагается уравнение (также, видимо, расчетное):

$$C_p = 37,84 + 4,06 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Это уравнение используется в некоторых петрологических работах (Маракушев, 1968). Выполненный нами анализ экстраполяций с применением данного уравнения показал его непригодность для точных расчетов.

## Экспериментальные равновесные данные

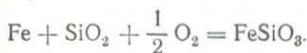
Ферросилит с пироксеновой структурой впервые получили Д. Линдсли и др. (Lindsley et al., 1964) при 1150°С и  $P = 18$  кбар. Обнаружено, что при 1000°С и  $P = 14$  кбар ферросилит разлагается на фаялит + кварц. Одновременно и независимо ферросилит был синтезирован при 1204°С и высоких давлениях С. Акимото и др. (Akimoto et al., 1965), которые для реакции



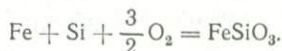
определили  $\Delta Z_{1477} = -1,4$  ккал/моль.

Для той же реакции А. Муан (Muан et al., 1964) при 1250—1300° С нашел  $\Delta Z_{1523} = \sim -1,0$  ккал/моль. В другой работе А. Муан (Muан, 1967) предлагает  $\Delta Z_{1473} = -1,2$  ккал/моль.

К. Китаёма и Т. Кацура (Kitayama, Katsura, 1968), ссылаясь на ряд работ (Schwerdtfeger, Muан, 1966; Muан et al., 1964), приводят близкую величину  $\Delta Z_{1423} = -1,3 \pm 0,3$  ккал/моль. Из собственных экспериментальных исследований К. Китаёма и Т. Кацура определили  $\Delta Z_{1473} = 41,7 \pm 0,2$  ккал/моль для реакции



Во всех приведенных выше работах  $\Delta Z_T$  соответствующих реакций даны для  $P_s = 1$  атм. Нами эти данные пересчитаны на  $\Delta Z_T^0$  образования ферросилита из элементов по реакции



При пересчете использованы согласованные термодинамические величины FeO и SiO<sub>2</sub> (рис. 13).

Дальнейшее уточнение  $P - T$ -границ устойчивости FeSiO<sub>3</sub> экспериментально проведено Д. Линдсли (Lindsley et al., 1968), который установил в системе Fe — Si — O<sub>2</sub>

две инвариантные ассоциации из пяти конденсированных фаз каждая:

1) *фаялит + кремнезем + ферросилит + железо + жидкость* ( $T = 1280^\circ \text{C}$ ,  $P = 17,5$  кбар,  $f_{\text{O}_2} = 10^{-10,85}$  атм);

2) *фаялит + кремнезем + ферросилит + магнетит + жидкость* ( $T = 1205^\circ \text{C}$ ,  $P = 17,0$  кбар,  $f_{\text{O}_2} = 10^{-7,25}$  атм). Из этих данных следует, что равновесие *ферросилит + фаялит + кремнезем* на диаграмме  $P_s - T$  может быть выражено прямой, проходящей наклонно через указанные точки (рис. 12).

В условиях равновесия для твердофазовой реакции



должно соблюдаться равенство

$$\Delta Z_{T,P} = \Delta Z_T + \int_1^P \Delta V dP = 0.$$

Допуская, что объемы твердых фаз с изменением давления остаются постоянными ( $\Delta V = \text{const}$ ), получаем

$$\Delta Z_T = -\Delta VP.$$

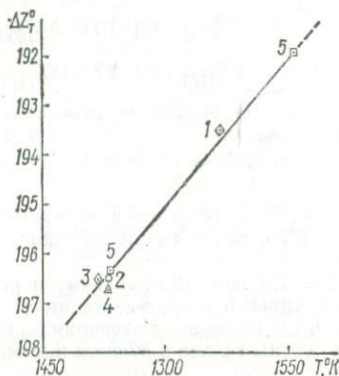


Рис. 13. Величины  $-\Delta Z_T^0$  (FeSiO<sub>3</sub>) (из элементов). Рассчитано из экспериментальных данных:

1 — (Muан, Nafziger, Roeder, 1964; Nafziger, Roeder, Muан, 1965); 2 — (Akimoto et al., 1965); 3 — (Muан, 1967); 4 — (Kitayama, Katsura, 1968); 5 — (Lindsley, Speidel, Nafziger, 1968).

По этому уравнению нами рассчитаны  $\Delta Z_T$  реакции и  $\Delta Z_T^0$  ферросилита. Для вычисления  $\Delta Z_T^0$  использованы рекомендуемые величины мольных объемов минералов и согласованные  $\Delta Z_T^0$  фаялита и кварца. Получены следующие значения (ккал/моль):

$$\Delta Z_{1553} = + 1,77, \Delta Z_{1553}^0 = - 191,96 \text{ (из элементов);}$$

$$\Delta Z_{1478} = + 1,71, \Delta Z_{1478}^0 = - 196,34 \text{ (из элементов).}$$

Данные других исследователей удовлетворительно согласуются с этими величинами (рис. 13), что свидетельствует также о надежности рекомендуемых термодинамических констант  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет согласованных термодинамических констант

Сравним экспериментальные и рассчитанные из стандартных констант величины изобарно-изотермического потенциала образования ферросилита. Поскольку экспериментальные данные об устойчивости  $\text{FeSiO}_3$  получены только в области высоких температур и в очень узком интервале ( $1470\text{--}1550^\circ \text{K}$ ), целесообразно сопоставить  $\Delta Z_T^0(\text{FeSiO}_3)$  при одинаковой температуре, например при  $1500^\circ \text{K}$ .

Из линейной зависимости (см. рис. 13) следует, что рассчитанная из независимых экспериментальных данных величина  $\Delta Z_{1500}^0(\text{FeSiO}_3) = -195,1 \pm 0,2$  ккал/моль. Расчет из  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  с использованием единственного уравнения  $C_p = \varphi(T)$  дает резко отличающиеся величины (ккал/моль):

$$\Delta Z_{1500}^0(\text{FeSiO}_3) = - 204,7 \text{ (максимальное значение, получено}$$

$$\text{комбинированием } \Delta H_{298}^0 = - 4,55 \text{ и } S_{298}^0 = 20,3);$$

$$\Delta Z_{1500}^0(\text{FeSiO}_3) = - 211,1 \text{ (минимальное значение, получено комбинированием}$$

$$\Delta H_{298}^0 = - 6,9 \text{ и } S_{298}^0 = 23,0).$$

Аналогичный расчет без использования уравнения  $C_p = \varphi(T)$  по первому приближению Абиha:

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

дает более близкие к экспериментальным величины:

$$\Delta Z_{1500}^0(\text{FeSiO}_3) = - 189,4 \text{ (максимальное значение);}$$

$$\Delta Z_{1500}^0(\text{FeSiO}_3) = - 195,8 \text{ (минимальное значение).}$$

Из сравнения приведенных цифр видно, что экстраполяция с использованием существующего приближенного уравнения  $C_p = \varphi(T)$  ведет к недопустимо большим расхождениям как с данными эксперимента (более 10 ккал), так и с данными расчета по линейному уравнению (10—20 ккал). Мы уже отмечали, что в большинстве случаев расхождение линейных и нелинейных экстраполяций в широком температурном интервале не превышает 1 ккал, реже — нескольких килокалорий.

Необходимо уточнить термодинамические константы ферросилита, основываясь на экспериментальных равновесных данных. При расчете термодинамических констант ферросилита мы сталкиваемся с определенными трудностями, поскольку уравнение  $C_p = \varphi(T)$  явно не пригодно для нелинейных экстраполяций, а температурный интервал, в котором получены экспериментальные данные (см. рис. 13), слишком узок, чтобы линейная экстраполяция к низким температурам была достаточно надежной. Поэтому после критического рассмотрения различных вариантов экстраполяций решено для расчета использовать  $P-T$ -диаграмму твердофазовых равновесий (см. рис. 12). Опыт экспериментального изучения разнообразных равновесий этого типа показывает, что в большинстве случаев границы между полями устойчивости в широких интервалах  $T$  и  $P$  представляют прямые линии или близки к ним. Поэтому при построении диаграммы устойчивости  $\text{FeSiO}_3$  проведена линейная экстраполяция равновесия ферросилит + фаялит + кварц с учетом объемных изменений при полиморфных превращениях. Изложим кратко ход расчета.

**Интервал 1553—1200° К.** Для равновесия  $2\beta\text{-FeSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \beta\text{-SiO}_2$   $\Delta V_s = +4,11 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\Delta Z_T = -9,82 \cdot 10^{-2} \cdot P \text{ кал}$ ,  $\frac{dP}{dT} = 6,67 \text{ атм/град}$  (из экспериментальных данных). Поскольку  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_T}{\Delta V_s}$ , то  $\Delta S_T = +0,66 \text{ э. е.}$

**Интервал 1200—1088° К.** Для равновесия  $2\beta\text{-FeSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \alpha\text{-SiO}_2$   $\Delta V_s = +3,08 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\Delta Z_T = -7,36 \cdot 10^{-2} \cdot P \text{ кал}$ . Поскольку для полиморфного превращения  $\beta\text{-Q} \rightarrow \alpha\text{-Q}$   $\Delta S = -0,34 \text{ э. е.}$ , то  $\Delta S_T = +0,32 \text{ э. е.}$  и  $\frac{dP}{dT} = 4,29 \text{ атм/град}$ .

**Интервал 1088—298° К.** Для равновесия  $2\alpha\text{-FeSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \alpha\text{-SiO}_2$   $\Delta V_s = +3,20 \text{ см}^3/\text{моль}$ ,  $\Delta Z_T = -7,65 \cdot 10^{-2} \cdot P \text{ кал}$ ,  $\Delta S_T = +0,32 \text{ э. е.}$ ,  $\frac{dP}{dT} = 4,13 \text{ атм/град}$ .

Из этих данных с использованием принятых величин для фаялита и кварца можно рассчитать термодинамические константы ферросилита.

Ход расчета можно проиллюстрировать примером для температуры 298° К.

Из диаграммы (см. рис. 12) следует, что при  $T = 298^\circ \text{ К}$ ,  $P = 11\,400 \text{ бар}$ :

1.  $\Delta Z_{298} = -7,65 \cdot 10^{-2} \cdot 11\,400 = -872 \text{ кал}$ . Откуда  $\Delta Z_{298}^0(\text{FeSiO}_3) = \frac{1}{2} (\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) + \Delta Z_{298}^0(\text{SiO}_2) - \Delta Z_{298}) = \frac{1}{2} \times (-330,75 - 204,76 + 0,87) = -267,32 \text{ ккал/моль}$  (из элементов), что отвечает  $\Delta Z_{298}^0(\text{FeSiO}_3) = -4,16 \text{ ккал/моль}$  (из окислов).

2.  $\Delta S_{298} = +0,32 \text{ э. е.}$  Тогда  $S_{298}^0(\text{FeSiO}_3) = \frac{1}{2} (S_{298}^0(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) + S_{298}^0(\text{SiO}_2) - \Delta S_{298}) = \frac{1}{2} (34,7 + 10,0 - 0,32) = 22,19 \text{ э. е.}$

3.  $\Delta H_{298} = \Delta Z_{298} + 298 \cdot \Delta S_{298} = -872 + 298 \cdot 0,32 = -0,78 \text{ ккал}$ . Тогда  $\Delta H_{298}^0(\text{FeSiO}_3) = \frac{1}{2} (\Delta H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{SiO}_4) + \Delta H_{298}^0(\text{SiO}_2) - \Delta H_{298}) =$

$= \frac{1}{2} (-354,83 - 217,72 + 0,78) = -285,89$  ккал/моль (из элементов), что отвечает  $\Delta H_{298}^0(\text{FeSiO}_3) = -4,73$  ккал/моль (из окислов).

Аналогичным образом рассчитаны термодинамические величины для  $\text{FeSiO}_3$  в интервале 400—1500° К (табл. 8).

Точность полученных данных определяется, главным образом, углом наклона  $\left(\frac{dP}{dT}\right)$  линии равновесия ферросилита. Изменение угла наклона в разумных пределах, допустим в пределах  $\pm 5$  кбар при 298° К, ведет к погрешности в оценке  $\Delta Z_{298}^0(\text{FeSiO}_3)$  всего лишь в  $\pm 0,4$  ккал/моль. При более высоких температурах погрешность соответственно уменьшается до величины порядка  $\pm 0,2$  ккал/моль при 1500° К.

## ГРЮНЕРИТ $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

### Физические свойства

$M = 1001,62$  г/моль

Сингония моноклиная. В природе наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов до 70%  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (Дир и др., 1965). Экспериментально синтезированы моноклинные амфиболы, содержащие до 65% магниальной молекулы (Schigmap, 1967). Для чистого  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (Robie et al., 1967)  $\rho = 3,603 \pm 0,006$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 277,96 \pm 0,49$  см<sup>3</sup>/моль.

Полиморфные превращения не установлены. При высоких температурах разлагается на фаялит и кварц не плавясь.

### Термодинамические свойства

Термохимические исследования грюнерита не проводились, и в справочной литературе нет каких-либо данных о  $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $\Delta Z_{298}^0$  и высокотемпературной теплоемкости  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  и других моноклиновых Fe — Mg-амфиболов.

### Экспериментальные равновесные данные

Количество успешных синтезов грюнерита весьма малочисленно. Фтористый грюнерит был синтезирован только в отсутствие воды путем кристаллизации стекла состава  $\text{FeSiO}_3$  в герметическом сосуде (Bowen, Schairer, 1935). Гидроксил-грюнерит впервые получили С. Флешен и Е. Осборн (Flaschen, Osborn, 1957), однако продукт оказался метастабильным и поле устойчивости установить не удалось. В опытах Ф. Бойда (Boyd, 1959) с составами, более богатыми железом, чем  $\text{Mg}_{10}\text{Fe}_{60}$ , вместо амфибола всегда появлялся фаялит, но на гипотетической диаграмме показано поле грюнерита, ограниченное при высоких температурах полем фаялит + кварц, а при низких температурах — полем миннесотаита  $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

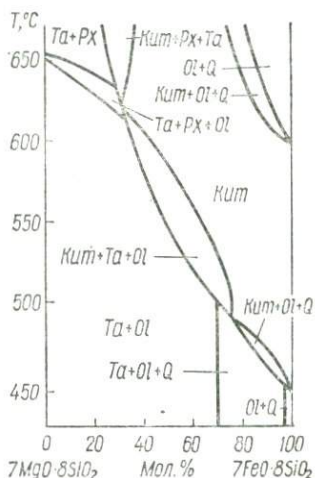
Устойчивость амфиболов серии куммингтонита — грюнерита была впервые исследована экспериментально К. Шюрманом (Schigmap,

1967) в гидротермальных условиях ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ бар}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 80 \text{ бар}$ ); причем из чистых Fe — Mg-смесей даже при давлениях до 6000 бар и различном содержании жидкой фазы куммингтонит не кристаллизовался и только при добавлении около 2% CaO синтезы оказались успешными.

Грюнерит с примесью CaO устойчив в температурной области от 450 до 595° С ( $\pm 10^\circ$ ), выше этой температуры устойчив парагенезис фаялит + кварц (рис. 14). Ниже 450° С также кристаллизовались фаялит + кварц. Появление этой ассоциации в низкотемпературной области, где на диаграмме Ф. Бойда (1961) находится поле миннесо-

Рис. 14. Фазовая диаграмма куммингтонита (с 2% CaO) при  $P_s = P_f = 1080 \text{ бар}$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ бар}$ ;  $P_{\text{CO}_2} = 80 \text{ бар}$ . Экспериментальные данные К. Шюрман (Schurmann, 1967).

Условные обозначения: *Kum* — куммингтонит, *Ta* — тальк, *Ol* — оливин, *Px* — пироксен, *Q* — кварц.



таита, представляется недостаточно аргументированным (всего лишь одна опытная точка при 440° С). Не исключено, что вследствие малых скоростей реакций при низких температурах кристаллизовались метастабильные фазы в поле устойчивости водных силикатов железа (грюнерита, миннесотагита или гриналита  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ).

Верхний предел устойчивости  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  подтверждается достаточным количеством опытных точек, не противоречит петрологическим данным об условиях образования грюнеритов (Семененко и др., 1956, 1963; Дир и др., 1965) и, видимо, отражает равновесие *грюнерит* + *фаялит* + *кварц*.

Из этих соображений для расчета термодинамических свойств грюнерита взяты  $P$ — $T$ -данные высокотемпературной устойчивости.

## Расчет согласованных термодинамических констант

Для реакции



равновесие экспериментально установлено при следующих параметрах:  $P_s = P_f \approx 1080 \text{ атм}$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1000 \text{ атм}$ ;  $T = 595^\circ \text{ С} = 868^\circ \text{ К}$ . Из этих данных можно рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta Z_T$ ) реакции при температуре равновесия (Мельник, Онопрненко, 1969). Для реакций дегидратации при высоких давлениях

$$\Delta Z_T = -RT \ln f_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta V_s P_s.$$

При  $T = 868^\circ \text{ К}$  и  $P_f = 1080 \text{ атм}$  коэффициент летучести воды  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,61$  (Holser, 1954) и  $f_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} = 610 \text{ атм}$ .

Используя принятые в данной сводке молярные объемы минералов, находим  $\Delta V_s = -13,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $\Delta V_s P_s = -13,5 \cdot 1080 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{моль} \approx -350 \text{ ккал}$ ;  $\Delta Z_{868} = -4,5758 \cdot 868 \cdot \lg 610 + 350 \approx -10710 \text{ ккал} \approx -10,71 \text{ ккал}$ .

Значения  $\Delta Z_{868}^0$  всех соединений, участвующих в реакции, кроме грюнерита, без ощутимой погрешности могут быть вычислены путем линейной интерполяции величин изобарно-изотермического потенциала образования между 800 и 900° К (ккал/моль):

$$\Delta Z_{868}^0 (\text{H}_2\text{O}) = -47,78; \quad \Delta Z_{868}^0 (\text{SiO}_2) = -180,18;$$

$$\Delta Z_{868}^0 (\text{Fe}_2\text{SiO}_4) = -285,79.$$

Суммируя полученные величины, находим

$$\Delta Z_{868}^0 (\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2) = \Delta Z_{868}^0 (\text{H}_2\text{O}) + 4,5\Delta Z_{868}^0 (\text{SiO}_2) + 3,5\Delta Z_{868}^0 (\text{Fe}_2\text{SiO}_4) - \Delta Z_{868} = -1848,15 \text{ ккал/моль}.$$

Приближенные значения  $\Delta Z_T^0 (\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)$  при других температурах можно вычислить, предположив, что стандартная энтропия грюнерита ( $S_{298}^0$ ) равна сумме энтропий окислов, слагающих силикат (принцип аддитивности):

$$S_{298}^0 (\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2) = 7S_{298}^0 (\text{FeO}) + 8S_{298}^0 (\text{SiO}_2) + S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}),$$

где  $S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O})$  — «парциальная» энтропия воды в кристаллической решетке амфибола, принятая нами равной 8,54 э. е. (по аналогии с антофиллитом), а  $S_{298}^0$  других окислов — согласованные табличные величины:

$$S_{298}^0 (\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2) = 7 \cdot 14,07 + 8 \cdot 10,00 + 8,54 = 187 \text{ э. е.}$$

Подставляя в уравнение приближенного расчета изобарно-изотермического потенциала образования

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

полученные  $\Delta Z_{868}^0$ ,  $S_{298}^0$  и табличные  $S_{298}^0$  для Fe, Si, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, находим соответствующие значения для  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  (ккал/моль):

$$\Delta H_{298}^0 = -2294,0 \text{ (из элементов)}, -39,8 \text{ (из окислов)};$$

$$\Delta Z_{298}^0 = -2141,0 \text{ (из элементов)}, -37,4 \text{ (из окислов)};$$

$$\Delta Z_T^0 = -2294,0 + 0,5136 \cdot T \text{ (из элементов)}.$$

Последнее уравнение использовано для вычисления термодинамических свойств  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  в интервале 298—1000° К (табл. 8).

Погрешность полученных значений  $\Delta Z_T^0$  оценить трудно. Если считать экспериментальные равновесные данные достоверными, то основную ошибку в расчеты должна вносить  $S_{298}^0$  грюнерита. При ориентировочной оценке энтропии по правилу аддитивности наиболее неопределенной величиной является «парциальная» энтропия воды. Допуская, что

$S_{298}^0 \text{H}_2\text{O}'$  взята с погрешностью 50% ( $\pm 4,3$  э. е.), получим ошибку в определении  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta Z_{298}^0$  порядка 2 ккал/моль; величина ошибки за счет линейной экстраполяции редко превышает 1 ккал/моль. Суммарная погрешность составит величину  $\pm 3$  ккал/моль при низких температурах и величину порядка  $\pm 1$  ккал/моль при высоких.

## МИННЕСОТАИТ $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

### Физические свойства

$M = 479,89$  г/моль

Сингония моноклинная. В природе предполагается образование непрерывного ряда твердых растворов с  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Дир и др., 1965). Экспериментально синтезированы тальки, содержащие до 95% железистой молекулы (Schurman, 1967). Для чистого  $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Robie et al., 1967)  $\rho = 3,239 \pm 0,064$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 146,3 \pm 2,9$  см<sup>3</sup>/моль.

Следует иметь в виду, что по некоторым экспериментальным данным (Forbes, 1969) растворение железа в тальке является сложным и ограниченным, в частности допускается образование окситалька, содержащего  $\text{Fe}^{3+}$ .

Полиморфные превращения не установлены. При высоких температурах разлагается на фаялит и кварц или равновесно переходит в грюнерит.

### Термодинамические свойства

Термохимические исследования миннесотаита не проводились и термодинамические константы неизвестны.

### Экспериментальные равновесные данные

Условия стабильности железистых тальков изучены крайне недостаточно. Термическое разложение при атмосферном давлении (ДТА) ведет к образованию смеси безводных продуктов — оксидов и силикатов. При повышенных давлениях миннесотаит становится неустойчив при сравнительно низких температурах, когда равновесие в силикатных системах устанавливается чрезвычайно медленно.

На диаграмме Ф. Бойда (1961) показан переход грюнерита в миннесотаит при снижении температуры. К. Шюрман (Schurmann, 1967) в гидротермальных условиях ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  бар,  $P_{\text{CO}_2} = 80$  бар) определил поле устойчивости куммингтонита и нашел область его перехода в ассоциацию тальк + оливин (железистость 0—70%) и тальк + оливин + кварц (железистость 70—95%); при железистости более 95% вместо талька образовывались оливин и кварц. К сожалению, состав тальков в указанных парагенезисах точно не определен, а широкое развитие железистых оливинов одновременно в низко- и высокотемпературной частях диаграммы ставит под сомнение равновесность фазовых переходов. Не исключено метастабильное развитие талька в поле устойчивости амфибола, что раньше было доказано на примере синтеза антофиллита (Greenwood, 1963). Поэтому верхний температурный предел устойчивости миннесотаита (порядка 450° С) представляется завышенным и требует уточнения. У. Форбс (Forbes, 1966) на основании экстраполя-

ции данных об устойчивости Fe—Mg-галлов в высокожелезистую область предположил, что чистый миннесотаит становится неустойчивым при  $T = \sim 275^\circ \text{C}$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$ . Эта величина предпочтительнее, хотя в указанных экспериментах равновесие, видимо, не достигнуто, и продукты разложения представляют сложные многофазные смеси.

В последнее время (данные И. П. Щербаня) миннесотаит успешно синтезирован в низкотемпературной гидротермальной области при  $T = 180^\circ \text{C}$  и  $P = 50\text{—}700 \text{ атм}$  из смеси природного сидерита ( $\sim 2\% \text{ MgO}$ ) и аморфного  $\text{SiO}_2$ . Диагностика силиката подтверждена рентгенографически.

### Расчет согласованных термодинамических констант

Предполагается, что для реакции разложения миннесотаита в гидротермальных условиях:



равновесие имеет место при  $P_s = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ атм}$ ,  $T = 275^\circ \text{C} = 548^\circ \text{K}$ . При этих параметрах  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,085$  (Holser, 1954) и  $f_{\text{H}_2\text{O}} = 85 \text{ атм}$ . Используя принятые нами молярные объемы минералов, находим  $\Delta V_s = -24,80 \text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $\Delta V_s P_s = -24,80 \cdot 1000 \text{ см}^3 \times \times \text{атм}/\text{моль} = -600 \text{ кал}$ . Подставляя найденные цифры в стандартное уравнение, получаем (для реакции разложения):

$$\Delta Z_{548} = -4,5758 \cdot 548 \lg 85 + 600 = -4240 \text{ кал} = -4,24 \text{ ккал}$$

Значения  $\Delta Z_{548}^0$  грюнерита, кварца и воды вычисляются путем линейной интерполяции соответствующих величин между  $500$  и  $600^\circ \text{K}$  (ккал/моль):  $\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 = -2012,55$ ;  $\text{SiO}_2 = -193,87$ ;  $\text{H}_2\text{O} = -51,79$ .

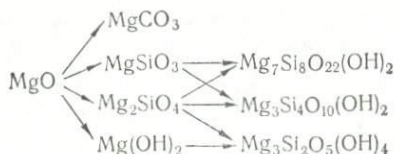
Суммируя (алгебраически) приведенные величины и  $\Delta Z_{548}$  реакции, находим  $\Delta Z_{548}^0 \text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = -1000,48 \text{ ккал/моль}$ . Приближенные

### Изобарно-изотермические потенциалы образования ( $-\Delta Z_T^0$ , ккал/моль)

Минерал	Формула	Темпе			
		298	400	500	600
Троилит	$\text{FeS}$	24,22	24,26	24,35	24,50
Пирит	$\text{FeS}_2$	38,30	37,31	35,99	34,50
Вюстит	$\text{FeO}$	58,40	56,75	55,14	53,47
Магнетит	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	241,59	233,34	225,46	217,80
Гематит	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	176,77	170,12	163,74	157,48
Гетит	$\alpha\text{-FeOOH}$	117,04	111,29	105,65	—
Сидерит	$\text{FeCO}_3$	162,40	156,47	150,73	145,04
Фаялит	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	330,75	322,52	314,55	306,66
Ферросилит	$\text{FeSiO}_3$	267,32	260,96	254,78	248,66
Грюнерит	$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	2141,0	2088,6	2037,2	1985,8
Миннесотаит	$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1069,9	1041,6	1013,9	986,1



Принципы согласования термодинамических констант минералов магния и железа совершенно идентичны. Общая схема взаимозависимостей следующая (реперные вещества, кроме  $MgO$ , исключены):



При сопоставлении расчетных и экспериментальных данных принималась во внимание также согласованность констант отдельных минералов, не связанных между собой непосредственно в цепи стрелками, например форстерита и энстатита.

### БРУСИТ $Mg(OH)_2$

#### Физические свойства

$M = 58,33$  г/моль

Сингония тригональная. Удельный вес брусита колеблется в пределах 2,36—2,41; для чистого  $Mg(OH)_2$  принято (Olsen, 1963; Robie et al., 1967)  $\rho = 2,368 \pm 0,006$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 24,63 \pm 0,07$  см<sup>3</sup>/моль. В структуре брусита магний может отчасти замещаться железом (Дир и др., 1966).

Полиморфные и фазовые превращения. Полиморфные превращения не доказаны. При нагревании разлагается на периклаз и воду, температура разложения по данным дифференциального термического анализа 400—500° С, термодинамические расчеты из табличных констант дают более низкую температуру диссоциации при  $P_{H_2O} = 1$  атм:

$$T = 550^\circ \text{ К}; \quad \Delta H = 19,8 \text{ ккал/моль}; \quad \Delta S = 36,0 \text{ э. е.}$$

#### Термодинамические свойства

Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). Калориметрическим методом (из теплот растворения) определены близкие величины стандартной энтальпии образования брусита (из окислов):  $-8,84 \pm 0,05$  — (Taylor, Wells, 1938);  $-8,84 \pm 0,025$  — (Torgeson, Sahama, 1948);  $-9,08 \pm 0,13$  — (Bennington, 1956), которые рекомендуются в большинстве справочников (Robie, Waldbaum, 1968; Наумов и др., 1971). В сводке Д. Лэнгмура (Langmuir, 1965) приводится значение  $-221,767 \pm$

$\pm 0,500$  (из элементов) или  $-9,65$  (из окислов); эти же величины рекомендуются в справочнике И. К. Карпова и др. (1968).

**Энтропия**  $S_{298}^0$  (э. е.). Во всех новых справочниках рекомендуется значение  $15,09 \pm 0,05$ ; в некоторых сводках приводятся величины 15,1; 16,0 (Карапетьянц, 1961, Карпов и др., 1968).

**Изобарно-изотермический потенциал образования**  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль). Величина  $\Delta Z_{298}^0$  брусита колеблется в узких пределах: от  $-6,44$  до  $-6,70$  (из окислов) и  $-199,23$  до  $-199,46$  (из элементов), только у Д. Лэнгмюра приведено  $-7,25$  и  $-200,021$ . Некоторые расхождения между отдельными справочниками объясняются, по-видимому, несогласованностью используемых при пересчетах термодинамических констант слагающих окислов и элементов. Расчеты  $\Delta Z_{298}^0(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  из экспериментальных определений произведения растворимости дают близкие значения:  $-199,39$  (Hostetler, 1963);  $-199,27$  (Horn, 1969).

**Теплосемкость.** Из двух известных уравнений высокотемпературной теплоемкости:

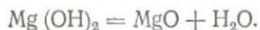
$$C_p = 10,4 + 27,0 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961),}$$

$$C_p = 13,04 + 15,80 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Kelley, 1960),}$$

второе рекомендуется во всех современных справочниках. Использование этого уравнения, однако, ограничивается сравнительно узким температурным интервалом (298—600° К).

### Экспериментальные равновесные данные

К настоящему времени выполнено значительное число экспериментов по изучению равновесного перехода брусит  $\rightleftharpoons$  периклаз при избытке воды:



Впервые это равновесие при высоких давлениях исследовано Г. Боуэном и О. Таттлом (Bowen, Tuttle, 1949). Равновесная кривая (рис. 15) была локализована на основании ограниченного числа точек, в которых при постоянных  $T$  и  $P$  осуществлялся переход брусита в периклаз или гидратация периклаза. Равновесная температура при  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1054,5 \text{ кг/см}^2$  оказалась равной примерно 890° С, длительность опытов 2—3 ч. При столь малой длительности опытов достижение равновесия маловероятно и полученные температуры представлялись завышенными; термодинамические расчеты (Николаев, 1952; Mac Donald, 1955) также показали значительно более низкое положение  $P$ — $T$ -кривой. Новые экспериментальные исследования привели к существенным изменениям параметров равновесия.

В работе Д. М. Рой и др. (Roy et al., 1953) равновесная кривая при  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  до 2000 атм находится в пределах 600—700° С. Впоследствии универсальная кривая вновь была исследована Д. Рой и Р. Рой (Roy, Roy, 1957) с использованием новой техники закалки. Новая кривая (рис. 15) находится примерно в 40—50° над рассчитанной кривой и экспериментальной кривой Д. Кеннеди (Kennedy, 1956). Расхождения с последней Д. Рой и Р. Рой объясняют градиентом температуры в очень большой печи Кеннеди. Тщательное определение положения равновесной кривой было выполнено затем У. Файфом (Fyfe, 1958). Его

результаты хорошо согласуются с данными Д. Кеннеди и расчетами, но отличаются от данных Д. Рой и Р. Рой. В работе У. Файфа независимо изучались давление пара для процессов гидратации периклаза и дегидратации брусита в предположении, что равновесная кривая расположена посередине между кривыми  $P-T$  реакций гидратации и дегидратации ( $\Delta P_{H_2O}$  между ними при  $T = \text{const}$  составляло около 150 атм, а  $\Delta T = \sim 10-15^\circ \text{C}$  при  $P_{H_2O} = \text{const}$ ).

Исследования Г. Барнса и У. Эрнста (Barnes, Ernst, 1963) дали результаты, близкие данным Д. Кеннеди и У. Файфа. В этой работе

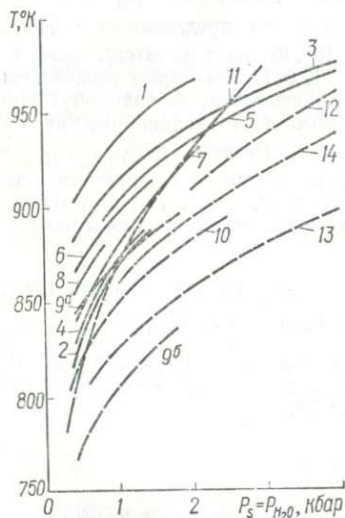


Рис. 15.  $P-T$ -кривые равновесия брусит + периклаз.

Экспериментальные данные: 1 — (Roy, et al., 1953); 2 — (Kennedy, 1956); 3 — (Roy, Roy, 1956); 4 — (Fyfe, 1958); 5 — (Walter et al., 1962); 6 — (Meyer, Yang, 1962); 7 — Barnes, Ernst, 1963); 8 — (Weber, Roy, 1965). Расчетные данные: 9 — (McDonald, 1955); 10 — (Weeks, 1956); 11 — (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961); 12 — (Kitahara, Kennedy, 1967); 13 — рассчитано нами  $\Delta H_{298}^0$  по (Robie, Waldbaum, 1968); 14 — рассчитано нами,  $\Delta H_{298}^0$  по (Langmuir, 1965, Карпов и др., 1968).

также изучалось влияние концентрации NaOH в растворе на положение равновесной кривой. Установлено, что  $P-T$ -кривая, представляющая моновариантное равновесие брусита, периклаза и 12,5-моляльного раствора NaOH, расположена ниже аналогичной равновесной кривой с чистой водой на  $65^\circ \text{C}$  при давлении флюида 2000 бар и на  $50^\circ \text{C}$  при 1000 бар. Аналогичное, но меньшее смещение отмечается и для 5,0-моляльного раствора NaOH.

В работе Л. Уолтера и др. (Walter et al., 1962), посвященной изучению системы  $\text{MgO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , установлено, что кривая равновесия брусит — периклаз проходит через точки  $635^\circ \text{C}$  при 1000 бар и  $700^\circ \text{C}$  при 4000 бар. Эти данные близки к уточненным данным (Roy, Roy, 1957). И наконец, исследования при сверхвысоких давлениях (Yamaoka et al., 1970) показали, что равновесная кривая проходит через точки 810 (10 кбар), 945 (20 кбар), 1000 (32 кбар) и  $975^\circ \text{C}$  (40 кбар); при давлении около 30 кбар кривая меняет наклон с положительного на отрицательный.

#### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных.

##### Расчет согласованных термодинамических констант

Из приведенного обзора видно, что расхождение по температуре при экспериментальных определениях равновесной  $P-T$ -кривой достигают  $50-80^\circ \text{C}$ . Причиной расхождений могут быть кинетические факторы — малая скорость протекания реакций, особенно вблизи равнове-

сия, и образование метастабильных фаз. Расхождения экспериментальных данных обсуждаются в работе Дж. Вебер, Р. Рой (Weber, Roy, 1965), где рассмотрена кинетика диссоциации брусита, и причиной расхождений считается различие в степени дисперсности исходных и (или) конечных продуктов. Термодинамическое обоснование влияния степени дисперсности на положение кривых равновесия рассматривалось также П. Хостетлером (Hostetler, 1963). Вероятно, наиболее достоверны экспериментальные данные У. Файфа, в которых учитывалась скорость протекания обеих реакций как в прямом, так и в обратном направлении. К тому же эти данные очень близки к результатам исследований Д. Кеннеди, а также Г. Барнса и У. Эрнста.

Кривая  $P-T$  равновесия брусит  $\rightleftharpoons$  периклаз неоднократно рассчитывалась из термохимических величин. Еще в 1952 г. В. А. Николаев на основании расчетов показал недостоверность экспериментальных данных Г. Боуэна и О. Таттла. Приведенная на рис. 15 расчетная кривая позаимствована из более поздней работы В. А. Николаева и В. В. Доливо-Добровольского (1961). Впоследствии были выполнены работы (Mc Donald, 1955; Weeks, 1956; Kitahara, Kennedy, 1967), результаты которых приведены на том же графике. В области умеренных давлений отмечается удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных данных, расхождения по температуре порядка 20—40° С. При более высоких давлениях расхождения увеличиваются. Расхождения между отдельными расчетными кривыми вызваны, по-видимому, различиями исходных термохимических констант и недостаточной изученностью свойств водяного пара при высоких давлениях и температурах, а также приближенностью графических методов решения задачи.

Новые расчеты показали, что с экспериментальными данными лучше согласуется  $P-T$ -кривая, вычисленная с использованием  $\Delta H_{298}^0(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  по Д. Лэнгмюру и рекомендованных  $S_{298}^0$  и  $C_p = \varphi(T)$ . Использование чаще фигурирующих в новых работах значений  $\Delta H_{298}^0 = -8,84$  и  $-9,08$  (Robie, Waldbaum, 1968; Кусков и др., 1970) ведет к расхождению с экспериментом до 30—40° (рис. 15 кривые 13 и 14). Причиной расхождений может быть также экстраполяция уравнения высокотемпературной теплоемкости брусита до  $T = 600-950^\circ \text{K}$ , однако сравнение с линейной экстраполяцией ( $\Delta C_p = 0$ ) показало, что погрешность в вычислении  $\Delta Z_T$  реакции не превышает 0,3 ккал/моль или 10—20° К.

Поэтому, несмотря на некоторую неопределенность  $\Delta H_{298}^0(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ , рекомендуемого в сводках Д. Лэнгмюра (Langmuir, 1965) и И. К. Карпова и др. (1968), этой величине следует отдать предпочтение, особенно при расчетах высокотемпературных равновесий. В табл. 11 приведены согласованные термодинамические константы брусита.

## МАГНЕЗИТ $\text{MgCO}_3$

### Физические свойства

$M = 84,32$  г/моль

Сингония тригональная.  $\text{MgCO}_3$  образует непрерывную серию твердых растворов с  $\text{FeCO}_3$ . Для чистого  $\text{MgCO}_3$  (Robie et al., 1967)  $\rho = 3,0095 \pm 0,0014$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 28,018$  см<sup>3</sup>/моль.

Полиморфные и фазовые превращения. Полиморфные превращения не установлены. При нагревании разлагается на  $\text{MgO}$  (периклаз) и

CO<sub>2</sub>. Для дифференциальных кривых нагревания характерен эндотермический пик при температуре около 650° С (Дир и др., 1966). По данным многочисленных экспериментальных работ, сводка которых приведена Д. Лэнгмюром (Langmuir, 1965), температура диссоциации магнезита находится в пределах 323—481° С. Термодинамические расчеты дают при  $P_{CO_2} = 1 \text{ атм}$   $T = 680^\circ \text{ К}$ ;  $\Delta H = 27,2 \text{ ккал/моль}$ ;  $\Delta S = 40,0 \text{ э. е.}$

### Термодинамические свойства

**Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль).** В большинстве справочников рекомендуются значения  $-28,11 \pm 0,30$  (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Rossini, 1962) и  $-28,23 \pm 0,20$  (Robie, 1965; Robie, Waldbaum, 1968). Однако после ревизии экспериментальных и расчетных данных по устойчивости магнезита при низких  $T$  и  $P$  (Langmuir, 1965) было рекомендовано значение  $-24,027$  (из окислов) или  $-261,881$  (из элементов), которое также вошло в ряд справочников (Карпов и др., 1968; Наумов и др., 1971). Близкое значение  $\Delta H_{298}^0 = -260,4$  (из элементов) было получено путем измерения теплот растворения MgO и MgCO<sub>3</sub> (Капустинский, Стаханова, 1954). Расхождения слишком велики, и необходима проверка рекомендуемых значений энтальпии образования магнезита.

**Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.).** Во всех современных сводках рекомендуется величина  $15,7 \pm 0,2$  (Robie, Waldbaum, 1968; Наумов и др., 1971). Д. Лэнгмюр использует близкое значение  $-15,73$ .

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).** Комбинирование двух наиболее часто используемых величин  $\Delta H_{298}^0 = -28,23$  и  $-24,027$  и  $S_{298}^0 = 15,7$  дает значение  $\Delta Z_{298}^0$  соответственно  $-15,78$  и  $-11,57$  (из окислов) или  $-246,11$  и  $-241,90$  (из элементов). Новые исследования растворимости MgCO<sub>3</sub> (Horn, 1969; Christ, Hostetler, 1970) подтверждают первую из этих двух величин, в частности Дж. Хорн вычислил  $\Delta Z_{298}^0 = -246,30 \pm 0,10$ . К. Крайст и П. Хостетлер прямо указывают на ошибочность термодинамических констант магнезита, предложенных Д. Лэнгмюром.

**Теплоемкость.** Известны два уравнения, описывающие зависимость теплоемкости MgCO<sub>3</sub> от температуры в интервале 298—750° К:

$$C_p = 21,29 + 9,36 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,36 \cdot 10^5 \cdot T^{-2};$$

$$C_p = 18,62 + 13,80 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,16 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Второе уравнение рекомендуется в новейших сводках (Карпов и др., 1968; Наумов и др., 1971) и принято в данной работе.

### Экспериментальные равновесные данные

Р. Харкер и О. Таттл (Harker, Tuttle, 1955) изучили разложение магнезита при температуре до 900° С и давлении до 40 000 psi (2720 атм). Эти эксперименты позволили установить положение равновесной  $P$ — $T$ -кривой (рис. 16), хотя число точек, в которых процесс был действительно обратимым, невелико, что вызвало критические замечания (Langmuir, 1965). Новые эксперименты подтвердили данные Р. Харкера и О. Таттла.

Так, Л. Уолтер и др. (Walter et al., 1962), исследуя равновесия в системе  $MgO - CO_2 - H_2O$ , установили, что при давлении 1000 бар магнезит диссоциирует при  $780^\circ C$ . Универсальная кривая реакции  $MgCO_3 + Mg(OH)_2 = MgO + \text{пар}$  проходит через точки  $630^\circ C$  при 1000 бар и  $700^\circ C$  при 4000 бар. Впоследствии эти данные были использованы Л. Уолтером (Walter, 1963) для расчета величин летучести  $CO_2$  в смеси с  $H_2O$ . Х. Винклер (Winkler, 1965) получил кривые в координатах содержание  $CO_2$  (мол.%) —  $T$  при  $P_s = P_f = P_{CO_2} + P_{H_2O} = 1000 \text{ бар}$ . Экстраполяция к газовой фазе, состоящей из чистой углекислоты, дала равновесную температуру  $778^\circ C$ . Известны также опыты по прособразованию магнезита с кварцем в тальк, серпентин, форстерит (Johannes, 1967).

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет согласованных термодинамических констант

Из рис. 16 видно, что экспериментальные и расчетные кривые для равновесия магнезита с периклазом при избытке  $CO_2$  прекрасно согласуются, если использовать термодинамические константы, рекомендуемые Р. Роби. Поэтому использование этих констант в расчетах (Weeks, 1956; Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Metz et al., 1968; Мельник, Ярощук, 1970<sup>a</sup>) вполне обосновано. Некоторые расхождения в ранних работах вызваны неопределенностью свойств углекислоты при высоких давлениях. Введение соответствующих поправок на  $\gamma_{CO_2}$  при

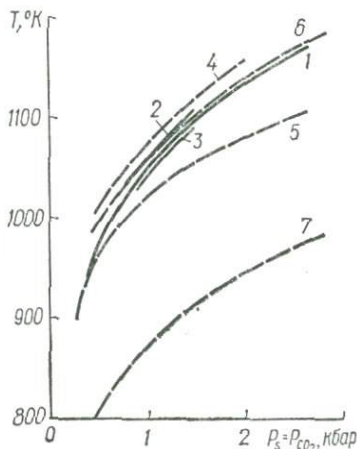


Рис. 16.  $P-T$ -кривые равновесия магнезит + периклаз.

Экспериментальные данные: 1 — (Harker, Tuttle, 1955); 2 — (Walter et al., 1962); 3 — (Winkler, 1965). Расчетные данные: 4 — (Weeks, 1956); 5 — (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961); 6 — рассчитано,  $\Delta H_{298}^0$  по (Robie, 1965); 7 — рассчитано,  $\Delta H_{298}^0$  по (Langmuir, 1965).

$P \geq 1500 \text{ атм}$  дает отличное согласование расчета с экспериментом. Расчет с использованием  $\Delta H_{298}^0$  по Д. Лэнгмюру ведет к расхождению по температуре до  $200^\circ K$ , что подтверждает выводы, основанные на изучении растворимости магнезита (Horn, 1969; Christ, Hostetler, 1970), об ошибочности указанной величины.

В табл. 11 приведены рекомендуемые значения  $\Delta Z_T^0$  магнезита до  $1300^\circ K$ , вычисленные из принятых стандартных констант:  $\Delta H_{298}^0 = -266,04 \text{ ккал/моль}$ ;  $S_{298}^0 = 15,7 \text{ э. е.}$ ; и табличных констант элементов и окислов.

Погрешность  $\Delta Z_T^0$  составляет величину порядка  $\pm 0,3 \div \pm 0,4$  ккал/моль при низких  $T$  и может возрасти до  $\pm 0,5 \div 1,0$  ккал/моль при высоких  $T$ , главным образом, за счет использования уравнения  $C_p = \varphi(T)$  при  $T > 750^\circ \text{K}$ .

## ФОРСТЕРИТ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

### Физические свойства

$M = 140,71$  г/моль

**Сингония ромбическая.** Мольный объем чистого  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  равен  $43,6\text{--}43,8$  см<sup>3</sup>/моль (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Olsen, 1963; Ларсен, Берман, 1965); рекомендуемые величины  $\rho = 3,217$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 43,74$  см<sup>3</sup>/моль. Близкие значения приведены в сводке Р. А. Роби и др. (Robie et al., 1967) —  $43,79$  см<sup>3</sup>/моль и в работах Л. Медарис (Medaris, 1969) —  $43,62$  см<sup>3</sup>/моль.

**Полиморфные и фазовые превращения.** При низких давлениях полиморфные превращения не установлены; при  $P = 175 \pm 55$  кбар и  $1500^\circ \text{C}$  предполагается переход ромбического форстерита в  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  со структурой шпинели (Ringwood, 1958, 1962). Форстерит плавится при  $2163^\circ \text{K}$  (Robie, Waldbaum, 1968), с ростом давления температура плавления возрастает, температурный градиент составляет  $5^\circ$  на 1 кбар (Davis, England, 1963).

### Термодинамические свойства

**Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль).** В большинстве справочников приведена величина  $-15,120 \pm 0,120$  (из окислов), найденная из теплот растворения природных оливинов (Torgeson, Sahama, 1948). Этим же методом А. Ф. Капустинский и К. К. Самплавская (1961) определили —  $504,85$  (из элементов), что отвечает —  $11,8$  (из окислов). Е. Дж. Кинг и др. (King et al., 1967) получили величину  $-13,86 \pm \pm 0,3$  (из окислов), которая вошла в некоторые справочники (Наумов и др., 1971). Первая из приведенных величин представляется более надежной, особенно если учесть, что в этой же работе методом измерения теплот растворения определены энтальпии образования не только оливинов, но и пироксенов. Согласованное значение  $\Delta H_{298}^0(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$  (из элементов) равно  $-520,44$ .

**Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.).** Известно единственное значение энтропии форстерита —  $22,75$ , которое вошло во все справочники.

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).** Комбинирование рекомендуемых значений  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  дает  $\Delta Z_{298}^0 = -15,07$  (из окислов) и  $-492,03$  (из элементов).

**Теплоемкость.** Известно одно уравнение, описывающее температурную зависимость теплоемкости форстерита в интервале  $298\text{--}1800^\circ \text{K}$  (Огг, 1953):

$$C_p = 35,81 + 6,54 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,52 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} (0,4\%).$$

В табл. 11 приведены величины  $\Delta Z_T^0$  (из элементов), рассчитанные на основе принятых стандартных констант. При высоких температурах

эти величины могут заметно отличаться от  $\Delta Z_T^0$ , полученных другими методами. Так, Д. Хендерсон и Дж. Тэйлор (Henderson, Taylor, 1966) при обработке экспериментальных данных вычислили  $\Delta Z_T^0$  форстерита при  $1550^\circ \text{C}$ . Величина оказалась равной  $-9,4$  ккал/моль, что заметно отличается от табличной (порядка  $-15$  ккал/моль). Для анализа причин расхождений данных недостаточно.

## ЭНСТАТИТ $\text{MgSiO}_3$

### Физические свойства

$M = 100,40$  г/моль

Сингония моноклиная (клиноэнстатит), у высокотемпературной модификации (энстатит) — ромбическая, у другой высокотемпературной модификации (протоэнстатит) — также ромбическая. Для клиноэнстатита (Дир и др., 1966)  $\rho = 3,2104$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 31,27$  см<sup>3</sup>/моль.

В других работах приводятся значительно отличающиеся величины  $V$ : 31,39 (Greenwood, 1963; Medaris, 1969), 31,47 (Robie et al., 1967; Карпов и др., 1968), 31,88 (Kitahara et al., 1966). Мольный объем энстатита практически не отличается от объема клиноэнстатита (31,44 по сводке R. A. Robie et al., 1967), протоэнстатит менее плотный:  $V = 32,38$ .

**Полиморфные и фазовые превращения.** Фазовые отношения  $\text{MgSiO}_3$  в координатах  $T-P$  показаны на рис. 17 (Boyd, England, 1965). Температуры переходов точно не установлены, энергетические эффекты также не измерены. Только для перехода клиноэнстатита в протоэнстатит определена теплота превращения —  $0,5$  ккал/моль (Бережной, Кордюк, 1960), однако при вычислении термодинамических величин этот эффект не учитывался (Robie, Waldbaum, 1968).

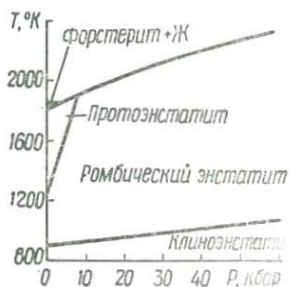


Рис. 17. Фазовые отношения  $\text{MgSiO}_3$  в координатах  $P-T$  (Boyd, England, 1965).

### Термодинамические свойства

**Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль).** Величина  $-8,690 \pm 0,150$  (из окислов) найдена из теплот растворения природных пироксенов (Torgeson, Sahama, 1948) и вошла во все справочники. Пересчет дает согласованное значение  $-370,21$  (из элементов).

**Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.).** Известно единственное определение энтропии энстатита. Полученная величина  $16,22$  вошла во все справочники.

**Изобарно-изотермический потенциал образования  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль).** Комбинирование  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  дает  $\Delta Z_{298}^0 = -8,62$  (из окислов) и  $-349,47$  (из элементов).

**Теплоемкость.** Для клиноэнстатита во всех справочниках приведено уравнение, используемое в интервале  $298-1600^\circ \text{K}$ :

$$C_p = 24,55 + 4,74 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,28 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

В табл. 11 даны величины  $\Delta Z_T^0$  (из элементов) энстатита, рассчитанные на основе принятых стандартных констант без учета энергетических эффектов полиморфных превращений. При высоких температурах  $\Delta Z_T^0$  энстатита, так же как и форстерита, не согласуется с экспериментальными определениями (Henderson, Taylor, 1966), однако расхождение сравнительно невелико, порядка 2,0—2,5 ккал.

## АНТОФИЛЛИТ $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$

### Физические свойства

$M = 780,86$  г/моль

**Сингония ромбическая.** Удельный вес антофиллита, по данным различных авторов, колеблется в значительных пределах — от 2,84 до 3,10; для чистого  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$  принято (Rabbit, 1948; Винчелл, 1949)  $\rho = 2,86$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 273,0$  см<sup>3</sup>/моль.

Близкие значения приведены в других современных сводках, в частности, Р. А. Роби и др. (Robie et al., 1967), основываясь на данных Дж. Рэббит, рекомендуют  $V = 274,0 \pm 3,5$  см<sup>3</sup>/моль. Заметно отличающуюся величину  $V = 264,47$  см<sup>3</sup>/моль использовал в своих расчетах Х. Гринвуд (Greenwood, 1963). Все приведенные выше величины  $\rho$  и  $V$  найдены путем экстраполяции измерений плотности природных амфиболов к магнезиальному конечному члену, только в сводке

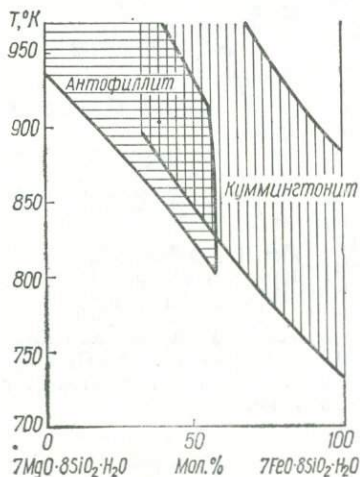


Рис. 18. Сравнение областей устойчивости синтетических антофиллитов и куммингтонитов. Вдвойне заштрихованное поле показывает  $T$ - $x$ -область, в которой могли бы сосуществовать антофиллит и куммингтонит с одинаковым соотношением Mg/Fe (Schurmann, 1967; Hinrichsen 1967).

А. Винчелла указана плотность чистого синтетического антофиллита. Поэтому рекомендуемые значения нельзя считать достаточно надежными, их погрешность составляет величину порядка 3—5%.

Антофиллиты — существенно магнезиальные амфиболы и в природе составы более чем с 40%  $Fe_7Si_8O_{22}(OH)_{10}$  неизвестны (Дир и др., 1965). При  $P_{H_2O} = 1000$  бар и 500—700° С синтезированы антофиллиты, содержащие до 60% железистого компонента (Hinrichsen, 1967). Предполагается перекрытие областей устойчивости ромбических и моноклинных амфиболов (рис. 18) в системе  $MgO - FeO - SiO_2 - H_2O$  (Schurman, 1967).

**Полиморфные и фазовые превращения.** Полиморфные превращения не установлены. При нагревании разлагается на энстатит, кварц и воду.

## Термодинамические свойства

**Энтальпия образования** —  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). У. Уикс (Weeks, 1955) определил энтальпию образования антофиллита, равную  $-72,880 \pm \pm 1,800$  (из окислов), методом измерения теплоты растворения природного амфибола в смеси 20% HCl и 5% HF при 81° С. Эта величина вошла в некоторые справочники. Пересчет дает согласованное значение  $-2889,56$  (из элементов).

**Энтропия**  $S_{298}^0$  (э. е.). Стандартная энтропия антофиллита калориметрически не определялась. В литературе приводятся только приближенные или рассчитанные из равновесных данных значения  $S_{298}^0$ . Х. Гринвуд (Greenwood, 1963) рекомендовал величину 136,6 э. е. Эта величина, по-видимому, несколько завышена, поскольку аналогичные приближенные расчеты энтропии, как аддитивной величины (суммы энтропий окислов, слагающих силикат), дают более низкие значения (Мельник, Оноприенко, 1969). Если принять «парциальную» энтропию воды в кристаллической решетке силиката равной  $S_{298}^0$  льда ( $\sim 9,4$ ), то  $S_{298}^0(\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2) = 134,5$ . Если же считать, как это делают некоторые авторы (Bennington, 1956), что «парциальная» энтропия воды в силикате и брусите —  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  одинакова, то  $S_{298}^0 = 133,7$ . Расчет из экспериментальных равновесных данных дает значение  $S_{298}^0 = 133,62 \pm 0,32$ . Величина  $127,8 \pm 5$ , приведенная в справочнике Г. Б. Наумова и др. (1971), представляется заниженной.

**Изобарно-изотермический потенциал образования**  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль). Комбинирование принятой величины  $\Delta H_{298}^0$  и крайних значений  $S_{298}^0$  (136,6 и 127,8 э. е.) дает  $-71,33$  и  $-68,71$  (из окислов);  $-2718,73$  и  $-2716,11$  (из элементов). Расчет из  $S_{298}^0 = 133,62$  э. е. дает  $\Delta Z_{298}^0 = -70,44$  (из окислов) и  $-2717,84$  (из элементов). Последняя величина несколько отличается от опубликованной ранее (Мельник, Оноприенко, 1969) в связи с корректировкой констант слагающих окислов.

**Теплоемкость.** Известно только одно уравнение, приближенно описывающее зависимость теплоемкости от температуры (Birch, 1942; Greenwood, 1963):

$$C_p = 199,0 + 34,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 52,3 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

Это уравнение использовано для расчета термодинамических констант антофиллита до 1100° К.

## Экспериментальные равновесные данные

Антофиллит был впервые синтезирован Н. Боуэном и О. Таттлом (Bowen, Tuttle, 1949) при нагревании талька в течение 1 ч при 800° С и  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \sim 1050$  атм. Более длительное нагревание в тех же условиях вело к разложению антофиллита на энстатит и кварц. В результате на основании этих опытов сделан общий вывод о метастабильности  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  и отсутствии поля его устойчивости.

В некоторых последующих экспериментах (Yoder, 1952; Boyd, 1959) антофиллит также удавалось получить только в виде метастабильной фазы, что заставило искать объяснения его устойчивого существования в

природе введением ряда ограничений. Так, Х. Иодер (Yoder, 1952) предположил, что антофиллит мог быть устойчив только в системах с недостатком воды. В. С. Соболев (1952) отнес поле устойчивости антофиллита в область давлений свыше 8000 атм. Последующие экспериментальные исследования не подтвердили этих предположений.

Антофиллит впервые успешно синтезирован как устойчивая фаза У. Файфом (Fyfe, 1962) в более длительных экспериментах с использованием природного антофиллита в качестве затравки. Верхний предел устойчивости чистого магнезиального амфибола (отношение  $MgO : SiO_2 = 7 : 8$ ) в присутствии избытка водяного пара определен в  $760 \pm 10^\circ C$  при  $P_{\text{флюида}} \approx \approx P_{H_2O} = 2000 \text{ бар}$ .

Поля устойчивости антофиллита в породах (шихте) с различным отношением  $MgO : SiO_2$  были затем определены Х. Гринвудом (Greenwood, 1963) при  $P_{H_2O} = 1000$  и  $2000 \text{ бар}$ . Основные экспериментальные труд-

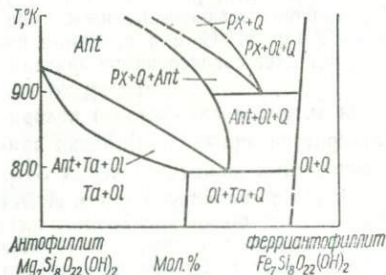


Рис. 19. Псевдобинарная  $T-x$ -диаграмма антофиллитового ряда смешанных кристаллов, построенная по экспериментальным данным (Hinrichsen, 1967).

Условные обозначения: *Ant* — антофиллит, *Ta* — тальк, *Ol* — оливин, *Q* — кварц, *Px* — пироксен.

ности заключались в чрезвычайно медленном росте антофиллита и быстром росте талька. Оказалось, что тальк вследствие кинетических факторов легко образуется как метастабильная фаза в полях устойчивости других соединений, что не дает возможности судить о действительном равновесии на основании только кратковременных опытов. Потребовалась разработка специальной методики и значительная длительность каждого опыта (до 119 дней) для надежного определения условий равновесия. Х. Гринвуд установил с достаточной точностью следующие точки на кривых моновариантного равновесия, определяющих верхний предел устойчивости антофиллита:

при отношении  $MgO : SiO_2 = 7 : 8$



$$T = 764 \pm 5^\circ C, P_{H_2O} = 2000 \text{ бар}.$$

Для давления в 1000 бар приводится равновесная  $T = 750^\circ C$ , не базирующаяся на непосредственных результатах опытов, которые даны в таблицах;

при отношении  $MgO : SiO_2 = 1 : 1$



$$T = 703 \pm 8^\circ C, P_{H_2O} = 2000 \text{ бар}.$$

Равновесные значения  $P_{H_2O}$  и  $T$  первой реакции очень близки к значениям У. Файфа.

Т. Хинрихсен (Hinrichsen, 1967) изучил условия образования магнезиально-железистых амфиболов ряда антофиллит — ферроантофиллит при  $P_{H_2O} = 1000 \text{ бар}$  и  $T = 500-700^\circ C$ . В этих эксперимен-

тах подтверждена устойчивость автофиллитов в широком интервале температур и составов (рис. 19). Нижний предел устойчивости  $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$  близок к данным Х. Гринвуда. Экстраполяция к верхнему пределу затруднительна, однако из диаграммы видно, что новые опыты принципиально не меняют ранее полученных выводов.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет согласованных термодинамических констант

Кривые  $P_{H_2O} - T$  реакций (III, 1 и 2), построенные на основании экспериментальных данных, приведены на рис. 20 (сплошные линии).

Те же кривые (пунктирные линии) рассчитаны нами из имеющихся в литературе термодинамических величин, причем  $\Delta H_{298}^0$  всегда оставалась постоянной, а  $S_{298}^0$  автофиллита принимала значения 136,6 э. е. (кривые  $1^a$  и  $2^a$ ), 133,62 э. е. (кривые  $1^b$  и  $2^b$ ) и 127,8 э. е. (кривые  $1^c$  и  $2^c$ ). Кривая  $1^c$  рассчитана У. Уиксом (Weeks, 1956). В своих расчетах У. Уикс исходил из этой же величины энтальпии образования автофиллита, допуская, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции с температурой не изменяются.

Из сопоставления экспериментальных и расчетных кривых видны значительные расхождения, достигающие  $200-240^\circ$  при использовании энтропии по Х. Гринвуду, и  $250-300^\circ$  при использовании энтропии, рекомендуемой в справочнике Г. Б. Наумова и др. Кривая У. Уикса также расположена ниже экспериментальной на  $120-150^\circ$ . Однако взаимное положение экспериментальных и расчетных кривых одинаково, что можно объяснить систематической погрешностью в расчетах. Данная погрешность связана с неточностью термодинамических величин для одного из соединений, принимающих участие в обеих независимых реакциях, вероятнее всего автофиллита. После того как энтропия автофиллита была рассчитана на основе экспериментальных равновесных данных (Мельник, Оноприенко, 1969), совпадение оказалось вполне удовлетворительным, что косвенно подтвердило также согласованность рекомендуемых констант энстатита и форстерита. В настоящей сводке опубликованные ранее  $S_{298}^0$  и  $\Delta Z_{T(Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2)}$  согласованы с термодинамическими константами безводных силикатов, окислов и воды, приведенными в таблицах.

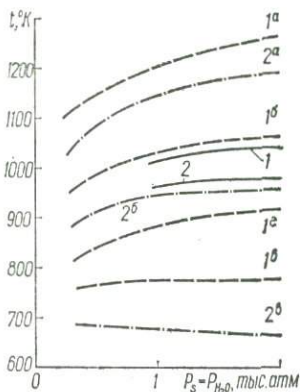


Рис. 20. Кривые  $P - T$  для реакций (III, 1 и 2) разложения автофиллита:

1, 2 — экспериментальные данные (Greenwood, 1963);  $1^a, 2^a$  — рассчитано с  $S_{298}^0$  (Greenwood, 1963);  $1^b, 2^b$  — рассчитано с  $S_{298}^0$  (Мельник, Оноприенко, 1969);  $1^c, 2^c$  — рассчитано с  $S_{298}^0$  (Наумов и др. 1971);  $1^d$  — расчет У. Уикса (Weeks, 1956).

Ниже показан ход расчета энтропии антофиллита из экспериментальных значений равновесных  $T$  и  $P$  реакций и известных термодинамических констант.

Для равновесия антофиллита с энстатитом, кварцем и водой при  $T = 764^\circ \text{C}$  ( $1037^\circ \text{K}$ ) и  $P = 2000 \text{ бар}$   $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,74$ ,  $f_{\text{H}_2\text{O}} = 1460 \text{ атм}$ ,  $\Delta V_s = -30,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Подставляя эти величины в уравнение

$$\Delta Z_T = -4,5758 \cdot T \lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta V_s P,$$

находим  $\Delta Z_{1037}$  реакции (III, 1), равное  $-13,56 \text{ ккал}$ .

Изобарно-изотермические потенциалы образования энстатита, кварца и водяного пара при  $1037^\circ \text{K}$  следующие (ккал/моль):

$$\Delta Z_{1037(\text{MgSiO}_3)}^0 = -298,04; \quad \Delta Z_{1037(\text{SiO}_2)}^0 = -173,13;$$

$$\Delta Z_{1037(\text{H}_2\text{O})}^0 = -45,57.$$

Подставляя эти величины в уравнение

$$\Delta Z_T = \Sigma \Delta Z_{T\text{кон}}^0 - \Sigma \Delta Z_{T\text{нач}}^0,$$

находим изобарно-изотермический потенциал образования антофиллита при  $1037^\circ \text{K}$ :

$$\begin{aligned} \Delta Z_{1037(\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)}^0 &= \\ &= 7\Delta Z_{1037(\text{MgSiO}_3)}^0 + \Delta Z_{1037(\text{SiO}_2)}^0 + \Delta Z_{1037(\text{H}_2\text{O})}^0 - \Delta Z_{1037} \\ &= 7(-298,04) + (-173,13) + (-45,57) - (-13,56) = \\ &= -2291,42 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

Дальнейший расчет ведем по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + [(H_T - H_{298})_{(c)} - \Sigma (H_T - H_{298})_{(э)}] - \\ &\quad - T [S_{T(c)} - \Sigma S_{T(э)}], \end{aligned}$$

в которое подставляем значения  $(H_{1037} - H_{298})$  и  $S_{1037(\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)}^0$ , полученные из табличных величин интерполяций,  $\Delta H_{298}^0$  антофиллита,  $(H_{1037} - H_{298})$  антофиллита, рассчитанную с использованием уравнения  $C_p = \varphi(T)$ , и величину  $\Delta Z_{1037}^0$ . Вычисления, которые здесь опущены, дают величину

$$S_{1037(\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)}^0 = 379,71 \text{ э. е.}$$

Стандартное значение энтропии легко найти из выражения

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

после подстановки в него уравнения  $C_p = \varphi(T)$  и последующего интегрирования в пределах  $1037-298^\circ \text{K}$ .

Рассчитанная таким образом величина  $S_{298}^0$  антофиллита составляет  $133,32 \text{ э. е.}$  Аналогичный расчет из  $P-T$ -данных независимой реакции (III, 2) дал значение  $133,97 \text{ э. е.}$  Среднее арифметическое из

этих двух величин дает согласованную константу

$$S_{298}^0(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2) = 133,65 \pm 0,35 \text{ э. е.}$$

Согласованные величины  $\Delta Z_T^0$  антофиллита, рассчитанные из рекомендуемых констант, приведены в табл. 11. Величина  $\Delta Z_{298}^0$  антофиллита равна (ккал/моль) —2717,87 (из элементов) и —70,45 (из окислов).

При высоких температурах  $\Delta Z_T^0$  антофиллита, рассчитанные из  $P$ — $T$ -данных независимых реакций дегидратации, различаются не более чем на 0,5 ккал/моль, тогда как в расчетах А. А. Маракушева (1968) расхождение при 735—765° С достигает 2,9 ккал/моль. В указанной работе расхождения обусловлены, по-видимому, несогласованностью базисных констант энстатита и форстерита.

Оценить погрешность рекомендуемых величин  $\Delta Z_T^0$  антофиллита трудно. При высоких температурах (900—1100° К) погрешность зависит, главным образом, от точности определения равновесных  $T$  и  $P$ . В экспериментах Х. Гринвуда положение равновесных кривых определено при 2 кбар с точностью  $\pm 5$ — $10^\circ$  С, что отвечает  $\Delta\Delta Z$  реакции около 0,2 ÷ 0,3 ккал/моль. Если же допустить, что неопределенность в положении кривых по различным причинам составит  $\pm 50^\circ$  С, то  $\Delta\Delta Z$  достигнет  $\pm 1,0$  ÷  $1,5$  ккал/моль. При более низких температурах величина погрешности может возрасти до  $\pm 2,0$  ÷  $2,5$  ккал/моль за счет погрешностей термодимических определений  $\Delta H_{298}^0$  и приближенности уравнения  $C_p = \varphi(T)$ . Таким образом, во всем температурном интервале погрешность приведенных в табл. 11 величин  $\Delta Z_T^0$  антофиллита находится в пределах  $\pm 0,5$  ÷  $2,5$  ккал/моль, уменьшаясь с повышением температуры. Очевидно, что все изложенные оценки возможных погрешностей справедливы только в том случае, если в расчетах реакций с участием антофиллита используются согласованные константы других соединений.

## ТАЛЬК $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

### Физические свойства

$M = 379,29$  г/моль

Сингония моноклинная. Удельный вес талька колеблется в пределах 2,58—2,83 г/см<sup>3</sup> (Дир и др., 1966). Для чистого  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  принято (Robie et al., 1967)  $\rho = 2,784 \pm 0,005$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 136,25 \pm \pm 0,26$  см<sup>3</sup>/моль. В других работах приводятся незначительно отличающиеся величины мольного объема (см<sup>3</sup>/моль): 136,51 (Bennington, 1956); 136,0 (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961); 135,40 (Greenwood, 1963); 134,3 (Robie, 1962; Карпов и др., 1968; Кусков и др., 1970); 134,51 (Kitahara et al., 1966, 1967).

**Полиморфные и фазовые превращения.** Полиморфные превращения не установлены. При нагревании до 700—900° С в тальке формируются двойные амфиболовые цепочки, при температурах 1000—1200° С — пироксеноподобные цепочки, а при температурах 1250—1350° С за счет талька кристаллизуется клиноэнстатит с одновременным выделением свободного кремнезема в форме кристобалита (Дир и др., 1966). В условиях равновесия тальк при повышении температуры до 900—1100° К и при высоком давлении  $\text{H}_2\text{O}$  разлагается в антофиллит или энстатит.

Энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль) талька определялась различными методами. Полученные величины колеблются в значительных пределах. Ниже приведены значения  $\Delta H_{298}^0$  из окислов, вошедшие в справочники, а также некоторые новые определения:

- 35,53  $\pm$  0,36 — из определений теплоты растворения чистого природного талька (Bennington, 1956), величина использована В. А. Николаевым и В. В. Доливо-Добровольским (1961);
- 44,9  $\pm$  0,3 — из определений теплоты растворения чистого талька (Barany, 1963), величина использована во многих работах (Robie, Waldbaum, 1968; Кусков и др., 1970; Наумов и др., 1971);
- 43,6  $\pm$  1,0 — рассчитано (Robie, Stout, 1963) из экспериментальных равновесных данных (Bowen, Tuttle, 1949) и термодинамически определенной стандартной энтропии;
- 46,0 — рассчитано нами из теоретической величины  $\Delta Z_1^0 = -1319,3$  ккал/моль (Slaughter, 1966) и принятых  $S_{298}^0$  талька и слагающих окислов;
- 43,78 — рассчитано из экспериментальных равновесных данных двух независимых реакций как среднее из —42,66 и —44,46 (Kitahara, Kennedy, 1967);
- 45,75 — определено методом теплового анализа дегидратации талька (Леонидов, Хитаров, 1967);
- 42,93  $\pm$  0,5 — рассчитано (Мельник, Оноприенко, 1968) из экспериментальных равновесных данных (Greenwood, 1963; Kitahara et al., 1966) с использованием  $S_{298}^0$  и  $C_p = \varphi(T)$  и комбинированием линейной и нелинейной экстраполяций.

Последняя величина удовлетворительно согласуется с большинством современных экспериментальных данных, хотя по мнению О. Л. Кускова, В. А. Пугина и Н. И. Хитарова (1970) оценка погрешности сильно занижена вследствие неопределенности в положении моновариантных кривых. В свою очередь, указанные авторы на основании обзора приведенных констант рекомендуют calorиметрическое определение  $\Delta H_{298}^0$  талька, выполненное Р. Бэрни (Barany, 1963), которое «...выгодно отличается корректностью определения от предыдущих работ и относительно малой погрешностью ( $\pm 300$  кал)».

Энтропия  $S_{298}^0$  (э. е.). Стандартная энтропия  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  определена calorиметрически (Robie, Stout, 1963). Полученная величина (62,33  $\pm$  0,19) вошла в большинство современных справочников. Возможно, эта величина несколько занижена, поскольку приближенные расчеты энтропии талька, как сумма энтропий слагающих окислов и «парциальной» энтропии воды в брусите, дают значение 67,86 (Bennington, 1956).

Изобарно-изотермический потенциал образования —  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/моль). Комбинирование крайних величин  $\Delta H_{298}^0$  (—35,53 и —46,0) и  $S_{298}^0 = 62,33$  дает соответственно  $\Delta Z_{298}^0 = -31,44$  и —41,91 (из окислов).

Величина  $\Delta H_{298}^0$  (Вагану, 1963) в той же комбинации дает  $\Delta Z_{298}^0 = -40,81$ , которое приведено в большинстве современных работ (Robie, Waldbaum, 1968; Кусков и др., 1970; Наумов и др., 1971). В работе Ю. П. Мельника и В. Л. Оноприенко (1968) рекомендуется согласованное значение  $-38,86$  (из окислов) и  $-1322,57$  (из элементов, в оригинале статьи опечатка  $-1332,57$ ). Расхождения, очевидно, вызваны неопределенностью  $\Delta H_{298}^0$  талька.

**Теплоемкость.** Известны два уравнения, описывающие температурную зависимость теплоемкости талька:

$$1. C_p = 84,58 + 41,68 \cdot 10^{-3} \cdot T - 17,96 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \quad (298-1100^\circ \text{K});$$

$$2. C_p = 101,03 + 20,17 \cdot 10^{-3} \cdot T - 29,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-3} \quad (373-1073^\circ \text{K}).$$

Первое приближенное уравнение (Robie, Stout, 1963; Olsen, 1963) рекомендуется в некоторых справочниках (Robie, Waldbaum, 1968; Карпов и др., 1968). Второе уравнение экспериментальное (Леонидов, Хитаров, 1967); оно хорошо согласуется с первым уравнением и используется в расчетах (Мельник, Оноприенко, 1968; Кусков и др., 1970).

### Экспериментальные равновесные данные

Устойчивость талька при высоких  $T$  и  $P$  была впервые экспериментально изучена Г. Боуэном и О. Таттлом (Bowen, Tuttle, 1949), которые получили известную кривую разложения (рис. 21):

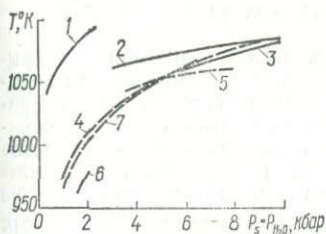


Рис. 21.  $P$ — $T$ -кривые, определяющие верхний температурный предел устойчивости талька при избытке  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2 : \text{MgO} \geq 4 : 3$ ). Равновесие тальк + энстатит + кварц. Экспериментальные данные: 1 — (Bowen, Tuttle, 1949); 2 — (Pistorius, 1963); 3 — (Kitahara et al. 1966). Расчетные данные: 4 — (Kitahara, Kennedy, 1967); 5 — (Мельник, Оноприенко, 1969). Равновесие тальк + антофиллит + кварц. Экспериментальные данные: 6 — (Greenwood, 1963). Расчетные данные: 7 — (Мельник, Оноприенко, 1968).

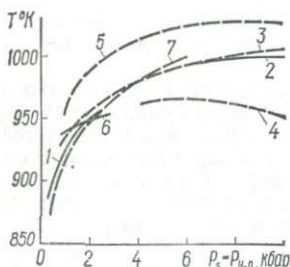
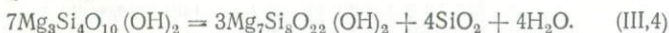


Рис. 22.  $P$ — $T$ -кривые, определяющие верхний температурный предел устойчивости талька в ассоциации с форстеритом ( $\text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1 : 1$ ).

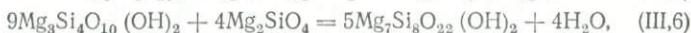
Равновесие тальк + форстерит + энстатит. Экспериментальные данные: 1 — (Bowen, Tuttle, 1949); 2 — (Kitahara et al., 1966). Расчетные данные: 3 — (Kitahara, Kennedy, 1967); 4 — (Мельник, Ярошук, 1970); 5 — (Кусков и др., 1970). Равновесие тальк + форстерит + антофиллит. Экспериментальные данные: 6 — (Greenwood, 1963). Расчетные данные: 7 — (Мельник, Оноприенко, 1969).

Для этой реакции С. Писториус (Pistorius, 1963) определил при давлениях до 30 кбар температуры равновесия на 25—75° ниже, чем Г. Боуэн и О. Таттл. Положение  $P$ — $T$ -кривой реакции (III, 3) при давлениях до 30 кбар изучено экспериментально также С. Китахара, С. Такенучи, Дж. Кеннеди (Kitahara et al., 1966) (рис. 21). Однако другими экспериментальными исследованиями (Fyfe, 1962; Greenwood, 1963) доказано, что, по крайней мере, в области умеренных давлений (1—2 кбар) тальк разлагается с образованием стабильного антофиллита и кварца (рис. 21):



Близкие экспериментальные результаты получены и в ряде других работ (Hinrichsen, 1967; Хеллнер и др., 1967).

При отношении  $\text{MgO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$  устойчивость талька определяется реакциями



экспериментальные  $P$ — $T$ -кривые которых приведены на рис. 22. В области умеренных давлений, по-видимому, термодинамически стабилен антофиллит.

Тальк неоднократно синтезировался из кварца и магнезита или доломита при 250—550° С и давлениях до 2 кбар (Johannes, 1966, 1967; Metz, Winkler, 1963; Winkler, 1965; Greenwood, 1965; Gordon, Greenwood, 1970). Изучен также нижний температурный предел устойчивости талька в ассоциации с форстеритом; соответствующие экспериментальные данные рассмотрены при анализе устойчивости серпентина.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных.

#### Расчет согласованных термодинамических величин

Сопоставление целесообразно проводить путем сравнения экспериментальных и расчетных  $P$ — $T$ -кривых реакций, определяющих верхний температурный предел устойчивости талька при избытке воды. Равновесия с карбонатами для этой цели менее пригодны в связи со сложностью расчета состава флюида, особенно в гидротермальной области.

Рассмотрим вначале экспериментальные и расчетные кривые стабильного равновесия реакции (III, 4). Из рис. 23 видно, что расчеты с использованием табличных величин  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  талька и согласованных констант других соединений дают  $P$ — $T$ -кривые, значительно (до 600°) отличающиеся от экспериментальной кривой. Если в расчетах принять энтропию талька равной 62,33 э. е., то при использовании  $\Delta H_{298}^0$  по (Bennington, 1956) кривая резко смещается в область низких температур, а при  $\Delta H_{298}^0$  по (Baranu, 1963) кривая располагается на 150—200° выше экспериментальной кривой. Очевидно, использование в расчетах более высоких (по абсолютной величине) величин  $\Delta H_{298}^0$  (Леонидов, Хитаров, 1967; Slaughter, 1966) ведет к еще большему расхождению. Удовлетворительное согласование получается только тогда, когда термодинамические константы уточняются по экспериментальным данным (Kitahara, Kennedy, 1967; Мельник, Оноприенко, 1968). После такой подгонки нельзя на основании расчетов оценить достоверность исход-

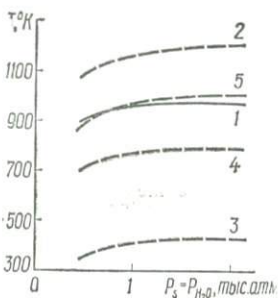
ных опытных данных, но появляется возможность термодинамического анализа неизученных экспериментально реакций, в частности ориентировочно установить  $P$ — $T$ -пределы равновесий с участием антофиллита талька и энстатита.

Анализ экспериментальных и расчетных данных для равновесий, определяемых реакциями (III, 5 и 6), приводит к аналогичным выводам, однако расхождения даже при использовании уточненных констант талька более значительны, особенно при высоких давлениях (рис. 22).

Заметим, что новейшие расчеты, выполненные на основе наиболее корректных табличных термодинамических констант (Кусков и др., 1970), привели к расширению поля устойчивости талька (область под

Рис. 23.  $P$ — $T$ -кривые равновесия тальк + антофиллит + кварц:

1 — экспериментальные данные (Greenwood, 1963); 2 — расчетные данные,  $\Delta H_{298}^0$  по (Вагану, 1963);  $S_{298}^0$  по (Robie, Stout, 1963); 3 — расчетные данные,  $\Delta H_{298}^0$  по (Bennington, 1956) и  $S_{298}^0$  по (Robie, Stout, 1963); 4 — расчетные данные,  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  по (Bennington, 1956); 5 — расчетные данные,  $\Delta H_{298}^0$  по (Мельник, Оноприенко, 1968),  $S_{298}^0$  по (Robie, Stout, 1963).



кривой 5 на рис. 22), причем в этом поле оказались и экспериментальные  $P$ — $T$ -кривые реакции с участием антофиллита. В итоге область устойчивости магnezияльного амфибола удалось установить лишь путем построения схематической диаграммы по методу Ф. А. Скрейнемакера.

Таким образом, уточнение термодинамических констант талька необходимо не только для согласования расчетов с экспериментом, но и для определения поля устойчивости антофиллита.

Из рис. 21 и 22 видно, что  $P$ — $T$ -кривые разложения талька по реакциям (III, 3 и 5) при высоких давлениях (Kitahara et al., 1966) расположены на продолжении  $P$ — $T$ -кривых реакций (III, 4 и 6), полученных при низких давлениях (Greenwood, 1963). Предварительные расчеты показали, что при высоких давлениях антофиллит метастабилен и должен распадаться на тальк и энстатит. Поэтому целесообразно для уточнения термодинамических констант талька использовать экспериментальные равновесные данные как с участием антофиллита, так и без него, в зависимости от давления.

Методика расчета  $\Delta Z_T^0(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$  детально рассмотрена при расчете констант антофиллита. Во всех расчетах использовались согласованные величины  $\Delta Z_T^0$  минералов и воды, приведенные в таблицах. Данные об условиях равновесия и полученные значения приведены в табл. 9. Обработка этих данных показала, что при высоких температурах  $\Delta Z_T^0$  талька, вычисленное из независимых реакций (III, 3—6), линейно зависит от  $T$  и может быть выражено уравнением

$$\Delta Z_T^0 = -1419,0 + 0,309 \cdot T \quad (\pm 0,35 \text{ ккал/моль}).$$

Это уравнение с данной погрешностью (ошибка в определении положения  $P$ — $T$ -кривой сюда не входит) справедливо для определенного температурного интервала (нами принято 923—1100° К); дальнейшая линейная экстраполяция к более низким температурам ведет к увеличению погрешности. Погрешность также возрастает, если вместо линейного уравнения при  $T > 940^\circ$  К использовать уравнение  $C_p = \varphi(T)$ . Поэтому целесообразно сочетать линейную (1100—923° К) и нелинейную (923—298° К) экстраполяции (Мельник, Оноприенко, 1968).

Таблица 9

Результаты расчетов  $\Delta Z_T^0$  талька из экспериментальных данных

Номер точек	Реакция	Условия равновесия			$-\Delta Z_T^0$ , ккал/моль
		$T^\circ$ , К	$P$ , кбар	Автор	
1	$4\text{Fo} + 9\text{Ta} = 5\text{An} + 4\text{H}_2\text{O}$	940	1	Greenwood, 1963	1128,55
2	То же	950	2	То же	1125,22
3	$7\text{Ta} = 3\text{An} + \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	976	2	» »	1116,66
4	$\text{Ta} + \text{Fo} = 5\text{En} + \text{H}_2\text{O}$	993	6	Kitahara et al., 1966	1112,51
5	То же	1000	10	То же	1110,76
6	$\text{Ta} = 3\text{En} + \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	1063	6	» »	1090,37
7	То же	1083	10	» »	1084,36

Для экстраполяции от 923° К к стандартным условиям использованы  $\Delta Z_{923}^0 = 1133,79$  ккал/моль,  $S_{298}^0 = 62,33$  э. е., принятое уравнение  $C_p = \varphi(T)$   $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и табличные константы элементов.

Вычисления, которые мы здесь опускаем, дали уточненные значения констант  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (ккал/моль):

$$\Delta H_{298}^0 = -43,37, \Delta Z_{298}^0 = -39,28 \text{ (из окислов);}$$

$$\Delta H_{298}^0 = -1413,97, \Delta Z_{298}^0 = -1323,28 \text{ (из элементов).}$$

Эти величины несколько отличаются от ранее опубликованных данных вследствие согласования с константами других соединений.

Расчитанные значения  $\Delta Z_T^0$  талька приведены в табл. 11. Оценить погрешность определения этих величин трудно. Если исходить только из погрешностей за счет разброса экспериментальных точек ( $\pm 0,35$  ккал/моль) и уравнения  $C_p = \varphi(T)$  (1%), то суммарная погрешность  $\Delta Z_T^0$  составит при низких  $T$  величину порядка  $\pm 1,0$  ккал/моль, а при высоких  $T$  — не более  $\pm 0,5$  ккал/моль. Неопределенность исходных экспериментальных данных не может превышать  $\pm 50^\circ$  К, что ведет к ошибке в расчете  $\Delta Z_T^0$  порядка  $\pm 1,0 \div 1,3$  ккал/моль. В итоге можно предположить, что во всем температурном интервале погрешность рекомендуемых величин не превышает  $\pm 1,0$  ккал/моль.

## СЕРПЕНТИН $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

### Физические свойства

$M = 277,13$  г/моль

**Сингония** моноклинная. Основные разновидности серпентина — хризотил, лизардит и антигорит, по-видимому, представляют собой модификации одинакового химического состава, в связи с чем их существование связывается с различными физическими условиями устойчивости структур (Дир и др., 1966). Синтетически обычно получают мелкие волокна хризотила или не поддающиеся точному определению агрегаты. Удельный вес магнезиальных серпентинов колеблется в пределах 2,5—2,6 г/см<sup>3</sup>, причем антигориты считаются более плотными. Для чистого хризотила  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  принято (Дир и др., 1966)  $\rho = 2,56$  г/см<sup>3</sup>;  $V = 108,25$  см<sup>3</sup>/моль.

В термодинамических расчетах используются незначительно отличающиеся величины мольного объема: 106,6 — (Bennington, 1956; Kitahara, Kennedy, 1967); 109,0 — (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961); 109,6 — (Olsen, 1963; Карпов и др., 1968; Кусков и др., 1970). Для антигорита  $V \approx 105,8—106,2$ .

**Полиморфные и фазовые превращения.** Детальную характеристику структурных особенностей серпентинов можно найти в минералогических сводках (Дир и др., 1966). Все выделенные разновидности серпентина имеют моноклинную сингонию, хризотил образует шелковистые волокна, лизардит очень тонкозернистый, структура антигорита — результат регулярного искажения формы идеальных серпентиновых слоев. Физико-химические факторы, определяющие образование той или иной разновидности серпентина, неизвестны.

При нагревании серпентин разлагается с образованием форстерита и неупорядоченного материала; при повышенных давлениях медленно формируется тальк (Ball, Taylor, 1963). Равновесная  $T$  разложения серпентина на форстерит и тальк при  $P_{H_2O} = 1$  атм, по данным различных авторов, находится в пределах 469—529° К (Хитаров и др., 1967; Kitahara, Kennedy, 1967).

### Термодинамические свойства

**Энтальпия образования**  $\Delta H_{298}^0$  (ккал/моль). К. О. Беннингтон (Bennington, 1956) определил теплоту растворения двух образцов природного волокнистого серпентина и после введения поправок на примеси рассчитал  $\Delta H_{298}^0 = -39,50 \pm 0,35$  (из окислов), что отвечает  $-1042,98$  (из элементов). Полученная величина вошла в некоторые справочники (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Карпов и др., 1968). Другое определение  $\Delta H_{298}^0$  дало очень близкое значение  $-39,86 \pm 0,6$  (King et al., 1967), которое также используется в расчетах (Robie, Waldbaum, 1968; Кусков и др., 1970; Наумов и др., 1971). В соответствии с рекомендациями последних работ эта величина принята как согласованная константа; в пересчете на энтальпию образования из элементов получено  $-1043,34$ . Величины  $-45,25$  и  $-42,35$  (среднее  $-43,82$ ), рассчитанные из экспериментальных равновесных данных (Kitahara, Kennedy, 1967), плохо согласуются между собой и заметно отличаются от термодинамических измерений.

**Энтропия**  $S_{298}^0$  (э. е.). Известны следующие оценки стандартной энтропии серпентина:

- 56,4 (Bennington, 1956), рассчитана из суммы энтропий слагающих окислов и «парциальной» энтропии воды в брусите;  
 56,0 (Ernst, 1961), аналогичный расчет;  
 53,8 (Olsen, 1963), расчетная величина;  
 51,33 (Kitahara, Kennedy, 1967), рассчитано из эмпирической зависимости  $S_{Sp} = S_{Ta} + S_{Br} + S_{Pe} - 2S_{En}$ ;  
 53,2  $\pm$  0,4 и 52,9  $\pm$  0,4 (King et al., 1967), измерения теплоемкости антигорита и хризотила;  
 53,05  $\pm$  0,4 (Кусков и др., 1970), среднее из двух последних величин;  
 58,74 (Мельник, 1968), рассчитано из экспериментальных равновесных данных (Bowen, Tuttle, 1949; Kitahara et al., 1966).

Расхождения довольно велики, и целью согласования термодинамических констант  $Mg_3Si_2O_5(OH)_2$  должно быть уточнение энтропии.

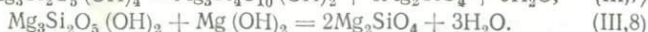
**Теплоемкость.** Известно несколько уравнений высокотемпературной теплоемкости серпентина:

1.  $C_p = 61,85 + 43,88 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5,40 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (Olsen, 1963);
2.  $C_p = 57,75 + 66,00 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,50 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$   
(Бабушкин и др., 1965);
3.  $C_p = 75,82 + 15,80 \cdot 10^{-3} \cdot T - 17,58 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$  (King et al., 1967);
4.  $C_p = 76,20 + 27,44 \cdot 10^{-3} \cdot T - 17,44 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$   
(Хитаров и др., 1967).

Первые два уравнения приближенные (расчетные); уравнения 3 и 4 получены путем экспериментальных определений теплоемкости природных серпентинов. О. Л. Кусков, В. А. Пугин и Н. И. Хитаров (1970) рекомендуют уравнение 4, поскольку в опытах использовался более чистый образец. На этом основании в данной работе также применяется последнее уравнение.

### Экспериментальные равновесные данные

Устойчивость серпентина определяется реакциями дегидратации:



В известной работе Н. Боуэна и О. Таттла (Bowen, Tuttle, 1949) впервые были определены  $P$ — $T$ -кривые этих реакций при давлениях до 3 кбар; близкие результаты, но при более высоких  $P$  (6—30 кбар) получили С. Китахара и др. (Kitahara et al., 1966). Длительность этих опытов составляла не более 6—18 ч. Однако в экспериментах С. Писториуса (Pistorius, 1963) фазовые границы оказались на 25—75° ниже, что объяснялось отсутствием равновесия в сравнительно непродолжительных предыдущих опытах (рис. 24, 25).

К. М. Скарф и П. Дж. Вилли (Scarfe, Wyllie, 1967) провели серию экспериментов при более низких давлениях и получили для реакции (III, 7) кривую, почти совпадающую с кривой С. Писториуса, а для реакции (III, 8) — расположенную на 70—80° ниже. Эти авторы отметили, что медленные скорости реакций объясняют более высокие температуры, полученные ранее, в частности для протекания реакции (III, 7) в прямом направлении требуется 200 ч. У. Джоханнес (Johannes,

1968) вновь изучил равновесие реакции (III, 8) и также получил температуры на  $60^\circ$  ниже, чем у Н. Боуэна и О. Таттла. Направление реакции определялось по росту отдельных фаз в смеси синтетических минералов, длительность опытов 24—145 дней, положение кривой определено с точностью  $\pm 10^\circ$  С. У. Джоханнес критикует данные других исследователей, которые не достигали равновесия вследствие малой продолжительности опытов и использования в качестве исходного материала окислов, что вело к синтезу метастабильных серпентина и брусита в поле устойчивости форстерита.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет согласованных термодинамических констант

Из анализа экспериментальных данных можно сделать заключение, что, по-видимому, в настоящее время наиболее достоверны определения параметров равновесия, выполненные К. М. Скарф и П. Дж. Вилли (Scarfe, Wyllie, 1967) и С. Писториус (Pistorius, 1963) для реакции (III, 7) и У. Джоханнес (Johannes, 1968) и С. Писториус для реакции (III, 8). Целесообразно рассматривать эти равновесия отдельно.

**Равновесие серпентин + тальк + форстерит** (рис. 24). С достоверными экспериментальными данными лучше всего совпадают расчеты В. А. Пугина, Н. И. Хитарова и др. (1969) и О. Л. Кускова, В. А. Пугина и Н. И. Хитарова (1970). Ю. П. Мельником (1968) была рассчитана  $P$ - $T$ -кривая с использованием термодинамических

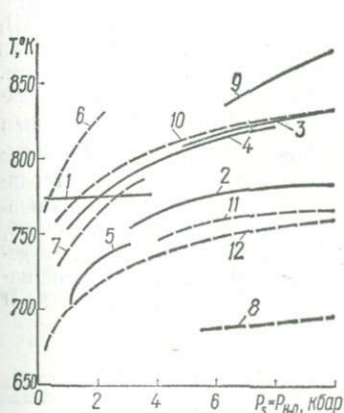


Рис. 24.  $P$ - $T$ -кривые равновесия серпентин + форстерит + тальк.

Экспериментальные данные: 1 — (Bowen, Tuttle, 1949); 2 — (Pistorius, 1963); 3 — (Kitahara et al., 1966); 4 — (Yoder, 1966); 5 — (Scarfe, Wyllie, 1967). Расчетные данные: 6 — (Bennington, 1956); 7 — (Olsen, 1963); 8 — (Хитаров и др., 1967); 9 — (Kitahara, Kennedy, 1967); 10 — (Мельник, 1968); 11 — (Пугин и др., 1969); 12 — (Кусков и др., 1970).

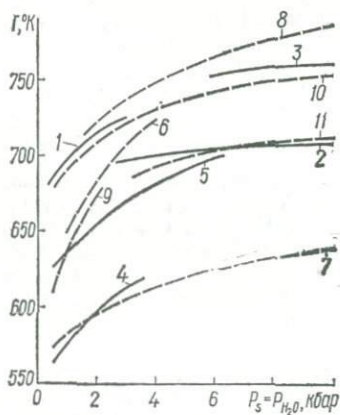


Рис. 25.  $P$ - $T$ -кривые равновесия серпентин + брусит + форстерит.

Экспериментальные данные: 1 — (Bowen, Tuttle, 1949); 2 — (Pistorius, 1963); 3 — (Kitahara et al., 1966); 4 — (Scarfe, Wyllie, 1967); 5 — (Johannes, 1968). Расчетные данные: 6 — (Olsen, 1963); 7 — (Хитаров и др., 1967); 8 — (Kitahara, Kennedy, 1967); 9 — (King et al., 1967); 10 — (Мельник, 1968); 11 — (Кусков и др., 1970).

констант серпентина, полученных путем обработки экспериментальных данных (Bowen, Tuttle, 1949; Kitahara et al., 1966). Полученная расчетная кривая, естественно, расположена возле исходных экспериментальных кривых. Другие расчеты основаны на приближенных константах серпентина и дают явно завышенное по температуре положение  $P-T$ -кривой. Исключение составляет только расчет Э. Олсена (Olsen, 1963).

**Равновесие серпентин + брусит + форстерит** (рис. 25). Для этого равновесия также наблюдается хорошее совпадение достоверных экспериментальных определений с расчетами О. Л. Кускова, В. А. Пугина и Н. И. Хитарова (1970). Другие расчетные кривые, основанные на обработке метастабильных экспериментальных данных (Kitahara, Kennedy, 1967; Мельник, 1968), расположены на  $40-70^\circ$  выше. Более ранние расчеты Н. И. Хитарова и др. (1967) дают кривую, близкую к экспериментальному определению К. М. Скарфа и П. Дж. Вилли (Scarfe, Wyllie, 1967). Эти расчетные и экспериментальные данные, по-видимому, занижены по температуре, что видно из сопоставления  $P-T$ -кривых на рис. 24 и 25.

В хорошо согласующихся с экспериментом расчетах О. Л. Кускова, В. А. Пугина и Н. И. Хитарова (1970) использованы табличные константы серпентина, талька, форстерита и брусита. Для последних трех минералов эти константы несколько отличаются от констант, рекомендуемых в настоящей сводке. Поэтому необходима корректировка  $S_{298}^0$  и  $\Delta Z_T^0$  серпентина для согласования с константами указанных минералов и с достоверными экспериментальными определениями устойчивости.

В табл. 10 приведены результаты расчетов  $\Delta Z_T^0$  и  $S_{298}^0$   $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  из экспериментальных равновесных данных; методика этих расчетов была подробно рассмотрена при вычислении энтропии антофиллита. Из табл. 10 видно, что в отличие от ранее опубликованной работы (Мельник, 1968) нелинейная экстраполяция  $\Delta Z_T^0$  к  $298^\circ K$  с использованием принятого уравнения  $C_p = \varphi(T)$  ведет к хорошо согласующимся величинам  $S_{298}^0$  серпентина. Средние из полученных значений  $S_{298}^0$  составляют 54,93 (расчет из равновесия  $Sp + Fo + Ta$ ) и 54,98 (расчет из равновесия  $Sp + Fo + Ta$ ). Практически полное совпадение энтропий, вычисленных из  $P-T$ -данных для двух независимых реакций, свидетельствует о согласованности как экспериментальных определений параметров равновесия, так и базисных констант форстерита, талька и брусита.

Изобарно-изотермические потенциалы образования ( $-\Delta Z_T^0$ , ккал/моль)

Минерал	Формула	Температура,			
		298	400	500	600
Брусит	$Mg(OH)_2$	200,05	192,58	185,24	177,89
Магнезит	$MgCO_3$	246,11	239,30	232,66	226,08
Форстерит	$Mg_2SiO_4$	492,03	482,29	472,77	463,28
Энстатит	$MgSiO_3$	349,47	342,36	335,39	328,43
Антофиллит	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$	2717,87	2658,90	2601,16	2543,44
Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	1323,28	1292,13	1261,63	1231,17
Серпентин	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	965,77	939,11	913,07	887,04

В итоге рекомендуются следующие согласованные константы  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ :  $S_{298}^0 = 54,96$ ;  $\Delta Z_{298}^0 = -34,60$  (из окислов) и  $-965,77$  ккал/моль (из элементов). Рассчитанные величины  $\Delta Z_T^0$  даны в табл. 11.

Таблица 10

Результаты расчетов  $\Delta Z_T^0$  и  $S_{298}^0$  серпентина из экспериментальных данных

$T$ , К	$P$ , кбар	Автор	$-\Delta Z_T^0$ , ккал/моль	$S_{298}^0$ , э. е.
Равновесие $Sp + Br = 2Fo + 3H_2O$				
623	0,5	Johannes, 1968	881,02	54,90
653	2,0	То же	873,64	55,22
693	5,0	» »	863,39	55,59
702	5,0	Pistorius, 1963	860,84	55,26
710	10,0	То же	857,65	53,66
		Среднее	—	54,93
Равновесие $5Sp = 6Fo + Ta + 9H_2O$				
703	1,0	Scarfe, Wyllie, 1967	860,09	54,55
833	2,0	То же	852,74	55,08
743	3,0	» »	850,19	55,0
754	3,0	Pistorius, 1963	847,68	55,56
771	5,0	То же	843,02	55,02
783	10,0	» »	839,55	54,68
		Среднее	—	54,98
		Среднее из двух реакций	—	54,96

Погрешность вследствие несогласованности экспериментальных данных и неточности уравнения  $C_p = f(T)$  составляет  $\pm 0,37$  э. е. (для энтропии) и  $\pm 0,2$  ккал/моль (для изобарно-изотермического потенциала). Общая погрешность зависит и от надежности экспериментального определения параметров равновесия. Если считать, что новые длительные опыты фиксируют  $P$ - $T$ -условия равновесия с точностью  $\pm 20^\circ$  К (У. Джоханнес приводит величину  $\pm 10^\circ$  К), то погрешность, обусловленная такой неопределенностью, составит величину порядка  $\pm 1,0$  э. е. и  $\pm 0,6$  ккал/моль. Суммарная погрешность, по-видимому, не выходит за указанные пределы.

Таблица 11

## минералов магния

°К								
700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
170,56	163,26	156,01	148,61	—	—	—	—	—
219,54	213,07	206,65	200,13	193,60	187,16	180,78	—	—
453,83	444,42	435,04	425,34	415,57	405,83	396,10	385,23	371,59
321,50	314,59	307,70	300,67	293,59	286,54	279,50	271,79	262,91
2485,95	2428,68	2371,47	2313,35	2254,89	—	—	—	—
1200,87	1170,71	1140,64	1110,00	1079,10	—	—	—	—
861,15	835,39	—	—	—	—	—	—	—

Новые справочники (Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971) содержат частично согласованные системы термодинамических констант ионов отдельных элементов. Согласование обычно осуществлялось путем построения коротких цепей (схем взаимосвязи), причем в начале цепи находится элемент или сравнительно простое базисное твердое вещество, например  $\alpha$ -кварц для ионов кремнезема (Копейкин, Михайлов, 1970). Непрерывное согласование возможно только в тех случаях, когда для всех ступенчатых (последовательных) процессов диссоциации или гидролиза известны константы равновесия соответствующих реакций. Появление дополнительных твердых фаз в цепи нарушает согласование, если  $\Delta Z_{298}^0$  этих соединений и базисных веществ не согласованы между собой.

Рекомендуемая нами система термодинамических констант ионов характеризуется полной согласованностью с константами всех твердых фаз. В отдельных случаях, например при расчете  $\Delta Z_{298}^0$  ионов железа, именно твердые фазы —  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  служили связывающим звеном, что видно из конкретных схем согласования.

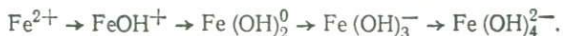
Термодинамические величины для расчета ионных равновесий в гидротермальных растворах при повышенных температурах и давлениях в сводку не включены. Необходимые константы ионов углерода, водорода, кислорода, серы, а также простых ионов железа ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ), магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ) и кремнезема ( $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ) приведены в справочнике Г. Б. Наумова и др. (1971), а также в других сводках и отдельных работах, посвященных анализу гидротермальных равновесий (Cobble, 1964, 1966; Criss, Cobble, 1964; Козинцева, 1964; Рыженко, 1965, 1967; Рафальский, 1966; Хелгесон, 1967; Helgeson, Garrels, 1968; Helgeson, 1969; Дьячкова, Ходаковский, 1968; Biernat, Robins, 1969; Frank, 1969; Lewis, 1969; Барнс и др., 1970). Однако для гидроксокомплексов, многоядерных комплексов и других сложных ионов зависимость теплоемкости от температуры изучена недостаточно, константы равновесий реакций гидролиза и комплексообразования при высоких  $T$  и  $P$  также часто неизвестны, что ограничивает возможности термодинамического анализа.

## ИОНЫ ЖЕЛЕЗА

Железо в природных водных растворах находится в двух валентных состояниях. Простые ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  обладают большой склонностью к гидролизу — даже в достаточно кислых средах ( $\text{pH} < 3$ ) наблюдается образование гидроксокомплексов. Гидролиз сопровождается изменением цвета растворов: при гидролизе  $\text{Fe}^{2+}$  раствор приобретает зеленый

цвет, постепенно переходящий в желто-бурый; при гидролизе  $\text{Fe}^{3+}$  в сильно кислых средах окраска вначале фиолетовая, с уменьшением кислотности цвет становится желтым, затем — оранжевым и темно-коричневым.

Большинство исследователей в настоящее время принимают следующую схему последовательности гидролиза ионов двухвалентного железа:

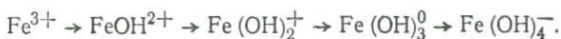


Последние два иона в схеме иногда записывают как  $\text{HFeO}_2^-$  и  $\text{FeO}_2^{2-}$ .

В растворах преобладают ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{FeOH}^+$  (рис. 26), устойчивость которых исследована различными методами. Данные для более гидратированных ионов ограничены, и константы последовательных реакций гидролиза приходится находить путем расчета.

Изучению гидролиза трехвалентного железа в водных растворах посвящено большое число работ, выполненных различными методами (потенциометрическим, спектрофотометрическим, кинетическим, электропроводности, растворимости, магнитометрическим). В результате появилось несколько схем гидролиза с разной трактовкой строения отдельных комплексов. В современной научной литературе кроме общепризнанных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  приводятся доказательства существования комплексов  $\text{FeO}_4^{2-}$

(Wood, 1958);  $\text{FeO}_2\text{H}^-$  (Гаррелс, Крайст, 1968);  $\text{FeO}_2^-$ ,  $\text{HFeO}_3^{2-}$ ,  $\text{FeO}_3^{3-}$  (Gajer et al., 1956);  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$  (Feitkneht et al., 1962);  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  (Feitkneht, 1959);  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  (Schlyter, 1962);  $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_5^+$  (Звягинцев и др., 1961). Наиболее проста следующая схема последовательности гидролиза  $\text{Fe}^{3+}$ :



Эта схема может быть дополнена и усложнена, если учитывать экспериментально доказанные явления полимеризации, ведущие к образованию димера  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$  и более сложных ионов типа  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ . Значение сложных ионов в миграции железа невелико (рис. 26), данные о константах устойчивости ограничены.

Последовательность расчетов при согласовании термодинамических констант ионов железа показана на общей схеме, из которой видно, что  $\Delta Z_{298}^0$  всех гидроксокомплексов вычислены из констант равновесия

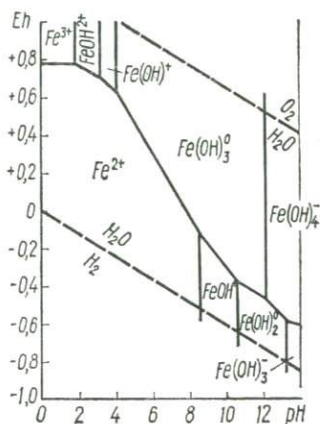
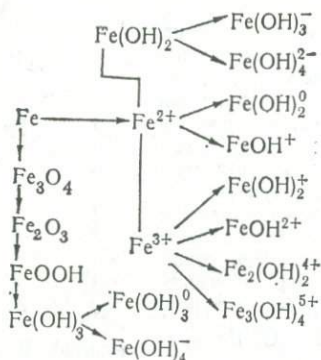


Рис. 26. Диаграмма ионных равновесий в системе  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$  ( $t = 25^\circ \text{C}$ ;  $P = 1 \text{ атм}$ ).

реакций с простыми ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  или из данных о растворимости соответствующих твердых гидратов  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Непосредственные определения констант равновесия реакций между отдельными гидроксокомплексами не проводились, что затрудняет оценку достоверности полученных термодинамических величин. Некоторые расхождения рекомендуемых значений  $\Delta Z_{298}^0$  ионов железа с данными других справочников (Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971) объясняются как различиями в  $\Delta Z_{298}^0$  исходных простых ионов, так и использованием в расчетах иных величин констант равновесий. Заметим, что и между двумя указанными справочниками расхождения достигают значительных величин — до 3—4 ккал/г-ион. Поэтому непосредственное сравнение величин  $\Delta Z_{298}^0$ , рекомендуемых в различных системах внутренне согласованных констант, нерационально.

Общая схема согласования констант ионов железа:



$\text{Fe}^{2+}$ . В термодинамических расчетах обычно используется величина  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}^{2+}) = -20,30$  ккал/г-ион (Rossini et al., 1952; Латимер, 1954; Гаррелс, Крайст, 1968), рассчитанная из стандартного электродного потенциала  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$   $E^0 = -0,4402$  в (Randall, Frandsen, 1932); для измерений использовался железный электрод, приготовленный электролитическим путем.

Последующие измерения (Patrick, Thompson, 1953) дали  $E^0 = -0,4090$  в; использовались железные электроды, приготовленные термическим разложением  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  и вакуумной плавкой металлического железа. Система была деоксигенирована, однако не исключено влияние атомарного водорода.

Т. Харлен (Hurlen, 1960) определил  $E^0 = -0,4670$  в методом амперометрии в кислых хлоридных растворах. В отличие от предыдущих исследований измерения проведены в условиях практически полного осаждения железа на катоде (около 100%), что обеспечивало минимальное влияние газообразного водорода. Поэтому полученное новое значение  $E^0$  с достаточным основанием можно использовать для расчета согласованной величины изобарно-изотермического потенциала:

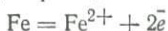
$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}^{2+}) = -21,54 \text{ ккал/г-ион.}$$

Достоверность рекомендуемой величины подтверждается также сопоставлением с данными Г. Б. Наумова и др. (1971), которые получили  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}^{2+}) = -22,05$  и  $E^0 = 0,478$  расчетным путем из экспериментального определения  $\Delta H_{298}$  и  $\Delta Z_{298}$  растворения  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в воде (Larson et al., 1968).

По данным Г. Б. Наумова и др. (1971),

$$\Delta H_{298}^0(\text{Fe}^{2+}) = -22,13 \text{ ккал/г-ион.}$$

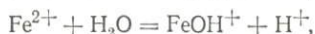
Согласованную величину стандартной энтропии рассчитываем из принятых  $\Delta Z_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$ . Для реакции



$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}, \quad \Delta S_{298} = -1,98 \text{ э. е.},$$

$$S_{298}^0(\text{Fe}^{2+}) = \Delta S_{298} - 2S_{298}^0(\bar{e}) + S_{298}^0(\text{Fe}) = -1,98 - 2 \cdot 15,605 + 6,49 = -26,7 \text{ э. е.}$$

$\text{FeOH}^+$ . Термодинамические константы  $\text{FeOH}^+$  обычно вычислялись из следующих экспериментальных определений равновесия реакций:



$\lg K_1 = -6,74$  (Bolzan, Arvia, 1963; Наумов и др., 1971);  $\lg K_2 = -5,67$  (Leussing, Kolthoff, 1953; Нем, Кроппер, 1959). Вторая из приведенных констант совершенно аналогична  $\lg K_1 = -8,3$  (Hedstrom, 1953). Расчет из констант равновесия этих двух реакций дает совпадающую согласованную величину

$$\Delta Z_{298}^0(\text{FeOH}^+) = -66,91 \text{ ккал/г-ион.}$$

По данным Г. Б. Наумова и др. (1971),

$$\Delta H_{298}^0(\text{FeOH}^+) = -78,45 \text{ ккал/г-ион.}$$

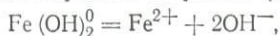
Из принятых  $\Delta Z_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  рассчитываем согласованную величину энтропии:

$$S_{298}^0(\text{FeOH}^+) = -7,7 \text{ э. е.}$$

$\text{Fe}(\text{OH})_2^0$ . Изучены следующие равновесия с участием водного недиссоциированного гидрата закиси железа:



$\lg K = -4,70$  — метод получения не указан (Нем, Кроппер, 1959);



$\lg K = -9,17$  — метод растворимости (Whytman et al., 1925; рекомендуют Наумов и др., 1971).

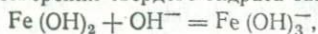
Расчет из  $\lg K = -9,17$  дает согласованное значение

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2^0) = -109,25 \text{ ккал/г-ион.}$$

Величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  неизвестны.

$\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ . В литературе опубликованы данные об устойчивости однозарядного комплексного аниона двухвалентного железа с различным написанием формулы:  $\text{FeO}_2\text{H}^-$  (Pourbaux, 1949),  $\text{HFeO}_2^-$  (Gayer, Woontner, 1956; Гаррелс, Крайст, 1968) и  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  (Наумов и др., 1971). В соответствии с принятой схемой гидролиза, основанной на последовательном увеличении числа групп  $\text{OH}^-$ , все количественные данные приведены в пересчете на  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ .

Для реакции растворения твердого гидрата закиси железа



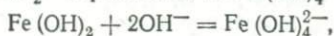
$\lg K = -5,08$  (Gayer, Woontner, 1956). Эта величина близка к данным для неактивного гидрата:  $\lg K = -5,1$  (Feitknecht et al., 1963), но отличается от данных, полученных для свежееосажденных активных гидратов:  $\lg K = -4,0$  (Feitknecht et al., 1963) и  $-4,3$  (Schragar, 1929).

Расчет из  $\lg K = -5,08$  с использованием  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2)$  (неактивный)  $= -117,34$  ккал/моль дает согласованную величину

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_3^-) = -148,0 \text{ ккал/г-ион.}$$

Величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$   $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  неизвестны.

$\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ . По аналогии с  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  данные для двухзарядного комплексного аниона  $\text{FeO}_2^{2-}$  пересчитаны на  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ :



$\lg K = -5,5$  (Gayer, Woontner, 1956), что отвечает согласованной величине

$$\Delta Z_{298}^0 = -185,0 \text{ ккал/моль.}$$

Величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  неизвестны.

$\text{Fe}^{3+}$ . В термодинамических расчетах используются величины  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}^{3+})$ , рассчитанные из стандартного электродного потенциала  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $\theta$ ):

+0,746 — данные (Noyes, Brann, 1912; Lewis, Randall, 1923), использованы (Pourbaux, 1949);

+0,771 — данные (Bray, Hershey, 1934), использованы (Rossini et al., 1952; Латимер, 1954; Гаррелс, Крайст, 1968; Наумов и др., 1971).

Точность измерения последней величины очень велика ( $\pm 0,001$ ), что позволяет использовать ее для расчета согласованной константы:

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}^{3+}) = -3,76 \text{ ккал/г-ион.}$$

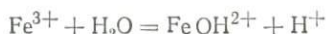
По данным Г. Б. Наумова и др. (1971),

$$\Delta H_{298}^0(\text{Fe}^{3+}) = -12,13 \text{ ккал/г-ион.}$$

Из принятых  $\Delta Z_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  рассчитываем согласованную величину энтропии:

$$S_{298}^0(\text{Fe}^{3+}) = -68,42 \text{ э. е.}$$

$\text{FeOH}^{2+}$ . Экспериментальные определения константы равновесия реакции



дают следующие значения  $\lg K$ :

- 2,17 (Milburn, Vosburgh, 1955);
- 2,19 (Sidal, Vosburgh, 1951; Якубов, Пальчевский, 1964);
- 2,22 (Bray, Hershey, 1934);
- 2,46 (Lamb, Jaques, 1938).

Все величины, за исключением последней, хорошо согласуются между собой, поэтому целесообразно для расчета  $\Delta Z_{298}^0$  использовать среднее значение  $\lg K = -2,19$ , которое дает

$$\Delta Z_{298}^0(\text{FeOH}^{2+}) = -57,46 \text{ ккал/г-ион.}$$

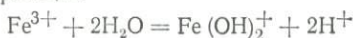
Среднее значение  $\Delta H_{298}$  реакции из трех определений (Rabinowitch, Stockmayer, 1942; Milburn, 1957; Richards, Sykes, 1960) равно  $+10,7$  ккал/г-ион, что отвечает

$$\Delta H_{298}^0(\text{FeOH}^{2+}) = -69,75 \text{ ккал/г-ион.}$$

Из принятых  $\Delta Z_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  рассчитываем согласованную величину энтропии:

$$S_{298}^0(\text{FeOH}^{2+}) = -25,87 \text{ э. е.}$$

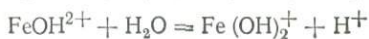
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ . Для реакции



из потенциометрических измерений О. Н. Лаптевой (1958) рассчитано  $\lg K_1 = -5,76$  (Mattoo, 1960), что отвечает согласованной величине

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) = -109,28 \text{ ккал/г-ион.}$$

Аналогичный расчет из независимых определений  $\lg K_2 = -4,7$  (Lamb, Jaques, 1938) и  $\lg K_2 = -4,59$  (Ito, Yui, 1953) для реакции



дает соответственно  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) = -107,7$  и  $-107,9$  ккал/г-ион, расхождение порядка 1,5 ккал.

Согласованную величину стандартной энтальпии рассчитываем из  $\Delta H_{298}^0 = +17,0$  ккал/г-ион первой реакции (Hedstrom, 1953; Schlyter, 1962):

$$\Delta H_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) = -131,77 \text{ ккал/г-ион.}$$

Из принятых  $\Delta Z_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  рассчитываем согласованную величину энтропии:

$$S_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) = -4,3 \text{ э. е.}$$

$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ . Известны следующие данные о растворимости свежееосажденного гидрата окиси по реакции:

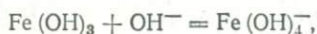


$\lg K = -6,54$ , получено методом растворимости с учетом образования ионов (Gayer, Woontner, 1956);  $\lg K = -9,38$ , получено методом потенциометрического титрования (Лаптева, 1958; Маттоо, 1960). Первая величина, как более надежная, рекомендуется в новых сводках (Наумов и др., 1971). Пересчет дает согласованное значение

$$\Delta Z_{298}^0 = -160,3 \text{ ккал/г-ион.}$$

Величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}$  неизвестны.

$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . Для реакции растворения неактивной гидроксиды железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -II:

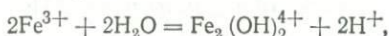


$\lg K = -4,9$  (Feitknecht, Schindler, 1963), что отвечает согласованной величине

$$\Delta Z_{298}^0 = -201,2 \text{ ккал/г-ион.}$$

Величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  неизвестны.

$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ . Существование полиядерных комплексных ионов трехвалентного железа в водных растворах установлено многими исследователями (Hedstrom, 1953; Milburn, Vosburgh, 1955; Mulay, Selwood, 1955; Milburn, 1957 и др.). Первым полиядерным продуктом гидролиза является комплекс  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , называемый димером:



$\lg K = -2,85$  (Milburn, 1957), что отвечает согласованной величине

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}) = -117,0 \text{ ккал/г-ион.}$$

Согласованную величину стандартной энтальпии рассчитываем из  $\Delta H = +13,5$  ккал/г-ион (Milburn, 1957):

$$\Delta H_{298}^0(\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}) = -147,4 \text{ ккал/г-ион.}$$

Из принятых  $\Delta Z_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  рассчитываем согласованную величину энтропии:

$$S_{298}^0(\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}) = -71,2 \text{ э. е.}$$

$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ . Для реакции



методом электропроводности определено  $\lg K = -5,77$  (Schlyter, 1962), что отвечает согласованной величине

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}) = -230,2 \text{ ккал/г-ион.}$$

Калориметрические измерения для той же реакции дали  $\Delta H_{298} = +20$  ккал/г-ион (Schlyter, 1962), откуда

$$\Delta H_{298}^0(\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}) = -289,7 \text{ ккал/г-ион.}$$

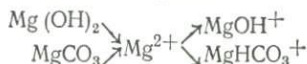
Из принятых  $\Delta Z_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  рассчитываем согласованную величину энтропии:

$$S_{298(\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+})}^0 = -97,8 \text{ э. е.}$$

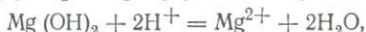
В табл. 12 приведена сводка согласованных термодинамических констант ионов железа. Погрешность рекомендованных  $\Delta Z_{298}^0$  не превышает (ккал/моль) для простых ионов  $\pm 0,5$ ; первых продуктов гидролиза  $\pm 1,0$ ; полиядерных комплексов  $\pm 3,0$ . Значения  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  полиядерных комплексных ионов рассчитаны из единичных измерений и могут служить лишь для приближенных расчетов.

## ИОНЫ МАГНИЯ

В системе  $\text{Mg} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  достоверные определения констант равновесия выполнены только для трех ионов:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgOH}^+$  и  $\text{MgHCO}_3^+$  и схема согласования относительно простая



$\text{Mg}^{2+}$ . Рекомендуемые в справочниках величины  $\Delta Z_{298}^0$  (ккал/г-ион) очень близки:  $-108,99$  (Latimer, 1952; Гаррелс, Крайст, 1968);  $-108,76$  (Карпов и др., 1968);  $-108,81$  (Наумов и др., 1971). Эти величины хорошо согласуются с  $\Delta Z_{298}^0$ , рассчитанными из новых точных определений растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgCO}_3$  (Horn, 1969):



$$\lg K_{s_0} = -16,58 \pm 0,06, \quad \Delta Z_{298} = -22,61, \quad \Delta Z_{298(\text{Mg}^{2+})}^0 = -109,3;$$



$$\lg K_{s_0} = +9,58 \pm 0,06, \quad \Delta Z_{298} = -13,07,$$

$$\Delta Z_{298(\text{Mg}^{2+})}^0 = -108,3.$$

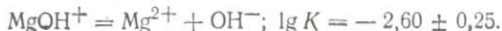
Среднее из двух значений

$$\Delta Z_{298(\text{Mg}^{2+})}^0 = -108,8 \pm 0,5 \text{ ккал/г-ион}$$

совпадает с табличными величинами (Наумов и др., 1971), которые приведены в табл. 12. Расчет из экспериментального определения произведения растворимости магнезита (Christ, Hostetler, 1970) также дает очень близкое значение  $\Delta Z_{298(\text{Mg}^{2+})}^0 = -108,9$ .

Некоторые расхождения в рассчитанных  $\Delta Z_{298}^0$  (до 1 ккал/моль) могут быть вызваны как небольшой (в пределах погрешности определения) несогласованностью исходных констант твердых фаз, так и возможным влиянием дисперсности исследуемых осадков.

$\text{MgOH}^+$ . В справочнике Г. Б. Наумова и др. (1971) рекомендуется величина  $\Delta Z_{298}^0 = -150,0$  ккал/г-ион, рассчитанная из константы диссоциации комплекса (Hostetler, 1963):

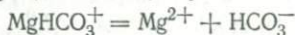


Новые экспериментальные определения (Норн, 1969) дали  $\lg K = -4,48$  и  $\Delta Z_{298} = +6,11 \pm 0,09$ , что отвечает

$$\Delta Z_{298(\text{MgOH}^+)}^0 = -152,5 \text{ ккал/г-ион.}$$

Эта величина принята в качестве согласованной константы (табл. 12).

$\text{MgHCO}_3^+$ . Дж. Хорн (Норн, 1969) определил для реакции



$\Delta Z_{298} = +2,03 \pm 0,08$ , что отвечает

$$\Delta Z_{298(\text{MgHCO}_3^+)}^0 = -251,1 \text{ ккал/г-ион.}$$

Величины  $\Delta H_{298}^0$  и  $S_{298}^0$   $\text{MgOH}^-$  и  $\text{MgHCO}_3^+$  неизвестны.

## ИОНЫ КРЕМНЕЗЕМА

В кислых и нейтральных растворах растворенный кремнезем представлен, главным образом, недиссоциированной  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ . В присутствии щелочей при высоких значениях pH (начиная с 9—10) растворимость кремнезема сильно возрастает, что, по-видимому, влечет за собой деполимеризацию с образованием силикатных ионов.

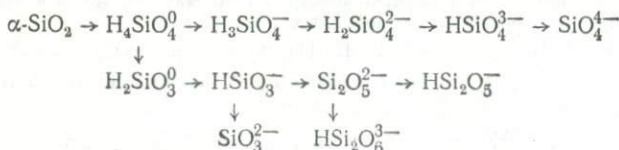
Если же раствор нейтрализуется кислотой и pH понижается до 10,7, то силикатные ионы гидратируются до кремневой кислоты, которая затем полимеризуется до кремнезема (Бабушкин и др., 1965). В зависимости от pH раствора преобладают ионы  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,

$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  и  $\text{SiO}_4^{4-}$  (рис. 27); на долю

$\text{HSi}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}$  и более высокополимерных форм кремнезема приходится не более нескольких процентов от суммы всех форм кремнезема в растворе (Копейкин, Михайлов, 1970). Роль метакремневой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiO}_3^0$ )

Рис. 27. Соотношение между стабильными формами кремнезема в растворе в зависимости от концентрации и pH.

и ее ионов ( $\text{H}_2\text{SiO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ), по-видимому, меньше, чем ортокремневой, и количественные соотношения между этими кислотами требуют уточнения. При низких температурах кремневые кислоты очень слабые и легко вытесняются из своих соединений даже угольной кислотой. Величины  $\Delta Z_{298}^0$  ионов кремневых кислот рассчитаны из экспериментально определенных констант диссоциации со следующей схемой согласования:



$\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ . Растворимость кристаллического кварца в чистой воде при  $25^\circ\text{C}$  равна 6,4 ppm или  $1,07 \cdot 10^{-4}$  моль/л (Morey et al., 1962). Поскольку в кислых и нейтральных средах растворенный кремнезем находится, главным образом, в виде  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ , можно записать:



$$\Delta Z_{298} = +5,42 \text{ ккал/г-ион.}$$

Отсюда, используя согласованные константы  $\alpha\text{-SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , находим:

$$\Delta Z_{298(\text{H}_4\text{SiO}_4^0)}^0 = -312,72 \text{ ккал/г-ион.}$$

В литературе приводятся близкие величины:  $-312,6$  (Hostetler, Christ, 1968);  $-312,64$  (Карпов и др., 1968);  $-312,39$  (Копейкин, Михайлов, 1970);  $-313,07$  (Наумов и др., 1971); только в справочнике Д. Вэгмана и др. (Wagman et al., 1968) рекомендуется  $-314,7$ . Различия вызваны использованием при вычислениях несколько отличающихся величин  $\Delta Z_{298}^0$  кварца и  $\lg K_0$ . Эти различия имеют место и для констант ионов.

$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . Для первой константы диссоциации ортокремневой кислоты



известны следующие экспериментальные определения  $\lg K_1$ :  $-9,70$  (Flint, Wells, 1934);  $-9,77$  (Greenberg, 1957). В большинстве справочников приведена первая из этих величин (Справочник химика, 1965), однако данные С. Гринберга, по-видимому, более точные и им следует отдать предпочтение. Обычные вычисления дают:

$$\Delta Z_{298(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}^0 = -299,39 \text{ ккал/г-ион.}$$

В других работах приводятся  $\Delta Z_{298(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)}^0$ , рассчитанные из  $\lg K_1 = -9,70$ :  $-299,16$  (Копейкин, Михайлов, 1970);  $-299,7$  (Наумов и др., 1971).

$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Вторая константа диссоциации  $\text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$ ,  $\lg K_2 = -11,70$  (Flint, Wells, 1934), откуда

$$\Delta Z_{298(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})}^0 = -283,43 \text{ ккал/г-ион.}$$

$\text{HSiO}_4^{3-}$ . Третья константа диссоциации  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = \text{HSiO}_4^{3-} + \text{H}^+$ ,  $\lg K_3 = -12$  (Flint, Wells, 1934), откуда

$$\Delta Z_{298(\text{HSiO}_4^{3-})}^0 = -267,06 \text{ ккал/г-ион.}$$

$\text{SiO}_4^{4-}$ . Четвертая константа диссоциации  $\text{HSiO}_4^{3-} = \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}^+$ ,  $\lg K_4 = -12$  (Flint, Wells, 1934), откуда

$$\Delta Z_{298(\text{SiO}_4^{4-})}^0 = -250,69 \text{ ккал/г-ион.}$$

Заметим, что в справочнике Г. Б. Наумова и др. (1971) приведена величина  $-245,5$ ; Е. Тило и др. (Thilo et al., 1950) также считают использованное в расчетах значение  $K_4$  несколько завышенным.

$H_2SiO_3^0$ . Термодинамические свойства метакремневой кислоты и константа равновесия с ортокремневой кислотой в растворе



изучены недостаточно. Расчет из величин  $\Delta Z_{298}^0$ , рекомендуемых Д. Вагманом и др. (Wagman et al., 1968), дает  $\Delta Z_{298}^0 = 0$  и  $K'_0 = 1$ , откуда следует, что обе формы должны находиться в равных концентрациях.

В. А. Копейкин и А. С. Михайлов (1970) рассчитали  $\Delta Z_{298}^0(H_2SiO_3^0) = -253,55$  и  $K'_0 = 10^{+1,58}$ , что свидетельствует о заметном преобладании  $H_4SiO_4^0$  над  $H_2SiO_3^0$ . Пересчет этих данных и согласование с принятыми нами значениями  $\Delta Z_{298}^0(\alpha-SiO_2)$  и  $H_4SiO_4^0$  дают:

$$\Delta Z_{298}^0(H_2SiO_3^0) = -253,9 \text{ ккал/г-ион.}$$

Следует, однако, заметить, что метод расчета  $\Delta Z_{298}^0$  метакремневой кислоты и исходные данные в цитируемой работе В. И. Копейкина и А. С. Михайлова не указаны, что не позволяет сопоставить табличные константы и оценить погрешность.

$HSiO_3^-$ . Для первой константы диссоциации метакремневой кислоты



известны определения  $\lg K'_1 = -10$  (Oka et al., 1943);  $-9,8$  (Roller Ervin, 1940);  $-9,66$  (Справочник химика, 1965). Принимая последнее значение, рекомендованное В. А. Копейкиным и А. С. Михайловым (1970), рассчитываем:

$$\Delta Z_{298}^0(HSiO_3^-) = -240,7 \text{ ккал/г-ион.}$$

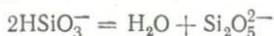
$SiO_3^{2-}$ . Для второй константы диссоциации метакремневой кислоты



известны определения  $\lg K'_2 = -12$  (Oka et al., 1943);  $-12,16$  (Roller, Ervin, 1940);  $-11,8$  (Справочник химика, 1965; Копейкин, Михайлов, 1970). Расчет на основании последней величины дает:

$$\Delta Z_{298}^0(SiO_3^{2-}) = -224,6 \text{ ккал/г-ион.}$$

$Si_2O_5^{2-}$ . Для реакции



$\lg K = +3,34$  (Айлер, 1959; Копейкин, Михайлов, 1970), откуда

$$\Delta Z_{298}^0(Si_2O_5^{2-}) = -428,3 \text{ ккал/г-ион.}$$

$\text{HSi}_2\text{O}_5^{5-}$ . Для реакции



$\lg K = -9,8$  (Айлер, 1959; Копейкин, Михайлов, 1970), откуда

$$\Delta Z_{298(\text{HSi}_2\text{O}_5^-)}^0 = -441,6 \text{ ккал/г-ион.}$$

$\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}$ . Для реакции



$\lg K = -12,8$  (Айлер, 1959; Копейкин, Михайлов, 1970), откуда

$$\Delta Z_{298(\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-})}^0 = -467,5 \text{ ккал/г-ион.}$$

В табл. 12 приведена сводка согласованных термодинамических констант ионов кремневых кислот. Величины  $S_{298}^0$  и  $\Delta H_{298}^0$  даны по справочнику Г. Б. Наумова и др. (1971) с корректировкой  $\Delta H_{298}^0$  соответственно изменениям  $\Delta Z_{298}^0$ . Погрешность рекомендованных  $\Delta Z_{298}^0$  ионов ортокремневой кислоты порядка  $\pm 0,5 \div 1,0$  ккал/г-ион, а ионов метакремневой кислоты и полимерных ионов — до нескольких килокалорий на 1 г-ион.

## ИОНЫ ВОДОРОДА, КИСЛОРОДА, УГЛЕРОДА И СЕРЫ

В новых сводках термодинамических констант значения  $\Delta Z_{298}^0$  ионов и молекул этих элементов в водных растворах согласованы и расхождения между данными — различных справочников незначительны. В табл. 12 приведены константы, рекомендуемые Г. Б. Наумовым и др. (1971) с дополнениями по другим сводкам (Wagman et al., 1968) для серы. Погрешность значений  $\Delta Z_{298}^0$  для ионов водорода, кислорода и углерода не более  $\pm 0,1$ , а для ионов серы  $\pm 1,0$  ккал/моль. Для иллюстрации отношений ионов серы построена диаграмма в координатах  $Eh - pH$  (рис. 28), из которой видно, что в условиях равновесия число преобладающих в растворе ионов

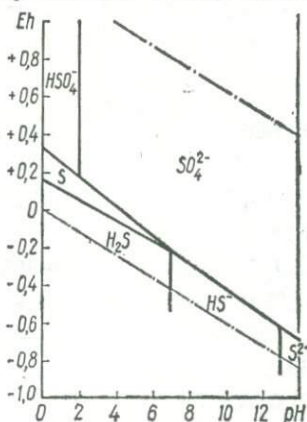


Рис. 28. Соотношение между стабильными формами серы в растворе ( $C_s = 10^{-1}$  г-ион/л).

сравнительно невелико, в частности сульфитные и тиосульфатные ионы играют подчиненную роль при любых значениях  $pH$ ,  $Eh$  и концентрации.

Таблица 12

## Термодинамические константы ионов в водных растворах

Ион	$\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$S_{298}^0$ кал/град · моль	$\Delta Z_{298}^0$ ккал/моль
Железо			
$Fe^{2+}$	-22,13	-26,7	-21,54
$FeOH^+$	-78,45	-7,7	-66,91
$Fe(OH)_2^0$	—	—	-109,25
$Fe(OH)_3^-$	—	—	-148,00
$Fe(OH)_4^{2-}$	—	—	-185,02
$Fe^{3+}$	-12,13	-68,4	-3,76
$FeOH^{2+}$	-69,75	-25,8	-57,46
$Fe(OH)_2^+$	-131,77	-4,3	-109,28
$Fe(OH)_3^0$	—	—	-160,30
$Fe(OH)_4^-$	—	—	-201,20
$Fe_2(OH)_4^{4+}$	-147,40	-71,2	-117,00
$Fe_3(OH)_4^{5+}$	-289,70	-97,8	-230,20
Магний			
$Mg^{2+}$	-110,36	-28,6	-108,8
$MgOH^+$	—	—	-152,5
$MgHCO_3^+$	—	—	-251,1
Кремнезем			
$H_4SiO_4^0$	-349,11	+42,9	-312,72
$H_3SiO_4^-$	-340,55	+26,9	-299,39
$H_2SiO_4^{2-}$	-333,53	-3,1	-283,43
$HSiO_4^{3-}$	—	—	-267,06
$SiO_4^{4-}$	-318,1	-96,1	-250,69
$H_2SiO_3^0$	—	—	-253,9
$HSiO_3^-$	—	—	-240,7
$SiO_3^{2-}$	—	—	-224,6
$Si_2O_5^{2-}$	—	—	-428,3
$HSi_2O_5^-$	—	—	-441,6
$HSi_2O_6^{3-}$	—	—	-467,5

Ион	$\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$S_{298}^0$ кал/град · моль	$\Delta Z_{298}^0$ ккал/моль
Водород			
H <sup>+</sup>	0	0	0
H <sub>2</sub>	-1,0	+13,8	+4,2
Кислород			
O <sub>2</sub>	-2,8	+26,5	+3,9
OH <sup>-</sup>	-54,97	-2,57	-37,59
Углерод			
CO	-28,91	+25,0	-28,66
CO <sub>2</sub>	-98,90	+28,9	-92,26
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-167,22	+44,8	-148,94
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-165,39	+21,8	-140,26
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-161,84	-13,6	-126,17
CH <sub>4</sub>	-21,28	+20,0	-8,22
Сера			
S <sup>2-</sup>	+7,9	-3,5	+20,5
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	+7,2	+6,8	+19,0
S <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+6,2	+15,8	+17,6
S <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+5,5	+24,7	+16,5
S <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	+5,1	+33,6	+15,7
SO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	-77,19	+38,7	-71,87
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-151,9	-7,0	-116,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-217,32	+4,2	-177,78
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-155,9	+8,9	-122,8
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-180,1	+22,0	-143,5
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	-320,0	+59,3	-265,4
HS <sup>-</sup>	-4,2	+15,0	+2,88
H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>	-9,5	+29,0	-6,66
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-149,67	+33,4	-126,15
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-212,42	+29,7	-180,48
HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-149,3	+38,9	-125,15
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	-145,51	+55,5	-128,56
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>0</sup>	-144,45	+57,9	-125,97
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>0</sup>	-320,0	+59,3	-265,4

В этой части сделана попытка систематизировать имеющиеся пока еще очень скудные данные о свойствах первичных высокодисперсных аморфных или криптокристаллических осадков железа, магния и кремнезема. Такие осадки представляют собой метастабильные твердые фазы с переменным или фиксированным содержанием воды, которые при «старении» способны самопроизвольно кристаллизоваться, частично или полностью дегидратироваться и в результате превращаться в термодинамически стабильные кристаллические твердые фазы (минералы). Для оценки величин  $\Delta Z_{298}^0$  использованы главным образом экспериментальные определения растворимости свежееобразованных и «состарившихся» осадков, состав которых (кроме содержания воды) оставался более или менее постоянным и отвечал стехиометрическому составу соответствующих стабильных минералов.

Сравнение растворимости аморфных осадков и кристаллических минералов позволяет найти  $\Delta Z_{298}$  перехода осадок  $\rightarrow$  минерал и рассчитать  $\Delta Z_{298}^0$  осадка из разности  $\Delta Z_{298}^0$  минерала —  $\Delta Z_{298}$  перехода. Однако, вследствие ограниченности достоверных экспериментальных данных и неопределенности состава, дисперсности, структуры и степени упорядоченности кристаллической решетки, термодинамические свойства многих веществ пришлось рассчитывать приближенно на основании произвольных допущений. В частности, для гидроокислов железа намечается зависимость  $\Delta Z_{298}$  перехода от растворимости; для сложных окислов (гидромагнетит)  $\Delta Z_{298}$  перехода ниже, чем для суммы слагающих гидроокисей и т. п. Эти эмпирические зависимости использованы для ориентировочной оценки  $\Delta Z_{298}^0$  других осадков.

Осадки условно разделены на две группы — железисто-кремнистые и магнезиальные.

## ЖЕЛЕЗИСТО-КРЕМНИСТЫЕ ОСАДКИ

Термодинамические свойства основных составляющих железисто-кремнистых осадков рассмотрены в следующей последовательности: окисные осадки (гидраты окиси, закиси и закиси-окиси железа); сульфидные осадки (сульфиды и гидросульфиды железа); карбонатные осадки (водные карбонаты железа); силикатные и кремнистые осадки (водные силикаты железа и аморфный кремнезем); аморфный углерод.

### Гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$

**Общая характеристика осадков.** Осаждение трехвалентного железа из растворов обычно происходит в виде рентгеноаморфных бурых осадков, называемых аморфным, осажденным либо коллоидным гидратом

окиси  $Fe^{3+}$ , реже — гелем или гидрогелем окиси  $Fe^{3+}$ . Для этих осадков до сих пор не существует единого мнения ни о названии, ни о составе, ни об однозначном написании химической формулы. Разнообразие существующих представлений обусловлено зависимостью свойств образующихся осадков (состава, содержания воды, дисперсности и т. д.) от условий осаждения, а также несопоставимостью результатов исследований, проводимых с использованием различных методов.

Состав аморфных гидроокислов железа описывают формулами  $Fe(OH)_3$ ;  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ;  $FeOOH$ . Однако количество воды в осадках зависит от условий осаждения, в частности тригидрат  $Fe^{3+}$ , по данным П. С. Мелешко (1959), может быть получен лишь в строго ограниченных условиях — при сливании одинаковых объемов 1-н. раствора  $FeCl_3$  и 2-н. раствора  $NH_4OH$  при температуре  $2^\circ C$  с последующей нейтрализацией избытка аммиака 0,2-н. раствором  $HCl$ .

Свежеосажденная гидроокись  $Fe^{3+}$  содержит большое количество воды, часть которой является интегральной составляющей этой гидроокиси, образуя характерные гидроксильные группы. Остальная вода может сохранять определенную самостоятельность, будучи связана с гидроокислами адсорбционными, капиллярными или осмотическими явлениями (Leżuchowska, 1963). В. П. Чалый (1967) предусматривает разделение воды на структурную, входящую в кристаллическую решетку в виде  $OH^-$ -групп (ионная связь), и неструктурную, не входящую в решетку, представленную молекулами  $H_2O$  (водородная связь). В свою очередь, неструктурная вода делится на межслоевую воду, образующую твердый раствор при осаждении и старении гидроокисей, и адсорбированную воду, появляющуюся на поверхности частиц гидроокислов в виде мономолекулярного слоя при смачивании.

Несмотря на разногласия в толковании состава и написании формулы аморфных осадков железа, следует отметить, что подавляющее число количественных характеристик в справочной литературе отнесено к соединению с составом  $Fe(OH)_3$ . В связи с этим представляется целесообразным сохранить для аморфных осадков такое классическое написание формулы.

Свежеосажденные гидроокислы железа неустойчивы, их свойства (растворимость, структура, морфология) в значительной степени изменяются во времени. Физико-химический смысл процесса старения заключается в превращении термодинамически неустойчивых активных, т. е. легко реагирующих разновидностей рентгеноаморфной гидроокиси железа в устойчивые, неактивные кристаллические гетиты. При этом наблюдается уменьшение растворимости гидроокислов железа во времени (инактивация или пассивация).

Для целей термодинамического анализа необходимо количественно оценить энергетические эффекты последовательных этапов преобразования первичного аморфного осадка гидроокиси железа в кристаллический гетит. Очевидно, выделение этапов должно основываться на определенной классификации осадков по степени их кристалличности. Такая классификация, очень условная и приближенная, приводится ниже.

Можно выделить две группы соединений, различающихся по степени кристалличности, дисперсности и структуре.

К собственно гидроокислам железа, объединяемым условной формулой  $Fe(OH)_3$ , относятся рентгеноаморфные высокодисперсные осадки. По литературным данным можно ориентировочно наметить три

разновидности гидроокиси железа (I, II, III), различающиеся по растворимости, содержанию воды и протонов, времени старения.

Ко второй группе относятся осадки, обладающие структурой гетита. Здесь также можно выделить разновидности:  $(\alpha\text{-FeOOH})_n$  — гидрогетит и  $\alpha\text{-FeOOH}$  — гетит.

**Fe(OH)<sub>3</sub>-I** — свежееосажденная аморфная гидроокись  $\text{Fe}^{3+}$ , содержит большое количество воды, часть которой (структурная вода) входит в состав гидроокиси в виде групп  $\text{OH}^-$ , а остальная вода (неструктурная) сохраняет определенную самостоятельность. Количество структурной воды меняется в зависимости от условий осаждения; по характеру своей связи с гидроокислами неструктурная вода делится на межслоевую и адсорбированную. По А. Краузе (Krause, 1961),  $\text{Fe(OH)}_3\text{-I}$  представляет собой водный гель, называемый ортогидроокисью.

**Fe(OH)<sub>3</sub>-II** — аморфная активная гидроокись  $\text{Fe}^{3+}$ , первый продукт старения, отличается от  $\text{Fe(OH)}_3\text{-I}$  несколько пониженной активностью (растворимостью). Разные исследователи относят к этому продукту гидроокислы со временем старения от 30 мин до 200 ч в соответствии с обнаружением момента начала кристаллизации. Так, С. А. Левина и Н. Ф. Ермоленко (1955) считают, что шарообразные частицы, образующиеся в момент формирования гелей, являются зародышами последующей кристаллизации, заметной уже через 30 мин, а Х. Ленгвейлер и др. (Lengweiler et al., 1961) отмечают наличие частичных неострых рефлексов  $\alpha\text{-FeOOH}$ , свидетельствующих о начале процесса кристаллизации, лишь через 200 ч. В соответствии с представлениями А. Краузе активная аморфная гидроокись  $\text{Fe}^{3+}$  представляет собой соединение с «безличной» структурой, образующееся в результате полимеризации ортогидроокиси. Этот продукт назван полиортогидроокисью. Отличительной его особенностью является способность растворяться в таких растворителях, как 32,5%-ная  $\text{HNO}_3$  и 1,4-н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

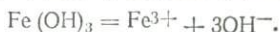
**Fe(OH)<sub>3</sub>-III** — аморфная неактивная гидроокись  $\text{Fe}^{3+}$ , выделяется группой исследователей (Feitknecht, Michaelis, 1962; Feitknecht, Schindler, 1963; Schindler et al., 1963) как самостоятельный продукт, образующийся после «длительного старения» в процессе стабилизации аморфной гидроокиси  $\text{Fe}^{3+}$ , протекающем параллельно с процессом кристаллизации. В классификации А. Краузе  $\text{Fe(OH)}_3\text{-III}$  не выделяется.

**$(\alpha\text{-FeOOH})_n$**  — кристаллический гидрогетит, конечный продукт естественного старения бесструктурных гидроокислов  $\text{Fe}^{3+}$ . Для  $(\alpha\text{-FeOOH})_n$  характерна тождественность большинства свойств (интерференционные линии, цвет, растворимость в кислотах, содержание воды и т. п.) с кристаллическим гетитом. В отличие от последнего гидрогетит  $(\alpha\text{-FeOOH})_n$  может связывать серебро в соотношении  $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$  подобно другим гидроокислам железа. По систематике А. Краузе,  $(\alpha\text{-FeOOH})_n$  представляет собой  $\alpha$ -железную кислоту, или  $\alpha$ -гидроокисел железа, и называется кристаллической метагидроокисью железа.

**$\alpha\text{-FeOOH}$**  — кристаллический гетит, в соответствии с представлениями А. Краузе образуется при длительном выдерживании во времени кристаллической метагидроокиси в результате превращения длинных цепей полиортогидроокиси в кольца за счет образования оловых связей между  $\text{OH}^-$ -группами. Активность  $\text{OH}^-$ -групп при этом уменьша-

ется. Другая группа исследователей (Feitknecht, Michaelis, 1962; Lengweiler et al., 1961) считает, что превращение аморфной гидроокиси  $\alpha$ -FeOOH происходит за счет образования и роста кристалликов, ограниченных плоскими поверхностями.

**Термодинамические свойства осадков.** Растворимость гидроокислов железа ( $C$  или  $pC$ ) обычно характеризуют величиной произведения растворимости  $K_{s_0} = [Fe^{3+}][OH^-]$ , согласно реакции:

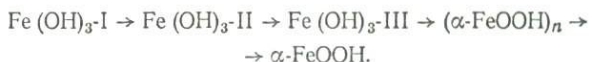


Учет влияния продуктов различных стадий гидролиза позволяет характеризовать растворимость гидроокислов Fe величинами частных произведений растворимости:

$$K_{s_1} = [FeOH^{2+}][OH^-]^2; \quad K_{s_2} = [Fe(OH)_2^+][OH^-];$$

$$K_{s_3} = [Fe(OH)_3^0]; \quad K_{s_4} = [Fe(OH)_4^-][OH^-].$$

Из произведений растворимости можно вычислить изобарно-изотермические потенциалы образования продуктов последовательного старения:



Однако выбор и обоснование достоверного значения произведения растворимости свежесажженной гидроокиси железа оказался весьма затруднительным. Еще большую сложность представляет определение устойчивости продуктов старения на основании экспериментальных данных различных авторов, использовавших различные методы исследования. Изменения, происходящие в ходе старения гидроокислов железа, по-видимому, целесообразно оценивать путем сравнения относительной растворимости, определенной одним автором и одним методом, а не путем прямого сравнения абсолютных величин  $K_s$ .

Из большого числа опубликованных работ лишь две позволяют получить такие сравнительные данные. В одной из них (Lengweiler et al., 1961) приведены значения  $K_{s_4}$ , характеризующие растворимость гидроокислов железа со временем старения 2; 24; 96 ч. Авторами этой работы оценена также максимальная и минимальная растворимость кристаллического гетита. Эти данные получены с помощью очень чувствительного радиохимического метода и позволяют с достаточной степенью уверенности сравнивать изменения растворимости продуктов старения гидроокислов железа от 2 ч до образования кристаллического гетита.

В другой работе (Schindler et al., 1963) приведены результаты определения растворимости гидроокислов железа и кристаллического гетита в кислых средах потенциометрическим методом. Здесь сравнивается растворимость гидроокислов железа со временем старения 200 ч и 2 г. и кристаллического гетита, а также производится оценка растворимости гидроокиси Fe «при достижении равновесия».

Используя данные по растворимости гидроокислов железа с различным временем старения, можно рассчитать значения изобарно-изотермического потенциала соответствующих реакций растворения:

$$\Delta Z = -1,364 \lg K.$$

Разность между величинами  $\Delta Z$  любых продуктов старения ( $\Delta\Delta Z$ ) составит величину энергии инактивации при превращении продукта с меньшим временем старения в продукт с большим временем старения.

Характеристика изменения растворимости и изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta Z$ ) при старении гидроокисей железа

Номер продукта	Наименование продукта		Время старения, ч	Растворимость *	Переход продуктов	Изменение растворимости ( $\Delta \lg K_s$ )	Изменение $\Delta Z$ , ккал/моль		
	В данной работе	В литературе					$\Delta \Delta Z$	$\Delta \Delta Z'$ от 1-й точки	$\Delta Z_{298}^0$
1	$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-I}$	—	0,5	$\lg K_{S_4} = -4,32$ **	—	—	0,00	0,00	-169,19
2	—	Аморфная гидроокись	2	$\lg K_{S_4} = -4,50$ [1]	1 $\rightarrow$ 2	+0,18 **	-0,25	-0,25	—
3	—	То же	24	$\lg K_{S_4} = -4,80$ [1]	2 $\rightarrow$ 3	+0,30	-0,41	-0,66	—
4	—	» »	96	$\lg K_{S_4} = -5,00$ [1]	3 $\rightarrow$ 4	+0,20	-0,27	-0,93	—
5	$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-II}$	» »	200	$\lg K_{S_0} = +3,96$ [2]	4 $\rightarrow$ 5	+0,09 **	-0,12	-1,05	-170,24
6	—	» »	17 520	$\lg K_{S_0} = +3,55$ [2]	4 $\rightarrow$ 6	+0,41	-0,56	-1,61	—
7	$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-III}$	«Равновесная» гидроокись	?	$\lg K_{S_0} = +2,85$ [2]	6 $\rightarrow$ 7	+0,70	-0,95	-2,56	-171,75
8	$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-III}$	$\text{FeOOH}$ максимально растворимый	Синтез	$\Delta pC_{4 \rightarrow 8} = +1,26$ [1]	4 $\rightarrow$ 8	+1,26	-1,62	-2,55	—
9	$(\alpha\text{-FeOOH})_n$	$\text{FeOOH}$ минимально растворимый	»	$\Delta pC_{8 \rightarrow 9} = +0,87$ [1]	8 $\rightarrow$ 9	+0,87	-1,19	-3,74	-116,24 ***
10	$\alpha\text{-FeOOH}$	Кристаллический гетит	»	$\lg K_{S_0} = +1,4$ [2]	7 $\rightarrow$ 10	+1,45	-1,98	-4,54	-117,04

\* Исходные данные: 1 — (Lengweiler et al., 1961); 2 — (Schindler et al., 1963).

\*\* Рассчитано из графика (рис. 29).

\*\*\* В пересчете на  $\text{FeOOH}$ .

Сумма всех частных величин  $\Delta\Delta Z$  при образовании любого конечного продукта старения из свежего первичного осадка обозначена через  $\Delta\Delta Z'$  (общая энергия инактивации).

В табл. 13 сведены данные о растворимости и изменениях  $\Delta Z$  продуктов старения железистых осадков. Математическая обработка этих данных показала, что существует функциональная зависимость между  $\Delta\Delta Z'$  и временем старения гидроокиси железа. В начальные этапы старения осадка (до 2 лет) зависимость  $\Delta\Delta Z'$  от  $\lg \tau$  ( $\tau$  — время, выраженное в ч) близка к линейной (рис. 29). Установление этой зависимости позволило сопоставить результаты измерений растворимости гидроокисей железа различного «возраста», а также сравнить энергетические характеристики аморфных осадков и гетитов различной степени кристалличности. За начало отсчета (точка I) принято время старения 30 мин ( $\lg \tau = -0,3$ ) и  $\Delta\Delta Z = 0$  (аморфная гидроокись с максимальной растворимостью). При старении растворимость заметно уменьшается:  $\lg K_s$  уменьшается от  $-4,32$  до  $-5,00$  за 96 ч, что отвечает  $\Delta\Delta Z' = -0,93$  ккал/моль. Из табл. 13 и рис. 29 можно проследить последовательность расчета  $\Delta\Delta Z$  при дальнейшем старении осадка. Следует только заметить, что для длительных процессов (точки 7—10) линейная зависимость  $\Delta\Delta Z'$  от  $\lg \tau$  не доказана и график носит чисто иллюстративный характер. Для расчетов  $\Delta\Delta Z'$  и  $\Delta Z_{298}^0$  гидроокисей железа последнее обстоятельство никакой роли не играет.

В итоге были вычислены изобарно-изотермические потенциалы образования ( $\Delta Z_{298}^0$ ) всех выделенных разновидностей гидроокисей железа от термодинамически стабильного кристаллического гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$  (промежуточная базисная константа) до метастабильного аморфного свежесосажденного  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-I}$  (табл. 13). Очевидно, все промежуточные аморфные или полукристаллические продукты также неустойчивы по отношению к гетиту.

Для проверки полученных таким образом величин  $\Delta Z_{298}^0$  можно рассчитать произведение величин растворимости свежесосажденной гидроокиси  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-I}$ :



Вычисленное значение  $K_{s_0}$  хорошо согласуется с непосредственными экспериментальными определениями (Cooper, 1937; Latimer, 1952; Plattford, 1964).

Погрешность  $\Delta Z_{298}^0$  гидроокислов железа находится в пределах  $\pm 0,5 \div 1,0$  ккал/моль, что сопоставимо с точностью определения  $\lg K_s$  порядка  $\pm 0,5$ .

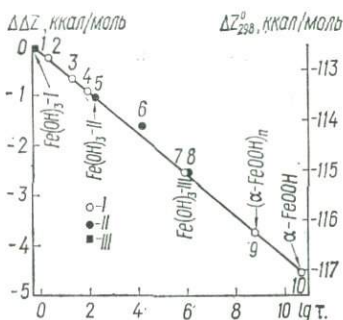


Рис. 29. Зависимость  $\Delta\Delta Z'$  и  $\Delta Z_{298}^0$  продуктов старения гидроокисей железа от времени старения (в пересчете на 1 моль  $\text{FeOOH}$ ):

I — X. Ленгвейлер и др. (Lengweiler et al., 1961); II — П. Шиндлер и др. (Schindler et al., 1963); III — экстраполяция. (Номера точек отвечают табл. 53).

## Гидрат закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Чистый  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  может быть получен лишь при полном отсутствии кислорода. Это объемистый белый осадок, быстро окисляющийся на воздухе до красно-бурого  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , промежуточные продукты окисления окрашены в грязно-зеленые тона (Некрасов, 1970). В природе встречается редкий минерал амакинит светло-зеленого цвета в виде зерен неправильной формы, реже — в виде кристаллов тригональной формы (Минералы, т. II, в. 3, 1967). Отмечалось образование  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в осадочных породах (Сташук, 1964, 1968) и  $m\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{Fe}(\text{OH})_2$  в коре выветривания в ассоциации с сидеритом (Астапова и др., 1969). Известны многочисленные определения растворимости осажденного гидрата закиси железа (Leussing et al., 1953; Хейфец, Ротинян, 1954; Gayer et al., 1956; Bolzan, 1961; Dauphin et al., 1963). В сводке У. Фейткнехта и П. Шиндлера (Feitknecht, Schindler, 1963) рекомендуются следующие величины:

для активного свежесозданного  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  —  $\lg K_{s_0} = -14,0$ ,  
 $\lg K_{s_3} = -4,0$  и  $\lg K_{s_4} = -4,5$ ;

для неактивного  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  —  $\lg K_{s_0} = -15,1$ ,  $\lg K_{s_3} = -5,1$  и  
 $\lg K_{s_4} = -5,5$ .

Пересчет  $\lg K_{s_0}$  с использованием согласованных констант ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\Delta Z_{298}^0 = -21,54$  ккал/моль) и  $\text{OH}^-$  ( $\Delta Z_{298}^0 = -37,60$  ккал/моль) дает для аморфной активной формы:



$$\lg K_{s_0} = -14,0, \Delta Z_{298} = +19,10,$$

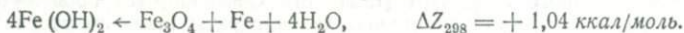
$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2) \text{ (аморфный)} = -115,84 \text{ ккал/моль.}$$

Аналогичный расчет для неактивной формы дает:

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2) \text{ (неактивный)} = -117,34 \text{ ккал/моль.}$$

Последнюю величину можно условно принять для кристаллического амакинита. Погрешность рекомендуемых значений  $\Delta Z_{298}^0$  не превышает  $\pm 0,5$  ккал/моль, если принимать во внимание только разброс экспериментальных данных при определении растворимости.

Термодинамический анализ показывает, что амакинит представляет устойчивую фазу по отношению к окислам железа и жидкой воде:



Малая распространенность  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в природе объясняется замещением его сидеритом, силикатами железа, сульфидами, а также чрезвычайной легкой окисляемостью в присутствии следов кислорода воздуха.

## Гидрат закиси-окиси железа $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

При нейтрализации кислых растворов, содержащих смесь ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , выпадает черный высокодисперсный осадок  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n$  обычно около 2. По цвету этот осадок отличается от частично окисленного  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , для которого характерны различные оттенки зеленого, буро-зеленого, бурого цветов. Важной особенностью гидрата закиси-окиси железа или гидромагнетита является наличие магнитных свойств — даже свежие осадки сильно притягиваются магнитом и дей-

ствуют на магнитную стрелку. Поэтому  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  следует рассматривать не как аморфный гидрат, а как кристаллический высокодисперсный магнетит, содержащий определенное количество воды, связанной, по-видимому, адсорбционно. Такие соединения встречаются и в природе (Сташук и др., 1964).

О. Н. Лаптева (1958) экспериментально определила окислительно-восстановительный потенциал ( $E^0$ ) при нейтрализации смеси сульфатов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  щелочью: вначале при  $\text{pH} = 2,2-2,7$  выделялся светло-коричневый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , при дальнейшем добавлении щелочи до  $\text{pH}$  выше 7 осадок становился черным и магнитным. В последнем случае закономерное изменение потенциала в системе определяется следующим равновесием:



Рассчитанная из опытных данных О. Н. Лаптевой величина потенциала составляет  $+1,206$  в. Отсюда были вычислены  $\Delta Z_{298}^0$  свежееосажденного магнетита, равные  $-232,1$  (Лаптева, 1958) и  $-232,04$  ккал/моль (Сташук, 1968).

Экспериментальная работа О. Н. Лаптевой выполнена достаточно точно, однако при обработке полученных результатов не были учтены размеры ионов при расчете коэффициентов активности и комплексообразование железа в сульфатных средах. Внесение соответствующих поправок в расчеты позволило Б. Н. Маттоо (1960) уточнить значение  $E^0$ :

$$E^0 = +1,230 \text{ в}; \quad \Delta Z_{298} = -56,7 \text{ ккал/моль}.$$

Подставляя принятые значения  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}^{2+})$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , находим (в расчете на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ):

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}) \text{ (свежееосажденный)} = -234,7 \text{ ккал/моль}.$$

Для достоверной оценки погрешности этой величины данных нет. Если исходить из ошибок исходных измерений О. Н. Лаптевой, то погрешность в определении  $\Delta Z_{298}$  составит  $\pm 0,5 \div 1,0$  ккал/моль, но суммарная погрешность при использовании  $\Delta Z_{298}^0$  гидромагнетита в термодинамических расчетах может достигнуть нескольких килокалорий на 1 моль.

Представляет интерес сопоставление разностей изобарно-изотермических потенциалов образования ( $\Delta\Delta Z_{298}^0$ ) кристаллических и свежееосажденных гидроокислов и окислов железа (ккал/моль):

$$\Delta\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_2) = -1,5,$$

$$\Delta\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}(\text{OH})_3) = -4,5,$$

$$\Delta\Delta Z_{298}^0[\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3] = -10,5,$$

$$\Delta\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -6,9.$$

Из сопоставления двух последних величин видно, что свежееосажденный гидромагнетит характеризуется меньшим запасом «энергии старения» или «инактивации», чем смесь гидратов закиси и окиси железа. Причина этого, по-видимому, в упорядоченности структуры магнетитового осадка.

Состав сульфидов железа в осадках остается слабо изученным. Как уже отмечалось, пределы устойчивости таких предполагаемых минералов, как гидротроилит  $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , мельниковит — коллоидная форма  $\text{FeS}_2$ , маккиновит — тетрагональная форма  $\text{FeS}$ , грейгит — кубическая форма  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  и других соединений, неизвестны. М. Ф. Сташук (1968) считает, что в современных и древних осадках сульфиды железа содержат переменное количество ферри- и ферро-ионов, т. е. представлены минералами типа пирротина, смайтита, кубического сульфида и, возможно, другими формами. Поскольку для большей части таких соединений не только структура, но и точный химический состав не установлены, остается довольствоваться ориентировочной оценкой термодинамических свойств сульфидных осадков стехиометрического состава.

Р. А. Бернер (Berger, 1967) определил растворимость синтетического маккиновита, грейгита и свежесозданного  $\text{FeS}$  при температуре 25° С в водных растворах, насыщенных  $\text{H}_2\text{S}$ . Из этих данных вычислены величины свободных энергий образования (ккал/моль):

$$\Delta Z_{298}^0(\text{FeS}) \text{ (маккиновит)} = -22,3 \pm 0,1,$$

$$\Delta Z_{298}^0(\text{FeS}) \text{ (свежесозданный)} = -21,3 \pm 0,2,$$

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_3\text{S}_4) \text{ (грейгит)} = -69,4 \pm 0,7.$$

Р. А. Бернер отмечает, что в современных природных осадках обычными составляющими являются черные сульфиды железа, представленные преимущественно маккиновитом и грейгитом разной степени кристалличности.

Из приведенных данных следует, что как свежесозданный  $\text{FeS}$ , так и маккиновит неустойчивы по отношению к кристаллическому пирротину ( $\Delta Z_{298}^0(\text{FeS})_{\text{пирр.}} = -24,22$  ккал/моль). Грейгит также термодинамически неустойчив и должен распадаться на пирротин и пирит по реакции твердофазного диспропорционирования:



Сульфид железа  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , который получается экспериментально и, возможно, существует в природе (Сташук, 1968), также термодинамически неустойчив, если его термодинамические константы, приведенные в сводке В. М. Латимера (1954) и используемые в расчетах М. Ф. Сташук, достоверны:

$$\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_2\text{S}_3) = -59 \text{ ккал/моль,}$$



Заметим, что в работе М. Ф. Сташук также дана ориентировочная оценка  $\Delta Z_{298}^0(\text{Fe}_3\text{S}_4) = -78$  ккал/моль, которая на 8,6 ккал/моль отличается от экспериментального определения Р. А. Бернера. Предпочтение, по-видимому, следует отдать экспериментальным определениям растворимости, хотя оценка погрешности Р. А. Бернером явно занижена, главным образом, по причине неопределенности состава исследуемых осадков. Фактическая погрешность значений  $\Delta Z_{298}^0$  порядка  $\pm 1 \div 2$  ккал/моль.

Термодинамические свойства свежеосажденного дисульфида железа типа  $\text{FeS}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (мельниковит) или кристаллического марказита — ромбическая форма  $\text{FeS}_2$  экспериментально не исследованы. Сугубо приближенная оценка по аналогии с преобразованиями соединений  $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-I}$  (свежеосажденный)  $\rightarrow$   $\text{FeOOH}$  (гетит) —  $\Delta Z_{298} = -4,5$  ккал/моль и  $\text{FeS}$  (свежеосажденный)  $\rightarrow$   $\text{FeS}$  (пирротин) —  $\Delta Z_{298} = -2,9$  ккал/моль дает:

$$\Delta Z_{298}^0(\text{FeS}_2) \text{ (свежеосажденный)} = -34,5 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность в оценке этой величины может достигать 2—3 ккал/моль.

### Водные карбонаты железа $\text{FeCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Состав карбонатных осадков двухвалентного железа изучен недостаточно вследствие их быстрого окисления кислородом воздуха. Кристаллические сидериты значительно более устойчивы к окислению даже в тонкоизмельченном виде. Растворимость аморфного синтетического  $\text{FeCO}_3$  также выше, чем сидерита. Из приведенной в работе А. М. Казакова и др. (1957) диаграммы видно, что растворимость природного сидерита в  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  в два — шесть раз ниже, чем аморфного или сферолитового  $\text{FeCO}_3$ . Приведенные данные о растворимости трудно сопоставлять, поскольку при осаждении карбоната обычно образуется густая гелеобразная масса, состоящая из рыхлых, довольно крупных агрегатов в смеси с очень мелкими первичными частицами; влажный осадок — рентгеноаморфный и имеет средний состав  $\text{FeCO}_3 \cdot 0,25\text{Fe}(\text{OH})_2 \times 0,13\text{Fe}(\text{OH})_3$  (Сокол и др., 1970). Эти агрегаты постепенно уплотняются, приобретают сферическую форму и становятся кристаллическими.

Таким образом, синтетические карбонаты железа неоднородны по составу, размеру и кристалличности частиц. В настоящее время возможна только ориентировочная, грубо приближенная оценка  $\Delta Z_{298}^0(\text{FeCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ .

Растворимости сидерита и магнезита сопоставимы, поэтому можно предположить, что «энергии старения» или «инактивации» свежеосажденных карбонатных осадков железа и магнезия также близки. На основании такого допущения легко рассчитать  $\Delta Z_{298}^0$  свежеосажденного карбоната (для 1 моля  $\text{FeCO}_3$ ):

$$\Delta Z_{298}^0(\text{FeCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) \text{ (аморфный)} = -158,9 \text{ ккал/моль.}$$

Для первого продукта старения — сферолитового высокодисперсного карбоната, растворимость которого примерно в пять раз выше, чем кристаллического сидерита:

$$\Delta Z_{298}^0(\text{FeCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}) \text{ (сферолитовый)} = -161,7 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность рекомендуемых величин находится, по-видимому, в пределах  $\pm 1,0 \div 2,0$  ккал/моль.

### Водные силикаты железа $\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Водные силикаты железа широко распространены в природных осадках и рудах. Так, в оолитовых железных рудах типа керченских наряду с гидрогетитом в оолитах и цементе находится шамозит или ферригидрохлорит — минерал переменного состава с преобладанием  $\text{Fe}^{2+}$  над  $\text{Fe}^{3+}$  (Юрк и др., 1960). В современных илах образуются аутигенные силикаты железа типа лептохлоритов (Волков, Тихомирова, 1966; Севастьянов, Волков, 1967), точный химический состав которых

неизвестен. Н. М. Страхов (1962) относит водные силикаты  $Fe^{2+}$  — все закисные лептохлориты и, вероятно, глауконит к типично диагенетическим минералам, возникающим при восстановлении гидроокисей железа органикой.

Водные силикаты железа не имеют постоянного химического состава, степень дисперсности и упорядоченности структур этих смешанно-слоистых минералов также меняются в широких пределах; надежных определений растворимости нет. Поэтому может быть дана только ориентировочная оценка  $\Delta Z_{298}^0$  водного силикатного осадка идеализированного состава чистого миннесотаита, не содержащего  $Al_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ . Для суммы свежеосажденных  $Fe(OH)_2$  и  $SiO_2 \cdot nH_2O$   $\Sigma \Delta Z_{298}$ , перехода в устойчивые формы равна (ккал):

$$\Sigma \Delta Z_{298} = 3 \Delta Z_{298}[Fe(OH)_2] + 4 \Delta Z_{298}(SiO_2 \cdot nH_2O) = 3(-1,5) + 4(-1,5) = -10,5.$$

Поскольку гидросиликат (по аналогии с гидромагнетитом) предположительно обладает меньшим запасом «энергии старения», чем смесь слагающих гидроокисей, то  $\Delta Z_{298}^0(Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O)$  составит величину порядка — 7,0 ккал/моль, откуда (в пересчете на 1 моль  $Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ):

$$\Delta Z_{298}^0(Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2) \text{ (свежеосажденный)} = -1063 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность этой величины порядка нескольких килокалорий на 1 моль.

### АМОРФНЫЙ КРЕМНЕЗЕМ $SiO_2 \cdot nH_2O$

Аморфный кремнезем в природе обычно встречается в виде опала — твердого гидрогеля. В природных опалах нередко содержится и кристаллическая фаза —  $\alpha$ -кристобалит, иногда тримизит (Минералы, т. II, в. 2, 1965). Гель кремнезема, получаемый из коллоидных растворов, рентгеноаморфный. Безводный аморфный кремнезем — «кварцевое» стекло встречается изредка в природе и описан в минералогии под названием лешательерит.

Термодинамические константы аморфных кремнезёмов могут быть рассчитаны при сопоставлении их растворимости с растворимостью кристаллического кварца. Такой расчет был выполнен В. А. Копейкиным и А. С. Михайловым (1970) после анализа изменения растворимости различных форм кремнезема в зависимости от pH (Alexander et al., 1954; Greenberg, 1957; Siever, 1962; Okamoto et al., 1963), в итоге для твердого аморфного кремнезема получена величина  $\Delta Z_{298}^0 = -202,97$  ккал/моль (для кварца была принята табличная величина  $\Delta Z_{298}^0 = -204,5$  ккал/моль).  $\Delta Z$  перехода аморфный кремнезем  $\rightarrow \alpha$ -кварц = — 1,53 ккал/моль. Поскольку в данной сводке используется базисная константа  $\Delta Z_{298}^0(\alpha-SiO_2) = -204,76$  ккал/моль, после пересчета получаем (на 1 моль  $SiO_2$ ):

$$\Delta Z_{298}^0(SiO_2 \cdot nH_2O) = -203,23 \text{ ккал/моль.}$$

Заметим, что величина  $\Delta Z$  кристаллизации аморфного кремнезема мало изменяется с температурой. Так, С. Гринберг (Greenberg, 1957) получил при 200° С (473° К)  $\Delta Z = -1,22$  ккал/моль. Величины  $\Delta Z_{298}^0$  «кварцевого» стекла и аморфного кремнезема типа опала мало отличаются

ся ( $\sim 0,1-0,2$  ккал/моль). Погрешность рекомендуемых величин не превышает  $\pm 0,5$  ккал/моль.

Водный аморфный кремнезем (твердый гидрогель, опал) в природе, по-видимому, образуется путем полимеризации гелей, тогда как из истинных (ионных или молекулярных) растворов непосредственно кристаллизуется  $\alpha$ -кварц. Это обстоятельство следует иметь в виду при термодинамическом анализе процессов осадкообразования и диагенеза.

## АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД С

Аморфный углерод, или графитоподобный тонкодисперсный материал, представляет конечный продукт преобразования разнообразных органических соединений при диагенезе природных осадков. Процессы диагенеза обычно протекают с участием микроорганизмов и ферментов (Iwaschow, 1968). В начальные стадии метаморфизма образование углерода ускоряется повышением температуры, но только при достаточно высоких  $T$  и  $P$  возникает кристаллический графит. При этом последовательность преобразований следующая (Vajor et al., 1969): тяжелые гетероатомные соединения  $\rightarrow$  углеводороды  $\rightarrow$  нерастворимые графитоподобные материалы. Степень дисперсности и упорядоченности структур этих графитоподобных материалов изучена недостаточно, особенно для природных осадков и горных пород. Поэтому любые оценки термодинамических свойств аморфных углеродов и графититов остаются сугубо приближенными и полученные величины следует использовать для анализа природных процессов с большой осторожностью.

Известны многочисленные определения энтальпии образования ( $\Delta H_{298}^0$ ) аморфного углерода и сажа методом измерения теплот сгорания. Приведем только новейшие данные. В. П. Колесов и др. (1962) определили  $\Delta H = -3,95 \pm 0,08$  ккал/г-атом для перехода аморфного углерода в графит. Эти авторы отмечают, что ранее опубликованные литературные данные расходятся между собой. В другой работе В. П. Колесова и др. (1968) получены энтальпии образования 4,3; 4,6 и 5,4 ккал/г-атом для аморфного и высокодисперсного углерода (по рентгеновским данным). Н. Н. Лежнев и др. (1970) определили  $\Delta H_f^0$  сажевого углерода от  $-0,29$  до  $+3,68$  ккал/г-атом. Для аморфных углеродов природных осадков такие измерения не проводились, величина стандартной энтропии также неизвестна. Из анализа устойчивости гидрокиси-железа, гетита и гематита следует, что при переходе аморфных соединений в кристаллические изменение энтальпии ( $\Delta H$ ) сопоставимо с изменением  $\Delta Z$ . Принимая средние данные В. П. Колесова и др. для рентгеноаморфного и высокодисперсного сажевого углерода, получаем:

$$\Delta Z_{298(C)}^0 \text{ (аморфный)} = + 4,5 \text{ ккал/г-атом.}$$

Погрешность этой величины порядка нескольких килокалорий на 1 г-атом.

## МАГНЕЗИАЛЬНЫЕ ОСАДКИ

Термодинамические свойства магнезиальных осадков рассмотрены в следующей последовательности: окисные осадки (гидрат окиси магнезия), карбонатные осадки (водные карбонаты типа нексвегонита и лансфордита) и силикатные осадки (сапонит, серпентины).

## Гидрат окиси магния $Mg(OH)_2 \cdot n H_2O$

Гидрат окиси магния сравнительно хорошо растворим в воде ( $\lg K_{S_0}$  составляет от  $-10,0$  до  $-12,0$ ), и поэтому метастабильные аморфные формы, иногда возникающие при быстром осаждении, легко переходят в кристаллический брусит. П. Хостетлер (Hostetler, 1963) определил, что  $\Delta Z$  между осадком со средним диаметром частиц в плоскости (0001), равным  $2,4; 3,0; 5,8$  и  $9,4 \cdot 10^{-6}$  см, и равновесным бруситом составляет  $-1050, -750, -370$  и  $-125$  ккал соответственно. Таким образом, для наиболее тонкодисперсного гидрата получаем (на 1 моль  $Mg(OH)_2$ ):

$$\Delta Z_{298(Mg(OH)_2 \cdot n H_2O)}^0 = -199,00 \text{ ккал/моль.}$$

Это, вероятно, нижний предел  $\Delta Z_{298}^0$  первичного осадка, поскольку, по мнению Л. Хостетлера, брусит с диаметром частиц около  $2,4 \times 10^{-6}$  см и меньше в природе не встречается. Погрешность рекомендуемой величины не более  $\pm 0,5$  ккал/моль.

## Водные карбонаты магния $MgCO_3 \cdot n H_2O$

В природе известно несколько самостоятельных минералов, относящихся к водным карбонатам магния:  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  — нексвегонит,  $MgCO_3 \cdot 5H_2O$  — лансфордит,  $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  — артинит,  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$  — гидромагнезит. Некоторые из этих соединений получены искусственно.

Взаимоотношения и устойчивость водных карбонатов магния были детально рассмотрены Д. Лэнгмюром (Langmuir, 1965), однако его данные об устойчивости и  $\Delta Z_{298}^0$  безводного  $MgCO_3$  в последнее время критически пересмотрены (Horn, 1969; Christ, Hostetler, 1970). Анализ исследований растворимости и термической устойчивости карбонатов магния показывает, что в стандартных условиях ( $25^\circ C$  и  $1 \text{ атм}$ ) термодинамически стабилен магнезит, а все водные карбонатные осадки (или минералы) неустойчивы по отношению к кристаллическому  $MgCO_3$ . Не исключено, однако, что при низких температурах (для артинита до  $0^\circ C$ ) и низких парциальных давлениях уголекислоты существуют области устойчивости артинита и гидромагнезита. Это исключение не распространяется на нексвегонит и лансфордит, устойчивость которых не зависит от  $P_{CO_2}$ .

Таким образом, следует ожидать, что при достаточно высоком  $P_{CO_2}$  из водных растворов будут осаждаться метастабильные водные карбонаты типа нексвегонита или лансфордита. Растворимость  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  с достаточной точностью определена Д. Лэнгмюром:

$$MgCO_3 \cdot 3H_2O = Mg^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O, \lg K_{S_0} = -5,59,$$

отсюда  $\Delta Z_T = +7,62$  ккал/моль. Используя табличные константы  $Mg^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $H_2O$ , находим:

$$\Delta Z_{298(MgCO_3 \cdot 3H_2O)}^0 = -412,67 \text{ ккал/моль}$$

или в расчете на  $MgCO_3$  —  $242,6$  ккал/моль.

Растворимость  $MgCO_3 \cdot 5H_2O$  практически такая же, как и  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  (Langmuir, 1965), поэтому образование этих метаста-

бильных водных карбонатов в осадке равновероятно. Для перехода  $MgCO_3 \cdot nH_2O$  (осажденный)  $\rightarrow MgCO_3$  (кристаллический)  $\Delta Z_{298}^0 = -3,5$  ккал/моль.

Погрешность рекомендуемых величин вызвана, главным образом, неопределенностью состава и структуры твердых фаз, растворимость которых изучалась. Оценка погрешности  $\pm 0,5$  ккал/моль для  $\Delta Z_{298}^0$  нексвегонита, приведенная Д. Лэнгмюром, по-видимому, занижена и должна быть увеличена до  $\pm 1,0 \div 1,5$  ккал/моль.

### Водные силикаты магнезия $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ и $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$

Чисто магнезиевые силикатные осадки в природе встречаются очень редко, обычны — смешанные Mg — Fe — Al-силикаты типа хлоритов.

Считается, что в тальксодержащих метаморфизованных осадочных породах тальк мог образоваться за счет сапонита путем его обезвоживания при значительно повышенных температурах (Бетехтин, 1950). Вероятно, при низких  $T$  и  $P$  в условиях осадконакопления образуется сапонит  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ , однако, по экспериментальным данным (Wollast et al., 1968), непосредственно из морской воды осаждаются только сепиолит  $Mg_2Si_3O_8(H_2O)_n$ . В гидротермальных условиях устойчив тальк, который удалось синтезировать при  $T = 299-422^\circ C$  и  $P = 84-315$  атм (Carlson et al., 1953). Параметры равновесия тальк  $\rightleftharpoons$  сапонит или тальк  $\rightleftharpoons$  сепиолит неизвестны. Если допустить, что при умеренных давлениях (до 500 атм) сапонит переходит в тальк при  $T = 100 \div 200^\circ C$ , то  $\Delta Z_{298}^0$  кристаллического сапонита должен составить величину (в расчете на 1 моль  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ )

$$\Delta Z_{298}^0(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O)_{\text{кристаллический}} = -1323,5 \text{ ккал/моль,}$$

с погрешностью порядка  $\pm 1 \div 2$  ккал/моль. Для аморфного водного силиката можно дать только грубо приближенное значение

$$\Delta Z_{298}^0(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O)_{\text{аморфный}} = -1319 \text{ ккал/моль,}$$

с погрешностью в несколько килокалорий.

Минералы группы серпентина встречаются в осадочных породах. В частности, хризотил может возникать при температурах ниже  $100^\circ C$  (Barnes et al., 1967). Экспериментально установлено, что при низких температурах хризотил растворяется в воде конгруэнтно (Luce, 1966; Hostetler, Christ, 1968), что свидетельствует о его термодинамической устойчивости. При  $95^\circ C$  и 1 атм серпентин (неопределенная разновидность) может быть получен из сапонита, брусита и воды. Расчет на основании принципа аддитивности «энергий старения» гидратов окислов, слагающих водный силикат, дает (для 1 моля  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ )

$$\Delta Z_{298}^0(Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O)_{\text{аморфный}} = 962 \text{ ккал/моль.}$$

Погрешность этой величины порядка нескольких килокалорий.

Свойства реальных газов (летучесть  $f$ , коэффициент летучести  $\gamma$  и изобарно-изотермический потенциал  $Z_P - Z_{P_0}$ ) при высоких давлениях и температурах получены в результате математической обработки  $P$ — $V$ — $T$ -данных или вычислены из модифицированного нами закона соответственных состояний. Другие величины, в частности мольный объем и плотность, рассчитать с достаточной точностью пока не удалось, поэтому они в таблицах не даны. В отдельных случаях проведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных различных исследователей. Кроме таблиц для некоторых газов приведены графики зависимости  $Z_P - Z_{P_0}$  от температуры (до  $1500^\circ \text{K}$ ) и давления (до  $10\,000 \text{ атм}$ ). Графики второго типа очень удобны для экстраполяций, поскольку зависимость  $(Z_P - Z_{P_0}) = \varphi(P)$  близка к линейной.

**Методика обработки экспериментальных  $P$ — $V$ — $T$ -данных.** Отклонение свойств реального газа от идеального газа характеризуется коэффициентом летучести  $\gamma$ , который равен отношению летучести (или фугитивности) газа к его давлению:

$$\gamma = \frac{f}{P}.$$

Летучесть ( $f$ ) представляет собой эффективное давление, которое заменяет реальное или измеряемое давление в термодинамических уравнениях. Такая формальная подстановка позволяет применять для реальных газов все зависимости, выведенные для идеальных газов.

Для идеального газа давление связывается с изобарно-изотермическим потенциалом уравнением:

$$dZ = RT \ln P.$$

В случае реального газа давление  $P$  заменяется летучестью  $f$ :

$$dZ = RT \ln f.$$

Рассмотрим теперь зависимость летучести от давления (по М. Г. Гоникбергу, 1969). Так как

$$\left( \frac{dZ}{dP} \right)_T = V,$$

то

$$\left( \frac{d \ln f}{dP} \right)_T = \frac{V}{RT}.$$

После некоторых преобразований находим:

$$RT \ln f = RT \ln P + \int_0^P (V_g - V_{нд}) dP,$$

где  $V_э$  — экспериментально определенный объем моля реального газа, а  $V_{ид}$  — мольный объем идеального газа, равный  $\frac{RT}{P}$ . Разность объемов обычно обозначается через  $\alpha$ :

$$\alpha = V_э - V_{ид}$$

В практических расчетах более удобно вычислять коэффициент летучести:

$$\ln \gamma = \frac{\int_0^P \alpha dP}{RT}.$$

Если объем и  $\alpha$  выразить в  $см^3/моль$ , подставить численное значение газовой постоянной  $R = 82,057 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{град} \cdot \text{моль}$  и перейти к десятичным логарифмам, получим уравнение для вычислений:

$$\lg \gamma = \frac{\int_0^P \alpha dP}{188,94 \cdot T}.$$

Наибольшую сложность представляет вычисление интеграла, поскольку при высоких давлениях известные уравнения состояния реальных газов (Вукалович, Новиков, 1948; Гоникберг, 1969) непригодны.

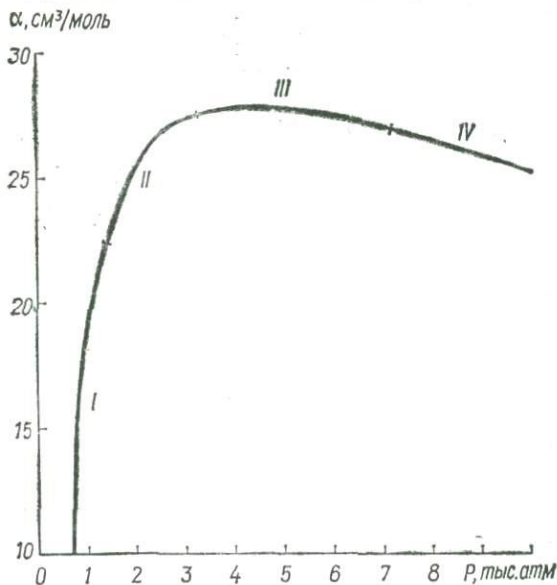


Рис. 30. Зависимость  $\alpha = V_{ид} - V_э$  углекислоты от давления по экспериментальным данным ( $T=300^\circ C$ ): I — (Kennedy, 1954); II — (Juza et al., 1965); III — (Циклис и др., 1970); IV — наша экстраполяция.

Поэтому целесообразно использовать метод графического интегрирования и вычислять площади под кривыми (изотермами) зависимости  $\alpha$  от давления. На рис. 30 показана кривая  $\alpha = \varphi(P)$  углекислоты. Из графика видно, что при высоких давлениях кривая становится более пологой, поэтому допустима некоторая экстраполяция экспериментальных данных без существенных погрешностей.

Опыт обработки  $P-V-T$ -данных показывает, что  $\alpha$  является наиболее удобной величиной для разнообразных экстраполяций и интерполяций.

Так, для вычисления термодинамических данных при температурах, кратных 50 или 100° К, рационально предварительно находить  $\alpha$  при  $T$  эксперимента, затем из вспомогательных графиков (рис. 31) находить  $\alpha$  при  $T$  в °К, после чего проводить графическое интегрирование и вычисление  $\lg \gamma$ .

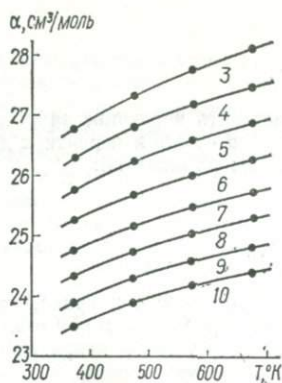


Рис. 31. Вспомогательный график для нахождения  $\alpha$  азота при температурах, выраженных в °К; цифры у изобар означают давление (тыс. атм). Исходные  $P-V-T$ -данные С. Бэбба и др. (Babb et al., 1968).

Из полученных таким образом значений  $\lg \gamma$  находились затем величины  $\gamma$ ,  $f$  и  $\lg f$ . Изобарные потенциалы газов вычислялись по уравнению

$$Z_P - Z_{P_0} = 4,5758 \cdot T \cdot \lg f \text{ (ккал/моль)}.$$

**Принцип соответственных состояний и приближенные расчеты свойств сжатых газов.** Для приближенной оценки величины сжимаемости газов при умеренных давлениях нередко используется принцип соответственных состояний (Гоникберг, 1969). Согласно этому принципу, для всех

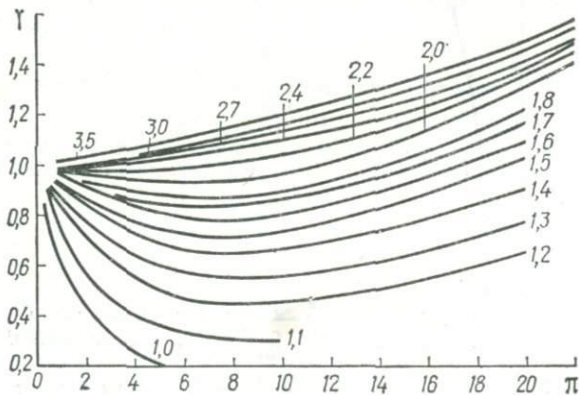


Рис. 32. График коэффициентов летучести ( $v = 1,0 \div 3,5$ ), по М. Г. Гоникбергу (1969).

веществ в жидком и газообразном состояниях существует общая функциональная зависимость между приведенными температурами ( $\vartheta$ ), давлениями ( $\pi$ ) и объемами ( $\varphi$ ). При этом:

$$\vartheta = \frac{T}{T_c}, \quad \pi = \frac{P}{P_c}, \quad \varphi = \frac{V}{V_c},$$

где  $T_c$  — критическая температура данного вещества;  $P_c$  — его критическое давление;  $V_c$  — его объем в критической точке.

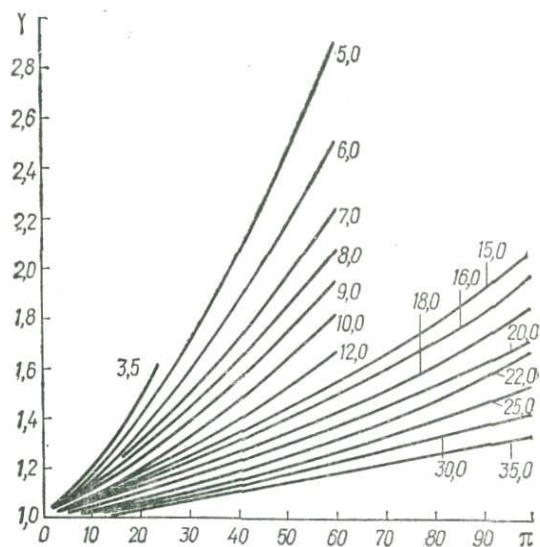


Рис. 33. График коэффициентов летучести ( $\vartheta = 3,5 \div 35,0$ ), по М. Г. Гоникбергу (1969).

Установлено, что различные газы в соответственных состояниях имеют близкие по своей величине значения коэффициентов сжимаемости. При этом в случае гелия, неона и водорода следует относить  $P$  и  $T$  к  $P_c + 8$  и  $T_c + 8$ .

Применение принципа соответственных состояний дает возможность приближенного нахождения значений коэффициента летучести в довольно значительном интервале температур и давлений. На рис. 32 и 33 приведены графики, показывающие зависимость  $\gamma$  от приведенного давления  $\pi$  и температуры  $\vartheta$  (Newton, 1935; Гоникберг, 1969). Расхождения между найденными из графиков и рассчитанными из экспериментальных данных коэффициентами летучести обычно невелики. Однако максимальные давления, для которых построены графические зависимости для многих газов ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  и др.), не превышают 2—3 тыс. атм ( $\pi = 60$ —100). Для других газов ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) отсутствуют необходимые изотермы ( $\vartheta < 5$ ) при высоких  $\pi$ .

Необходимо обобщить новые экспериментальные данные по сжатым газам и установить возможность расширения области применения принципа соответственных состояний. Некоторые работы в этом направлении

уже выполнены. Так, Д. С. Циклис и А. И. Куликова (1965), измерившие мольные объемы кислорода при  $T = 20-400^\circ \text{C}$  и  $P$  до 10 000 атм, показали, что закон соответственных состояний выполняется и при весьма высоких приведенных давлениях ( $\pi \sim 200$ ). На построенном ими графике зависимости приведенных объемов от давления изотермы  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  расходились не более чем на 6%. Дж. Кеннеди и

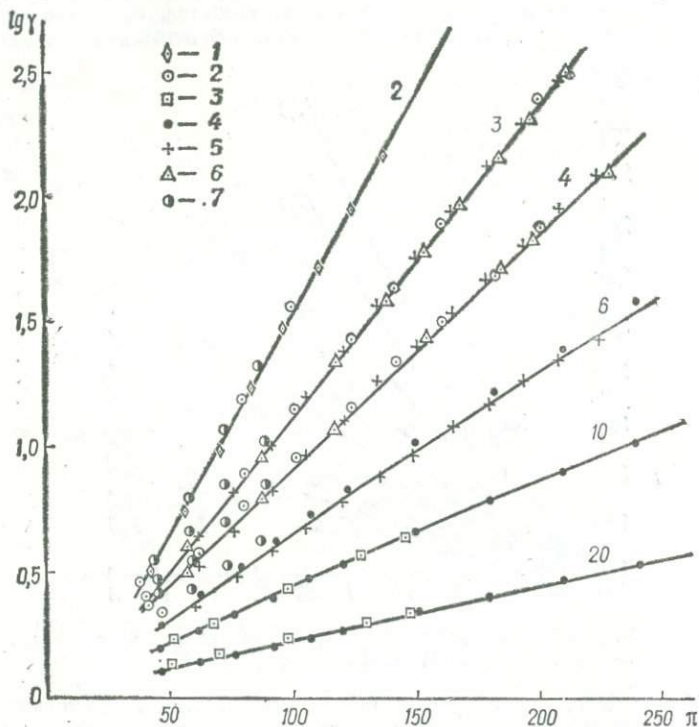


Рис. 34. Зависимость коэффициентов летучести различных газов от приведенного давления ( $\pi$ ); цифры у изотерм отвечают значениям приведенной температуры ( $\theta$ ):

1 —  $\text{CO}_2$  (Циклис и др., 1970); 2 —  $\text{O}_2$  (Циклис, Куликова, 1965); 3 —  $\text{H}_2$  (Shaw, Wone, 1964); 4 —  $\text{N}_2$  (Антонович и др., 1969); 5 —  $\text{N}_2$  (Babb et al., 1968); 6 —  $\text{N}_2$  (Циклис, Поляков, 1967); 7 —  $\text{CO}$  (Кудашев, Сердюк, 1969).

Дж. Тодос (Kennedy, Thodos, 1960) рассчитывали приведенную плотность  $\text{CO}_2$  при  $\pi$  до 50 и  $\theta$  до 20. В. И. Кудашев и Л. С. Сердюк (1969) предложили метод согласования и экстраполяции термодинамических свойств реальных газов, который заключается в сопоставлении свойств исследуемого вещества и одноименных свойств хорошо изученного (базисного) вещества при соответствующих равных значениях приведенных параметров. При применении этого способа к  $P-V-T$ -данным рассмотрена плотность исследуемого вещества в зависимости от плот-

ности базисного вещества. Известны и другие работы по расширению принципа соответственных состояний (Rowlinson, Watson, 1969).

Однако все рассмотренные варианты обработки и экстраполяции свойств сжатых газов не являются универсальными и не позволяют находить соответствующие величины в широком интервале  $T$  и  $P$ . Получающиеся зависимости являются сложными, кривые характеризуются большой крутизной, особенно при высоких давлениях. В этом

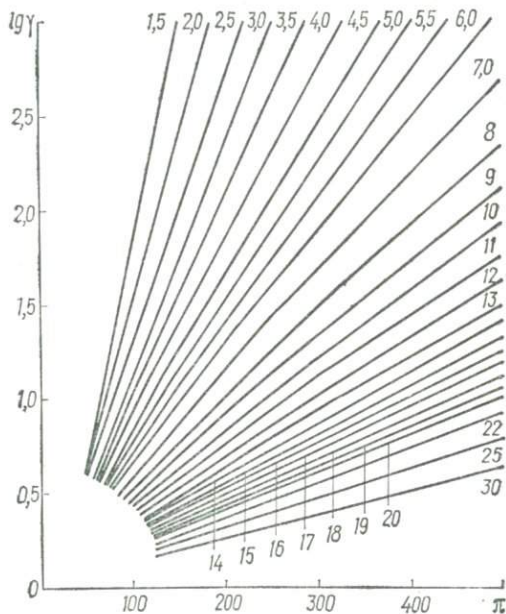


Рис. 35. График для определения коэффициентов летучести различных газов при высоких давлениях; цифры у изотерм показывают приведенную температуру ( $\vartheta$ ).

легко убедиться, построив графики зависимости коэффициента летучести азота ( $\gamma_{N_2}$ ) от  $\pi$  при давлениях больше 3000 атм по полученным в последнее время  $P - V - T$ -данным (Циклис, Поляков, 1967; Вавз, 1968; Антанович и др., 1969). При высоких давлениях  $\gamma_{N_2}$  резко возрастает, изменяясь от 4,5 при 3000 атм ( $\pi = 89$ ) до 880 при 15 000 атм ( $\pi = 447$  при  $T = 700^\circ K$ ,  $\vartheta = 5,6$ ), и изотерма круто изгибается, что крайне затрудняет проведение интерполирования и экстраполирования, а также использование полученных кривых для оценки свойств других газов по принципу соответственных состояний. Аналогичный вид имеют и изотермы при более низких  $\pi$  (20—100), но малых  $\vartheta$  (2—5), характерных для  $CO_2$ .

Необходимо найти такую форму выражения зависимостей принципа соответственных состояний, которая позволила бы с достаточной точностью прогнозировать термодинамические свойства любого реального

газа при давлениях до 10—15 тыс. атм и температурах до 1500—2000° К. Проведенный анализ различных вариантов графических построений с использованием обширных экспериментальных данных показал, что наиболее перспективным является использование зависимости  $\lg \gamma$  от  $\pi$ . Установлено, что даже при очень высоких давлениях (до 500 л) кривые  $\lg \gamma = \varphi(\pi)_{\vartheta = \text{const}}$  различных газов практически совпадают (см. рис. 34 и 35). Кроме того, полученные изотермы близки к прямым линиям или имеют незначительную крутизну — прямые с одним или двумя небольшими изломами. За основу для построения основной диаграммы (см. рис. 35) взяты  $P-V-T$ -данные для азота

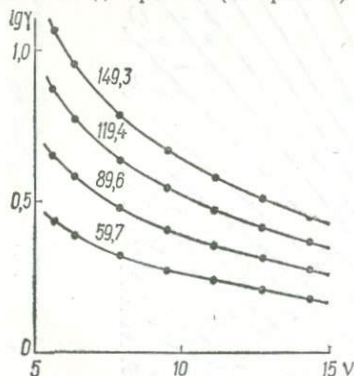


Рис. 36. Вспомогательный график для нахождения  $\lg \gamma$  азота при целочисленных значениях  $\vartheta$ ; цифры у изобар означают приведенное давление ( $\pi$ ). Обработка данных А. А. Антонович и др. (1969).

при  $\vartheta = 6 \div 30$  и для углекислоты при  $\vartheta = 1,5 \div 5$  (Циклис, Поля-

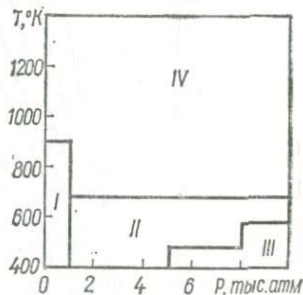


Рис. 37. Диаграмма изученности свойств азота:

I — (Din, 1967); II — (Циклис, Поляков, 1967); III — (Babb et al., 1968); IV — (Антонович и др., 1969).

ков, 1967; Вавв, 1968; Антанович и др., 1969; Циклис и др., 1970). Вполне вероятно, что дальнейшее уточнение экспериментальных данных подтвердит строгую линейность полученной зависимости.

При обработке экспериментальных данных обычно рассчитываются  $\lg \gamma$  при дробных значениях  $\vartheta$ . Для перехода к целочисленным значениям  $\vartheta$  строились вспомогательные графики, один из которых показан на рис. 36. Все расчеты выполнены на вычислительных машинах типа «Соэмтрон» и «Вильнюс», хотя более целесообразно использовать электронные вычислительные машины.

Заметим, что для некоторых веществ с высокой критической температурой ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ) вычислить термодинамические константы на основании принципа соответственных состояний при низких  $T$  и высоких  $P$  не удалось, поэтому таблицы содержат данные только для более высоких температур.

## АЗОТ $N_2$

Термодинамические свойства азота изучены в широком интервале  $T$  и  $P$ , что позволяет использовать этот газ в качестве базисного вещества для приближенной оценки свойств других газов на основе принципа соответственных состояний. Данные о сжимаемости азота при умерен-

ных давлениях (до 1000 атм) приводятся во многих справочниках (Dip, 1961; Sanjar et al., 1966; Мельников, 1967). Д. С. Циклис и Е. В. Поляков (1967) измерили сжимаемость азота при  $P$  до 10 000 атм и  $T$  до 400° С. Близкие экспериментальные данные при тех же параметрах получили С. Бэбб и др. (Babb et al., 1968). А. А. Антанович, М. А. Плотников и Г. Я. Савельев (1969) рассчитали термодинамические свойства азота в диапазоне  $T = 700 \div 3000^\circ \text{К}$  и  $P = 1000 \div 15\,000 \text{ бар}$ . Расчеты выполнены по уравнению с пятью вириальными коэффициентами на электронной вычислительной машине. Расчетные и экспериментальные данные различных авторов хорошо согласуются. На  $P$ — $T$ -диаграмме (рис. 37) показано, какие исходные данные использованы для вычисления термодинамических величин, приведенных в табл. 14.

Плотность азота при  $P$  до 4000 атм и  $T$  до 1000° С изучена П. Мэлбруно и Б. Водар (Malbrunt, Vodar, 1969), однако эти данные в справочник не вошли.

## КИСЛОРОД $\text{O}_2$

Д. С. Циклис и А. И. Куликова (1965) экспериментально определили молярные объемы кислорода при  $T = 20 \div 400^\circ \text{С}$  и  $P$  до 10 000 атм. Из этих данных вычислены термодинамические свойства  $\text{O}_2$ , а для более высоких температур сделана приближенная оценка (табл. 15).

## ВОДОРОД $\text{H}_2$

Сжимаемость водорода изучена недостаточно. Р. Ньютон (Newton, 1935) приводит хорошо совпадающие экспериментальные и вычисленные коэффициенты летучести  $\text{H}_2$  при  $T$  до 965° К и  $P$  до 1040 атм. В области низких температур  $P$ — $V$ — $T$ -данные водорода исследовали Г. Джонстон и Д. Уайт (Johnston, White, 1950), а также Л. Каньяр и др. (Sanjar et al., 1966). Таблицы термодинамических свойств  $\text{H}_2$  при  $T = 298 \div 773^\circ \text{К}$  и  $P = 25 \div 1000 \text{ атм}$  приведены в справочнике под ред. Е. Я. Мельникова (1967). Для давлений свыше 1000 атм экспериментальных данных нет. Г. Шоу и Д. Уонс (Shaw, Wones, 1964) рассчитали на основе полученного ими эмпирического уравнения коэффициент летучести водорода при  $T = 0 \div 1000^\circ \text{С}$  и  $P$  до 3000 атм. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с большинством экспериментальных измерений, что дает основание использовать  $\gamma_{\text{H}_2}$  по Г. Шоу и Д. Уонсу для вычисления термодинамических величин водорода в указанной  $P$ — $T$ -области. При более высоких давлениях все величины найдены из принципа соответственных состояний. Следует отметить наличие некоторых расхождений  $\lg \gamma_{\text{H}_2}$  — до 0,02—0,05, при давлениях 2000—3000 атм (см. рис. 34). Свойства водорода приведены в табл. 16.

## ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА $\text{CO}_2$

Сжимаемость углекислоты при умеренных давлениях (до 1000 атм) исследовалась неоднократно. В сводке Р. Ньютона (Newton, 1935) приведены экспериментальные и вычисленные значения коэффициента летучести  $\text{CO}_2$  при  $P$  до 730 атм и  $T$  до 473° К. Справочник Ф. Дина (Dip, 1961) приводит отдельные значения  $V_{\text{CO}_2}$  при  $P$  до 3000 атм, но

только при низких температурах — до  $423^\circ \text{K}$ . Наиболее полно собраны и систематизированы экспериментальные данные по термодинамическим свойствам двуокиси углерода в монографии М. П. Вукаловича и В. В. Алтунина (1965), которая содержит диаграммы для интервала температур  $0-1000^\circ \text{C}$  при  $P$  до  $600 \text{ атм}$ . Хотя приведенные в данной монографии величины являются наиболее надежными, использование их в геохимии ограничено, поскольку имеются экспериментальные данные Дж. Кеннеди (Kennedy, 1954), включающие более широкий диапазон давлений — до  $1400 \text{ атм}$  при  $T$  до  $1000^\circ \text{C}$ . Некоторые расхождения между данными двух последних работ (до  $1,1\%$ ) не влияют существенно на расчет термодинамических констант  $\text{CO}_2$  при более высоких давлениях.

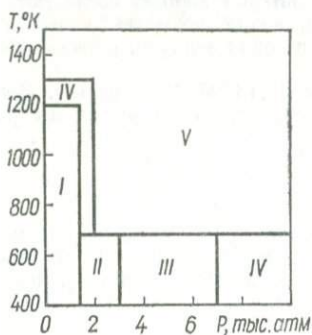


Рис. 38. Диаграмма изученности свойств углекислоты: I — (Kennedy, 1954); II — (Juza et al., 1965); III — (Циклис и др., 1970); IV — графическая экстраполяция экспериментальных данных; V — вычислено из принципа соответственных состояний.

Данные Дж. Кеннеди были обработаны А. Майумдаром и Р. Роем (Majumdar, Roy, 1956), которые вычислили значения летучести и изобарно-изотермического потенциала. Величины  $Z_P - Z_{P_0}$  приводят также В. В. Доливо-Добровольский (1965), И. К. Карпов и др. (1968). Контрольные расчеты показали, что в ряде случаев табличные константы отличаются от полученных величин. Кроме того, было необходимо провести графическую интерполяцию для перехода к температурам, кратным  $100^\circ \text{K}$ , которые приняты в настоящей сводке.

Из этих соображений для интервала  $T = 400 \div 1300^\circ \text{K}$  и  $P = 1 \div 1400 \text{ атм}$  из экспериментальных определений плотности  $\text{CO}_2$  (Kennedy, 1954) были вновь рассчитаны молярные объемы  $V_2$  и значения  $\alpha$  (для температур в  $^\circ \text{C}$ ). Затем из кривых  $\alpha = \varphi(T)$  графической интерполяцией находились значения  $\alpha$  (для температур в  $^\circ \text{K}$ ). Расхождения с табличными данными в отдельных случаях оказались довольно значительными. Так, по нашим данным, при  $300^\circ \text{C}$  и  $1400 \text{ атм}$   $f_{\text{CO}_2} = 1880 \text{ атм}$  и  $Z_P - Z_{P_0} = 8580 \text{ кал}$ , тогда как в литературе приводятся  $f = 1730 \text{ атм}$  (Majumdar, Roy, 1956) и  $Z_P - Z_{P_0} = 8490 \text{ кал}$  (Доливо-Добровольский, 1965).

Данные о свойствах углекислоты при  $P$  выше  $1400 \text{ атм}$  в геохимической литературе и справочниках не приводятся. Известны попытки (Kennedy, Thodos, 1960) приближенной оценки приведенной плотности  $\text{CO}_2$  при давлениях до  $3640 \text{ атм}$ , однако полученных данных недостаточно для нахождения термодинамических величин.

В последние годы были выполнены экспериментальные измерения объемов двуокиси углерода при  $P = 700 \div 4000 \text{ бар}$  и  $T = 50 \div 475^\circ \text{C}$  (Juza et al., 1965) и  $P = 2000 \div 7000 \text{ атм}$  и  $T = 50 \div 400^\circ \text{C}$  (Циклис и др., 1970).

Данные И. Юза и др. (Juza et al., 1965) хорошо согласуются с данными Д. С. Циклиса и др. (1970) при высоких давлениях и с данными Дж. Кеннеди (Kennedy, 1954) при низких давлениях (рис. 30). При

температурах 400—700° К возможна экстраполяция изотерм  $\alpha = \varphi(P)$  до 10 000 атм. Заметим, что приведенные в табл. 17 и в работе Д. С. Циклиса и др. (1970) величины  $\gamma$  и  $f$  для двуокси углерода несколько различаются. Основной причиной расхождений следует считать несогласованность исходных данных, позаимствованных из различных литературных источников для области давлений до 1000—2000 атм.

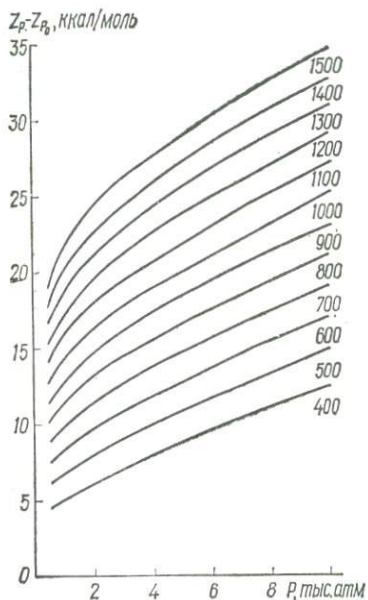


Рис. 39. Зависимость изобарного потенциала  $\text{CO}_2$  от давления; цифры у изотерм означают температуру ( $^{\circ}\text{K}$ ).

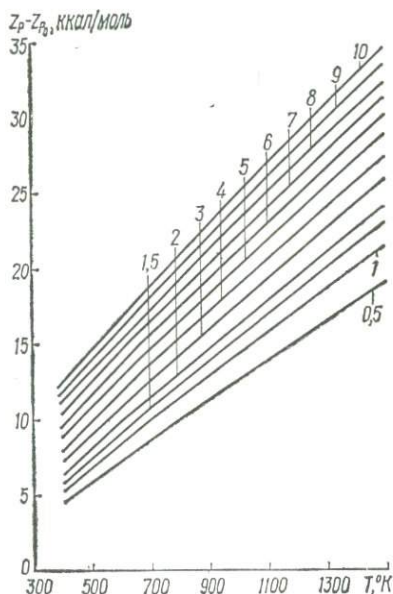


Рис. 40. Зависимость изобарного потенциала  $\text{CO}_2$  от температуры; цифры у изобар означают давление (тыс. атм).

Для области  $T-P$ , где экспериментальных данных нет, а графическая экстраполяция нерациональна, величины  $\lg \gamma$  найдены из графика (рис. 35), остальные термодинамические константы получены пересчетом. Полученные таким путем приближенные величины удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

На диаграмме (рис. 38) показаны пределы  $T$  и  $P$ , в которых находятся исходные данные различных источников, принятые при расчете таблиц термодинамических констант (табл. 17, рис. 39—40).

## ОКИСЬ УГЛЕРОДА $\text{CO}$

В справочниках имеются данные о свойствах окиси углерода при  $T = 0 \div 400^{\circ}\text{C}$  и  $P = 1 \div 1000$  атм (Bartlett et al., 1930; Din, 1961; Мельников, 1967). В. И. Кудашев и Л. С. Сердюк (1969), используя новый метод согласования и экстраполяции свойств реальных газов,

рассчитали плотность  $\text{CO}$  при  $T = 275 \div 1000^\circ \text{K}$  и  $P = 1 \div 3000 \text{ бар}$ . Однако эти данные заметно расходятся с данными для других газов (рис. 34), поэтому при всех  $T$  и  $P$ , где нет прямых экспериментальных определений, термодинамические свойства окиси углерода приближенно вычислены из диаграммы (рис. 35, табл. 18).

## МЕТАН $\text{CH}_4$

Свойства метана при высоких давлениях изучены недостаточно. В некоторых работах (Kvalnes, Gaddy, 1931; Din, 1956) есть сведения для области сравнительно невысоких  $P$  (до  $1000 \text{ атм}$ ) и  $T$  (до  $200\text{--}400^\circ \text{C}$ ).

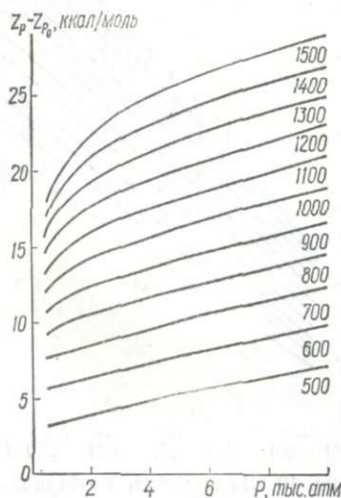


Рис. 41. Зависимость изобарного потенциала  $\text{H}_2\text{O}$  от давления; цифры у изотерм означают температуру ( $^\circ\text{K}$ ).

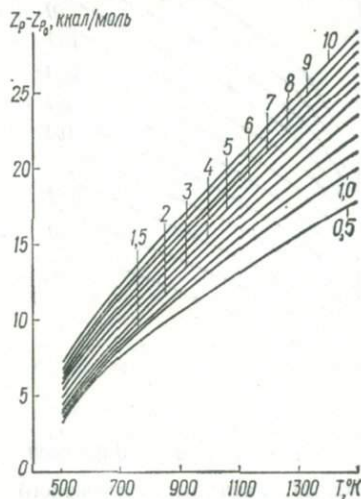


Рис. 42. Зависимость изобарного потенциала  $\text{H}_2\text{O}$  от температуры; цифры у изобар означают давление (тыс. атм).

Сжимаемость метана при  $P$  до  $10 \text{ кбар}$  изучили С. Робертсон и С. Бэбб (Robertson, Babb, 1969), однако температуры в этом исследовании не превышали  $200^\circ \text{C}$ . Поэтому термодинамические свойства  $\text{CH}_4$  во всей  $P\text{--}T$ -области вычислены приближенно по принципу соответственных состояний. Погрешности табличных величин могут быть весьма значительными, особенно в связи с отличиями строения молекул метана и базисного азота (табл. 19).

## ВОДА $\text{H}_2\text{O}$

У. Холсер (Holser, 1954) путем графической обработки экспериментальных  $P\text{--}V\text{--}T$ -данных (Kennedy, 1950) нашел летучесть воды при  $T = 200 \div 1000^\circ \text{C}$  и  $P = 1 \div 2000 \text{ бар}$ . Дж. Андерсон (Anderson, 1964) рассчитал летучесть воды до  $T = 1000^\circ \text{C}$  и  $P = 10\,000 \text{ бар}$ . Эти

данные вошли в большинство справочников (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Карпов и др., 1968). В геохимии и петрологии также широко используются значения  $Z_P - Z_{P_0}$ . Опубликованные данные недостаточно тщательно обработаны и сглажены, что видно из многочисленных отклонений отдельных точек от кривых зависимостей  $\gamma$  или  $\Delta Z$  от  $T$  или  $P$ . Указанные недостатки частично устранены в новой работе Дж. Андерсона (1970), где даны значения  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $P = 1 \div 10\,000$  бар и  $T = 100 \div 1000^\circ \text{C}$  (при  $100$  и  $200^\circ \text{C}$   $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  рассчитаны только до  $2500$  бар). Из этих данных путем графической интерполяции определены значения  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  при определенных температурах (в  $^\circ \text{K}$ ) и давлениях (в *атм*). Из полученных  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  вычислялись другие величины, включая  $Z_P - Z_{P_0}$ . Для температур  $1300\text{--}1500^\circ \text{K}$  была сначала выполнена графическая экстраполяция кривых  $(Z_P - Z_{P_0}) = \varphi(T)$ , которые при высоких температурах близки к прямым (рис. 42); а затем из полученных значений  $Z_P - Z_{P_0}$  вычислены остальные величины (табл. 20, рис. 41—42).

Следует отметить, что ко времени завершения работы над данным справочником были выполнены новые экспериментальные измерения удельного объема воды при  $T$  до  $600^\circ \text{C}$  и  $P$  до  $10$  кбар (Koster, Franck, 1969), а также при  $T = 1000 \div 8900^\circ \text{C}$  и  $P$  до  $10$  кбар (Burnham et al., 1969). Эти данные требовали длительной обработки и поэтому не могли быть учтены в данном справочнике.

## СЕРОВОДОРОД $\text{H}_2\text{S}$

Л. Льюис и У. Фредерикс (Lewis, Fredericks, 1968) измерили молярные объемы  $\text{H}_2\text{S}$  при  $T = 373 \div 493^\circ \text{K}$  и  $P = 90 \div 1700$  атм. Другие экспериментальные данные о свойствах сероводорода при давлениях выше  $500\text{--}1000$  атм отсутствуют. Поэтому во всей области  $T\text{--}P$  дана приближенная оценка свойств  $\text{H}_2\text{S}$  из принципа соответственных состояний. Точность приведенных величин очень невелика и они могут быть использованы только для ориентировочных расчетов (табл. 21).

## ДВУОКИСЬ СЕРЫ $\text{SO}_2$

Экспериментальные исследования свойств  $\text{SO}_2$  при давлениях выше  $500\text{--}1000$  атм, по-видимому, не проводились. В таблицах приведены приближенные величины, которые по аналогии с данными для  $\text{H}_2\text{S}$  могут быть использованы только для ориентировочных расчетов (табл. 22).

## Термодинамические свойства азота

<i>P</i> , атм	Температура, °К											
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Коэффициент легучести												
500	1,29	1,29	1,29	1,26	1,23	1,23	1,20	1,20	1,18	1,18	1,18	1,15
1000	1,86	1,78	1,70	1,59	1,51	1,48	1,45	1,41	1,38	1,35	1,32	1,29
1500	2,82	2,51	2,24	2,09	1,95	1,86	1,74	1,66	1,62	1,59	1,51	1,48
2000	4,17	3,47	2,95	2,69	2,40	2,24	2,09	2,00	1,91	1,82	1,74	1,66
3000	9,55	6,76	5,25	4,47	3,80	3,31	3,02	2,75	2,57	2,46	2,29	2,14
4000	21,9	13,2	9,33	7,24	5,89	5,01	4,37	3,80	3,47	3,24	3,02	2,82
5000	49,0	25,7	15,9	11,8	9,12	7,41	6,17	5,25	4,68	4,27	3,89	3,55
6000	107	49,0	28,2	19,1	13,5	10,7	8,71	7,24	6,31	5,50	4,90	4,47
7000	229	91,2	45,7	30,2	20,4	15,1	12,0	9,77	8,32	7,08	6,31	5,62
8000	490	166	77,6	46,8	30,2	21,4	16,6	13,2	11,0	9,33	8,13	7,08
9000	1047	309	129	72,4	44,7	30,9	22,9	17,8	14,1	11,8	10,2	9,12
10 000	2188	550	209	112	66,1	42,7	30,9	23,4	18,6	15,1	12,9	11,2
Легучесть (тыс. атм)												
500	0,645	0,645	0,645	0,630	0,615	0,615	0,600	0,600	0,590	0,590	0,590	0,575
1000	1,860	1,780	1,700	1,590	1,510	1,510	1,480	1,450	1,410	1,380	1,320	1,290
1500	4,230	3,765	3,360	3,135	2,925	2,790	2,610	2,490	2,430	2,385	2,265	2,220

2000	8,340	6,940	5,900	5,380	4,800	4,480	4,180	4,000	3,820	3,640	3,480	3,320
3000	28,65	20,28	15,75	13,41	11,40	9,930	9,060	8,250	7,710	7,380	6,870	6,420
4000	87,60	52,80	37,32	28,96	23,56	20,04	17,48	15,20	13,88	12,96	12,08	11,28
5000	245,0	128,5	79,50	59,00	45,60	37,05	30,85	26,25	23,40	21,35	19,45	17,75
6000	642,0	294,0	169,2	114,6	81,00	64,20	52,26	43,44	37,86	33,00	29,40	26,82
7000	1603	638,4	319,9	211,4	142,8	105,7	84,00	68,39	58,24	49,56	44,17	39,34
8000	3920	1328	620,8	374,4	241,6	171,2	132,8	105,6	88,00	74,64	65,04	56,64
9000	9423	2781	1161	651,6	402,3	278,1	206,1	160,2	126,9	106,2	91,80	82,08
10 000	21 880	5500	2090	1120	661,0	427,0	309,0	234,0	186,0	151,0	129,0	112,0

$Z_P - Z_{P_0}$  (ккал/моль)

500	5,14	6,43	7,71	8,97	10,21	11,49	12,71	13,98	15,22	16,48	17,75	18,94
1000	5,98	7,44	8,87	10,25	11,64	13,05	14,46	15,85	17,24	18,62	19,99	21,35
1500	6,64	8,18	9,68	11,20	12,69	14,19	15,64	17,09	18,59	20,10	21,49	22,97
2000	7,18	8,79	10,35	11,95	13,48	15,03	16,57	18,13	19,67	21,18	22,69	24,17
3000	8,16	9,85	11,52	13,22	14,85	16,46	18,11	19,71	21,34	23,01	24,58	26,14
4000	9,05	10,81	12,55	14,29	16,01	17,72	19,42	21,05	22,75	24,47	26,13	27,81
5000	9,86	11,69	13,45	15,28	17,06	18,82	20,54	22,24	23,99	25,75	27,48	29,17
6000	10,63	12,51	14,35	16,20	17,97	19,80	21,59	23,34	25,14	26,88	28,62	30,39
7000	11,36	13,28	15,11	17,06	18,87	20,69	22,53	24,33	26,16	27,93	29,76	31,54
8000	12,07	14,01	15,90	17,85	19,71	21,55	23,44	25,29	27,15	28,99	30,83	32,62
9000	12,76	14,74	16,65	18,62	20,52	22,42	24,32	26,20	28,03	29,90	31,79	33,73
10 000	13,43	15,42	17,35	19,37	21,31	23,18	25,12	27,02	28,94	30,81	32,74	34,66

P, атм	Температура, °K											
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Коэффициент летучести												
500	1,07	1,18	1,12	1,15	1,18	1,15	1,15	1,15	1,15	1,12	1,12	1,12
1000	1,45	1,48	1,45	1,41	1,38	1,38	1,35	1,32	1,29	1,26	1,23	1,23
1500	1,95	1,95	1,86	1,74	1,66	1,59	1,55	1,51	1,48	1,41	1,38	1,35
2000	2,63	2,51	2,40	2,14	2,00	1,86	1,78	1,70	1,66	1,59	1,51	1,51
3000	5,13	4,27	3,80	3,24	2,88	2,75	2,40	2,24	2,19	2,00	1,91	1,82
4000	9,77	7,24	6,03	4,77	3,98	3,55	3,24	2,95	2,75	2,51	2,34	2,24
5000	19,1	12,3	9,33	7,08	5,75	4,90	4,27	3,80	3,47	3,09	2,95	2,69
6000	34,7	20,9	14,5	10,0	7,76	6,61	5,62	4,79	4,37	3,89	3,55	3,31
7000	64,6	34,7	22,4	15,1	11,0	9,12	7,41	6,17	5,50	4,90	4,37	3,98
8000	118	58,9	33,9	21,9	15,9	12,3	10,0	8,13	6,92	6,03	5,37	5,01
9000	209	97,7	51,3	31,6	21,9	16,6	12,9	10,5	8,71	7,59	6,61	6,03
10 000	389	162	75,9	43,7	29,5	22,4	17,0	13,5	11,0	9,33	8,13	7,24
Летучесть (тыс. атм)												
500	0,535	0,590	0,560	0,575	0,590	0,575	0,575	0,575	0,575	0,560	0,560	0,560
1000	1,450	1,480	1,450	1,410	1,380	1,380	1,350	1,320	1,290	1,260	1,230	1,230
1500	2,925	2,925	2,790	2,610	2,490	2,385	2,325	2,265	2,220	2,115	2,070	2,025

2000	5,260	5,020	4,800	4,280	4,000	3,720	3,560	3,400	3,320	3,180	3,020	3,020
3000	15,39	12,81	11,40	9,720	8,640	8,250	7,200	6,720	6,570	6,000	5,730	5,460
4000	39,08	28,96	24,12	19,08	15,92	14,20	12,96	11,80	11,00	10,04	9,360	8,960
5000	95,50	61,50	46,65	35,40	28,75	24,50	21,35	19,00	17,35	15,45	14,75	13,45
6000	208,2	125,4	87,00	60,00	46,56	39,66	33,72	28,74	26,22	23,34	21,30	19,86
7000	452,2	242,9	156,8	105,7	77,00	63,84	51,87	43,19	38,50	34,30	30,59	27,86
8000	944,0	471,2	271,2	175,2	127,2	98,40	80,00	65,04	55,36	48,24	42,96	40,08
9000	1881	879,3	461,7	284,4	197,1	149,4	116,1	94,50	78,39	68,31	59,49	54,27
10 000	3890	1620	759,0	437,0	295,0	224,0	170,0	135,0	110,0	93,30	81,30	72,40

$Z_P - Z_{P_0}$  (ккал/моль)

500	4,99	6,34	7,54	8,84	10,14	11,37	12,63	13,89	15,16	16,35	17,60	18,86
1000	5,78	7,25	8,68	10,09	11,50	12,93	14,32	15,71	17,08	18,44	19,79	21,21
1500	6,34	7,93	9,46	10,94	12,43	13,91	15,40	16,89	18,37	19,78	21,24	22,70
2000	6,81	8,47	10,10	11,63	13,19	14,71	16,25	17,78	19,33	20,83	22,29	23,89
3000	7,66	9,40	11,14	12,77	14,41	16,13	17,65	19,26	20,96	22,48	24,07	25,65
4000	8,40	10,21	12,03	13,71	15,38	17,10	18,82	20,49	22,19	23,81	25,44	27,13
5000	9,11	10,96	12,82	14,57	16,32	18,07	19,81	21,54	23,28	24,92	26,71	28,34
6000	9,73	11,66	13,56	15,30	17,09	18,93	20,72	22,44	24,26	25,99	27,73	29,50
7000	10,35	12,32	14,26	16,09	17,89	19,79	21,58	23,33	25,18	26,98	28,74	30,51
8000	10,93	12,98	14,91	16,80	18,69	20,56	22,44	24,22	26,04	27,86	29,68	31,59
9000	11,48	13,60	15,55	17,47	19,38	21,31	23,18	25,04	26,87	28,76	30,59	32,50
10 000	12,06	14,21	16,14	18,07	20,03	22,03	23,93	25,82	27,68	29,57	31,45	33,34

## Термодинамические свойства водорода

<i>P</i> , <i>атм</i>	Температура, °К											
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Коэффициент летучести												
500	1,28	1,22	1,18	1,15	1,13	1,12	1,10	1,09	1,08	1,07	1,07	1,07
1000	1,64	1,48	1,39	1,32	1,27	1,23	1,21	1,19	1,16	1,14	1,14	1,12
1500	2,09	1,81	1,63	1,51	1,43	1,37	1,33	1,29	1,26	1,24	1,20	1,18
2000	2,66	2,19	1,90	1,73	1,62	1,52	1,45	1,40	1,36	1,32	1,29	1,26
3000	4,24	3,17	2,61	2,25	2,02	1,86	1,74	1,64	1,57	1,50	1,45	1,38
4000	6,61	4,57	3,63	3,02	2,63	2,34	2,09	1,91	1,78	1,70	1,62	1,55
5000	10,5	6,61	4,90	3,98	3,31	2,88	2,51	2,24	2,04	1,91	1,78	1,70
6000	15,9	9,55	6,61	5,01	4,07	3,47	3,02	2,63	2,40	2,19	2,04	1,91
7000	24,0	13,2	8,71	6,46	5,13	4,27	3,55	3,09	2,69	2,46	2,24	2,09
8000	35,5	18,2	11,8	8,13	6,31	5,13	4,27	3,63	3,16	2,82	2,51	2,34
9000	53,7	25,1	15,1	10,5	7,76	6,31	5,01	4,17	3,63	3,24	2,82	2,57
10 000	79,4	33,9	20,4	13,2	9,55	7,59	5,89	4,90	4,17	3,72	3,16	2,88
Летучесть (тыс. атм)												
500	0,640	0,610	0,590	0,575	0,565	0,560	0,550	0,545	0,540	0,535	0,535	0,535
1000	1,640	1,480	1,390	1,320	1,270	1,230	1,210	1,190	1,160	1,140	1,140	1,120
1500	3,135	2,715	2,445	2,265	2,145	2,055	1,995	1,935	1,890	1,860	1,800	1,770

2000	5,320	4,380	3,800	3,460	3,240	3,040	2,900	2,800	2,720	2,640	2,580	2,520
3000	12,72	9,510	7,830	6,750	6,060	5,580	5,220	4,920	4,710	4,500	4,350	4,140
4000	26,44	18,28	14,52	12,08	10,52	9,360	8,360	8,360	7,640	7,120	6,800	6,480
5000	52,50	33,05	24,50	19,90	16,55	14,40	12,55	11,20	10,20	9,550	8,900	8,500
6000	95,40	57,30	39,66	30,06	24,42	20,82	18,12	15,78	14,40	13,14	12,24	11,46
7000	168,0	92,40	60,97	45,22	35,91	29,89	24,85	21,63	18,83	17,22	15,68	14,63
8000	284,0	145,6	94,40	65,04	50,48	41,04	34,16	29,04	25,28	22,56	20,08	18,72
9000	483,3	225,9	135,9	94,50	69,84	56,79	45,09	37,53	32,67	29,16	25,38	23,13
10 000	794,0	339,0	204,0	132,0	95,50	75,90	58,90	49,00	41,70	37,20	31,60	28,80

$Z_P - Z_{P_0}$  (ккал/моль)

500	5,13	6,37	7,61	8,84	10,08	11,32	12,54	13,77	15,00	16,23	17,48	18,72
1000	5,88	7,25	8,63	10,00	11,36	12,72	14,11	15,48	16,83	18,20	19,60	20,94
1500	6,40	7,86	9,30	10,75	12,19	13,64	15,10	16,54	17,99	19,45	20,85	22,29
2000	6,82	8,33	9,83	11,34	12,85	14,34	15,84	17,35	18,86	20,36	21,86	23,34
3000	7,51	9,10	10,69	12,26	13,85	15,43	17,01	18,58	20,17	21,73	23,31	24,83
4000	8,09	9,75	11,42	13,07	14,72	16,35	17,95	19,54	21,16	22,80	24,42	26,03
5000	8,64	10,34	12,05	13,77	15,45	17,12	18,76	20,38	22,01	23,68	25,30	26,97
6000	9,11	10,89	12,62	14,34	16,06	17,79	19,48	21,13	22,83	24,50	26,19	27,86
7000	9,56	11,36	13,13	14,91	16,68	18,43	20,11	21,82	23,47	25,20	26,87	28,59
8000	9,98	11,81	13,66	15,42	17,22	19,00	20,75	22,46	24,18	25,90	27,57	29,32
9000	10,40	12,25	14,09	15,93	17,73	19,58	21,30	23,02	24,79	26,56	28,22	29,95
10 000	10,80	12,65	14,58	16,40	18,23	20,10	21,83	23,60	25,37	27,19	28,83	30,61

## Термодинамические свойства углекислоты

P, атм	Температура, °K											
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Коэффициент летучести												
500	0,57	0,85	1,02	1,11	1,15	1,17	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
1000	0,63	0,95	1,16	1,28	1,34	1,37	1,38	1,38	1,37	1,37	1,37	1,37
1500	0,82	1,20	1,44	1,56	1,62	1,62	1,62	1,59	1,59	1,57	1,55	1,53
2000	1,16	1,60	1,85	1,95	2,00	1,95	1,91	1,86	1,82	1,78	1,75	1,71
3000	2,46	3,00	3,18	3,15	2,95	2,63	2,46	2,34	2,29	2,19	2,09	2,04
4000	5,49	5,80	5,60	5,18	4,57	3,89	3,55	3,31	3,16	2,95	2,75	2,63
5000	12,5	11,3	9,88	8,52	6,92	5,75	5,01	4,57	4,27	3,89	3,63	3,39
6000	28,4	22,1	17,4	13,9	10,5	8,32	7,24	6,31	5,75	5,13	4,68	4,27
7000	64,2	42,7	30,2	22,4	16,2	12,6	10,5	8,91	7,94	6,92	6,17	5,50
8000	143	81,4	51,8	35,7	24,6	18,6	15,1	12,6	10,7	9,12	7,94	7,08
9000	319	154	88,1	56,3	38,0	28,8	22,4	17,8	14,8	12,3	10,5	9,33
10 000	703	289	148	80,3	56,2	41,7	31,6	24,6	20,0	16,2	13,5	11,8
Летучесть (тыс. атм)												
500	0,285	0,425	0,510	0,555	0,575	0,585	0,595	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600
1000	0,630	0,950	1,160	1,280	1,340	1,370	1,380	1,380	1,370	1,370	1,370	1,370
1500	1,230	1,800	2,160	2,340	2,430	2,430	2,430	2,385	2,385	2,355	2,325	2,295

2000	2,320	3,200	3,700	3,900	4,000	3,900	3,820	3,720	3,640	3,560	3,500	3,420
3000	7,380	9,000	9,540	9,450	8,850	7,890	7,380	7,020	6,870	6,570	6,270	6,120
4000	21,96	23,20	22,40	20,72	18,28	15,56	14,20	13,24	12,64	11,80	11,00	10,52
5000	62,50	56,50	49,40	42,60	34,60	28,75	25,05	22,85	21,35	19,45	18,15	16,95
6000	170,4	132,6	104,4	83,40	63,00	49,92	43,44	37,86	34,50	30,78	28,08	25,62
7000	449,4	298,9	211,4	156,8	113,4	88,20	73,50	62,37	55,58	48,44	43,19	38,50
8000	1144	651,2	414,4	285,6	196,8	148,8	120,8	100,8	85,60	72,96	63,52	56,64
9000	2871	1386	792,9	506,7	342,0	259,2	201,6	160,2	133,2	110,7	94,50	83,97
10 000	7030	2890	1480	803,0	562,0	417,0	316,0	246,0	200,0	162,0	135,0	118,0

 $Z_P - Z_{P_0} \text{ (ккал/моль)}$ 

500	4,49	6,01	7,43	8,79	10,10	11,39	12,70	13,98	15,25	16,52	17,80	19,07
1000	5,12	6,81	8,41	9,95	11,45	12,92	14,37	15,80	17,23	18,66	20,10	21,53
1500	5,65	7,45	9,15	10,79	12,40	13,94	15,49	17,00	18,55	20,06	21,57	23,07
2000	6,16	8,02	9,79	11,50	13,19	14,79	16,39	17,97	19,55	21,12	22,70	24,26
3000	7,08	9,05	10,93	12,73	14,45	16,05	17,70	19,36	21,07	22,71	24,32	25,99
4000	7,95	9,99	11,94	13,82	15,60	17,26	19,00	20,75	22,52	24,22	25,89	27,61
5000	8,78	10,87	12,89	14,83	16,62	18,36	20,13	21,94	23,77	25,51	27,28	29,01
6000	9,57	11,72	13,78	15,76	17,57	19,35	21,22	23,04	24,92	26,69	28,49	30,26
7000	10,34	12,53	14,62	16,64	18,51	20,37	22,27	24,13	26,05	27,87	29,69	31,48
8000	11,09	13,30	15,42	17,48	19,38	21,30	23,26	25,18	27,09	28,93	30,77	32,62
9000	11,82	14,05	16,19	18,27	20,26	22,29	24,28	26,20	28,14	30,00	31,87	33,80
10 000	12,53	14,78	16,94	18,91	21,05	23,14	25,17	27,13	29,11	30,99	32,86	34,81

## Термодинамические свойства окиси углерода

<i>P</i> , <i>атм</i>	Температура, °К											
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Коэффициент летучести												
500	1,26	1,32	1,32	1,29	1,26	1,23	1,23	1,20	1,18	1,18	1,15	1,15
1000	1,82	1,78	1,74	1,70	1,62	1,55	1,51	1,45	1,41	1,38	1,35	1,32
1500	2,88	2,51	2,29	2,09	1,95	1,91	1,82	1,70	1,66	1,59	1,51	1,48
2000	4,27	3,63	3,09	2,69	2,46	2,29	2,09	2,00	1,99	1,82	1,74	1,66
3000	9,55	7,08	5,37	4,47	3,89	3,47	3,09	2,82	2,57	2,46	2,29	2,14
4000	22,4	14,5	9,55	7,41	6,03	5,13	4,37	3,89	3,55	3,24	3,02	2,82
5000	47,9	28,2	16,6	12,0	9,33	7,59	6,31	5,37	4,79	4,27	3,89	3,55
6000	110	53,7	28,8	19,5	14,1	11,0	8,91	7,24	6,46	5,62	5,01	4,47
7000	246	102	50,1	30,9	21,4	15,9	12,6	10,0	8,71	7,41	6,46	5,75
8000	525	191	85,1	49,0	32,4	23,4	17,4	13,5	11,5	9,55	8,32	7,24
9000	1148	363	145	89,1	49,0	33,9	24,6	18,6	15,5	12,6	10,7	9,12
10 000	2512	676	240	132	72,4	49,0	33,9	25,1	20,4	16,2	13,5	11,5
Летучесть (тыс. атм)												
500	0,630	0,660	0,660	0,645	0,630	0,615	0,615	0,600	0,590	0,590	0,575	0,575
1000	1,820	1,780	1,740	1,700	1,620	1,550	1,510	1,450	1,410	1,380	1,350	1,320
1500	4,320	3,765	3,435	3,135	2,925	2,865	2,730	2,550	2,490	2,385	2,265	2,220

10*	2000	8,540	7,260	6,180	5,380	4,920	4,580	4,180	4,000	3,820	3,640	3,480	3,320
	3000	28,65	21,24	16,11	13,41	11,67	10,41	9,720	8,460	7,710	7,380	6,870	6,420
	4000	89,60	58,00	38,20	29,64	24,12	20,52	17,48	15,56	14,20	12,96	12,08	11,28
	5000	239,5	141,0	83,00	60,00	46,65	37,95	31,55	26,85	23,95	21,35	19,45	17,75
	6000	660,0	322,2	172,8	117,0	84,60	66,00	53,46	43,44	38,76	33,72	30,06	26,82
	7000	1722	714,0	350,7	216,3	149,8	111,3	88,20	70,00	60,97	51,87	45,22	40,25
	8000	4200	1528	680,8	392,0	259,2	187,2	139,2	108,0	92,00	76,40	66,56	57,92
	9000	10 330	3267	1305	801,9	441,0	305,1	221,4	167,4	139,5	113,4	96,30	82,08
	10 000	25 120	6760	2400	1320	724,0	490,0	339,0	251,0	204,0	162,0	135,0	115,0

$Z_P - Z_{P_0}$  (ккал/моль)

500	5,12	6,45	7,74	9,00	10,25	11,49	12,76	13,98	15,22	16,48	17,68	18,94
1000	5,97	7,44	8,90	10,35	11,75	13,14	14,55	15,91	17,29	18,68	20,05	21,42
1500	6,65	8,18	9,71	11,20	12,69	14,24	15,72	17,15	18,65	20,10	21,49	22,97
2000	7,20	8,83	10,41	11,95	13,52	15,08	16,57	18,13	19,67	21,18	22,69	24,17
3000	8,16	9,90	11,55	13,22	14,89	16,54	18,15	19,76	21,34	23,01	24,58	26,14
4000	9,06	10,90	12,58	14,32	16,04	17,76	19,42	21,10	22,80	24,47	26,15	27,81
5000	9,84	11,78	13,50	15,30	17,09	18,86	20,59	22,29	24,05	25,75	27,48	29,17
6000	10,65	12,60	14,38	16,23	18,04	19,85	21,64	23,34	25,19	26,94	28,69	30,39
7000	11,41	13,39	15,22	17,09	18,95	20,78	22,63	24,38	26,27	28,05	29,82	31,61
8000	12,12	14,15	16,01	17,91	19,82	21,71	23,54	25,33	27,26	29,05	30,90	32,69
9000	12,84	14,90	16,79	18,91	20,66	22,58	24,46	26,29	28,25	30,07	31,93	33,73
10 000	13,54	15,63	17,51	19,61	24,45	23,43	25,31	27,18	29,16	30,99	32,86	34,74

## Термодинамические свойства метана

P, атм	Температура, °K											
	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Коэффициент летучести												
500	1,02	1,15	1,20	1,32	1,29	1,29	1,26	1,26	1,23	1,23	1,20	1,20
1000	1,44	1,55	1,51	1,48	1,44	1,44	1,41	1,38	1,35	1,35	1,32	1,29
1500	2,29	2,14	1,95	1,86	1,78	1,74	1,70	1,62	1,58	1,55	1,51	1,44
2000	3,89	3,09	2,63	2,40	2,24	2,19	2,09	1,95	1,86	1,82	1,74	1,70
3000	10,2	7,41	5,37	4,17	3,80	3,39	3,09	2,82	2,63	2,51	2,40	2,29
4000	21,9	13,8	9,55	7,41	6,03	5,25	4,57	3,98	3,63	3,39	3,16	2,95
5000	45,7	26,3	17,0	12,6	9,77	7,76	6,61	5,62	5,01	4,57	4,17	3,80
6000	95,5	50,1	30,2	20,9	15,1	11,5	10,0	7,94	6,92	6,17	5,50	4,90
7000	200	95,5	53,7	34,7	24,0	17,4	13,8	11,0	9,55	8,32	7,41	6,46
8000	417	182	95,5	57,5	37,2	25,7	19,5	15,5	12,9	11,0	9,55	8,32
9000	871	339	170	95,5	56,2	38,0	27,5	20,9	17,4	14,4	12,3	10,5
10 000	1820	646	295	158	87,1	56,2	38,9	28,8	23,4	20,0	16,2	14,8
Летучесть (тыс. атм)												
500	0,51	0,58	0,60	0,66	0,64	0,64	0,63	0,63	0,62	0,62	0,60	0,60
1000	1,44	1,55	1,51	1,48	1,44	1,44	1,41	1,38	1,35	1,35	1,32	1,29
1500	3,44	3,21	2,92	2,79	2,67	2,61	2,55	2,43	2,37	2,32	2,26	2,16

2000	7,78	6,18	5,26	4,80	4,48	4,38	4,18	3,90	3,72	3,64	3,48	3,40
3000	30,6	22,2	16,1	12,5	11,4	10,2	9,27	8,46	7,89	7,53	7,20	6,87
4000	87,6	55,2	38,2	29,6	24,1	21,0	18,3	15,9	14,5	13,6	12,6	11,8
5000	228	132	85,0	63,0	48,8	38,8	33,0	28,1	25,0	22,8	20,8	19,0
6000	573	301	181	125	90,6	69,0	60,0	47,6	41,5	37,0	33,0	29,4
7000	1400	668	376	243	168	122	96,6	77,0	66,8	58,2	51,9	45,2
8000	3340	1456	764	460	298	206	156	124	103	88,0	76,4	66,6
9000	7840	3050	1530	860	506	342	248	188	157	130	111	94,5
10 000	18 200	6460	2950	1580	871	562	389	288	234	200	162	148

$Z_p - Z_{p_0}$  (ккал/моль)

500	4,96	6,32	7,63	9,03	10,27	11,56	12,81	14,09	15,33	16,61	17,80	19,07
1000	5,78	7,30	8,73	10,15	11,56	13,00	14,41	15,80	17,19	18,62	19,99	21,35
1500	6,47	8,02	9,51	11,04	12,54	14,07	15,59	17,04	18,53	20,02	21,49	22,88
2000	7,12	8,67	10,21	11,79	13,37	15,00	16,57	18,07	19,60	21,18	22,69	24,24
3000	8,21	9,94	11,55	13,12	14,85	16,51	18,15	19,76	21,40	23,06	24,71	26,34
4000	9,04	10,85	12,58	14,32	16,04	17,80	19,50	21,14	22,85	24,59	26,26	27,95
5000	9,81	11,72	13,53	15,37	17,16	18,90	20,67	22,39	24,15	25,92	27,66	29,37
6000	10,54	12,54	14,43	16,33	18,13	19,93	21,86	23,54	25,36	27,17	28,94	30,67
7000	11,25	13,33	15,30	17,25	19,13	20,94	22,81	24,59	26,49	28,34	30,20	31,95
8000	11,94	14,10	16,15	18,14	20,04	21,88	23,76	25,63	27,52	29,41	31,28	33,11
9000	12,62	14,84	16,98	19,01	20,88	22,79	24,68	26,54	28,53	30,42	32,32	34,15
10 000	13,29	15,58	17,76	19,86	21,75	23,68	25,58	27,48	29,48	31,53	33,38	35,49

## Термодинамические свойства воды

<i>P</i> , <i>атм</i>	Температура, °К										
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Коэффициент летучести											
500	0,052	0,246	0,500	0,700	0,812	0,875	0,912	0,925	0,922	0,868	0,838
1000	0,032	0,150	0,332	0,518	0,674	0,782	0,853	0,893	0,918	0,908	0,877
1500	0,027	0,121	0,249	0,456	0,612	0,719	0,862	0,853	0,903	0,901	0,875
2000	0,026	0,105	0,243	0,410	0,570	0,696	0,798	0,865	0,920	0,948	0,933
3000	0,027	0,120	0,230	0,382	0,525	0,665	0,783	0,860	0,915	0,966	1,004
4000	0,032	0,125	0,250	0,400	0,545	0,682	0,800	0,892	0,965	1,028	1,096
5000	0,038	0,150	0,300	0,459	0,610	0,747	0,863	0,960	1,040	1,114	1,167
6000	0,049	0,182	0,356	0,520	0,680	0,830	0,950	1,040	1,116	1,132	1,188
7000	0,061	0,222	0,416	0,594	0,765	0,917	1,045	1,136	1,215	1,227	1,267
8000	0,078	0,272	0,500	0,692	0,866	1,026	1,162	1,263	1,347	1,380	1,441
9000	0,101	0,340	0,600	0,822	1,015	1,186	1,323	1,420	1,505	1,523	1,577
10 000	0,129	0,420	0,727	0,986	1,192	1,367	1,506	1,610	1,700	1,774	1,795
Летучесть ( <i>тыс. атм</i> )											
500	0,620	0,123	0,250	0,350	0,406	0,438	0,456	0,462	0,461	0,434	0,419
1000	0,032	0,150	0,332	0,518	0,674	0,782	0,853	0,893	0,918	0,908	0,877
1500	0,040	0,182	0,373	0,684	0,918	1,079	1,293	1,279	1,355	1,352	1,312

2000	0,051	0,210	0,486	0,820	1,140	1,392	1,596	1,730	1,840	1,897	1,866
3000	0,081	0,360	0,690	1,146	1,575	1,995	2,349	2,580	2,745	2,897	3,013
4000	0,127	0,500	1,000	1,600	2,180	2,728	3,200	3,568	3,860	4,111	4,385
5000	0,191	0,750	1,500	2,295	3,050	3,735	4,315	4,800	5,200	5,572	5,834
6000	0,292	1,092	2,136	3,120	4,080	4,980	5,700	6,240	6,696	6,792	7,129
7000	0,424	1,554	2,912	4,158	5,355	6,419	7,315	7,952	8,505	8,590	8,872
8000	0,627	2,176	4,000	5,536	6,928	8,208	9,296	10,10	10,78	11,04	11,53
9000	0,910	3,060	5,400	7,398	9,135	10,67	11,910	12,78	13,54	13,71	14,19
10 000	1,294	4,200	7,270	9,860	11,92	13,67	15,06	16,10	17,00	17,74	17,95

$Z_P - Z_{P_0}$  (ккал/моль)

500	3,23	5,74	7,68	9,31	10,74	12,09	13,38	14,63	15,84	16,90	18,00
1000	3,43	5,97	8,08	9,94	11,65	13,24	14,75	16,20	17,62	18,95	20,20
1500	3,67	6,20	8,24	10,38	12,20	13,88	15,66	17,06	18,63	20,06	21,40
2000	3,90	6,37	8,61	10,67	12,59	14,39	16,12	17,78	19,42	21,00	22,45
3000	4,36	7,02	9,09	11,20	13,16	15,10	16,97	18,74	20,46	22,18	23,88
4000	4,81	7,41	9,61	11,73	13,75	15,72	17,64	19,50	21,34	23,15	25,00
5000	5,22	7,89	10,17	12,30	14,35	16,34	18,30	20,21	22,10	24,00	25,85
6000	5,64	8,34	10,67	12,79	14,87	16,92	18,90	20,84	22,76	24,55	26,45
7000	6,01	8,76	11,10	12,25	15,36	17,42	19,45	21,42	23,38	25,20	27,10
8000	6,40	9,16	11,54	13,70	15,82	17,91	19,97	21,99	23,99	25,90	27,88
9000	6,77	9,57	11,95	14,16	16,31	18,43	20,52	22,55	24,58	26,50	28,50
10 000	7,12	9,94	12,37	14,62	16,78	18,93	21,03	23,10	25,16	27,22	29,20

## Термодинамические свойства сероводорода

$P$ , атм	Температура, °К										
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Коэффициент летучести											
500	0,5	0,7	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
1000	0,6	0,8	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3
1500	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
2000	1,0	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6	1,6
3000	1,9	2,0	2,0	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0
4000	3,7	3,6	3,6	3,5	3,3	3,1	3,0	2,8	2,7	2,6	2,5
5000	7,1	6,0	5,5	5,1	4,8	4,4	4,1	3,8	3,6	3,3	3,2
6000	15	11	9,3	8,3	7,2	6,5	5,8	5,2	4,8	4,4	4,1
7000	30	19	15	13	11	9,3	7,9	7,1	6,3	5,8	5,2
8000	56	32	24	19	16	13	11	9,6	8,1	7,4	6,6
9000	110	54	39	30	23	19	15	13	11	9,6	8,5
10 000	230	93	62	45	35	27	21	17	14	13	11
Летучесть (тыс. атм)											
500	0,25	0,35	0,45	0,50	0,50	0,50	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
1000	0,60	0,80	1,00	1,10	1,10	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,30
1500	1,20	1,50	1,65	1,80	1,95	1,95	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10

2000	2,00	2,40	2,60	2,80	3,00	3,00	3,00	3,20	3,20	3,20	3,20
3000	5,70	6,00	6,00	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,30	6,00	6,00
4000	14,8	14,4	14,4	14,0	13,2	12,4	12,0	11,2	10,8	10,4	10,0
5000	35,5	30,0	27,5	25,5	24,0	22,0	20,5	19,0	18,0	16,5	16,6
6000	90,0	66,0	55,8	49,8	43,2	39,0	34,8	31,2	28,8	26,4	24,6
7000	210	133	105	91,0	77,0	65,1	55,3	49,7	44,1	40,6	36,4
8000	448	256	192	152	128	104	88,0	76,8	64,8	59,2	52,8
9000	990	486	351	270	207	171	135	117	99,0	86,4	76,5
10 000	2300	930	620	450	350	270	210	170	140	130	110

$Z_P - Z_{P_0}$  (ккал/моль)

500	5,49	7,0	8,5	9,9	11,1	12,4	13,8	15,0	16,3	17,6	18,8
1000	6,4	8,0	9,6	11,1	12,5	14,1	15,5	16,9	18,3	19,7	21,3
1500	7,0	8,7	10,3	11,9	13,5	15,1	16,7	18,2	19,7	21,3	22,8
2000	7,6	9,3	11,0	12,6	14,3	15,9	17,5	19,2	20,9	22,5	24,1
3000	8,6	10,4	12,1	13,9	15,6	17,4	19,1	20,9	22,6	24,2	25,9
4000	9,5	11,4	13,3	15,2	17,0	18,7	20,5	22,2	24,0	25,8	27,5
5000	10,4	12,3	14,2	16,1	18,0	19,9	21,7	23,5	25,3	27,0	28,8
6000	11,3	13,2	15,2	17,2	19,1	21,0	22,8	24,7	26,5	28,3	30,1
7000	12,2	14,1	16,1	18,2	20,1	22,0	23,9	25,8	27,6	29,5	31,3
8000	12,9	14,9	16,9	19,0	21,0	23,0	24,9	26,9	28,6	30,6	32,4
9000	13,7	15,6	17,8	19,9	21,9	23,9	25,8	27,8	29,7	31,6	33,5
10 000	14,6	16,4	18,5	20,7	22,8	24,8	26,8	28,7	30,6	32,7	34,6



2000	2,80	3,20	3,20	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40
3000	8,10	8,40	8,40	8,40	7,80	7,50	7,20	6,90	6,90
4000	20,0	21,6	21,6	19,6	17,6	15,6	14,4	13,2	12,4
5000	55,0	55,0	49,0	42,5	34,5	29,0	25,0	22,5	21,0
6000	102	102	90,0	78,0	60,0	52,2	44,4	39,0	35,4
7000	217	189	161	133	105	91,0	70,0	63,7	58,1
8000	496	376	288	232	176	144	120	104	96,0
9000	990	702	504	387	297	234	189	162	144
10 000	2100	1300	870	630	480	370	300	250	220

$Z_P - Z_{P_0}$  (ккал/моль)

500	8,3	9,7	11,1	12,4	13,6	15,0	16,3	17,6	18,8
1000	9,4	11,0	12,5	13,9	15,5	16,9	18,3	19,9	21,3
1500	10,2	11,9	13,5	15,2	16,7	18,2	19,7	21,3	22,8
2000	11,1	12,9	14,5	16,2	17,8	19,4	21,0	22,6	24,2
3000	12,5	14,4	16,1	17,9	19,6	21,3	23,0	24,6	26,4
4000	13,8	15,9	17,8	19,6	21,4	23,0	24,7	26,4	28,1
5000	15,2	17,4	19,3	21,2	22,8	24,5	26,2	27,9	29,7
6000	16,0	18,3	20,4	22,4	24,1	25,9	27,7	29,4	31,2
7000	17,1	19,3	21,5	23,4	25,3	27,2	28,8	30,7	32,7
8000	18,3	20,4	22,5	24,6	26,4	28,3	30,2	32,2	34,2
9000	19,2	21,4	23,5	25,6	27,5	29,5	31,4	33,8	35,4
10 000	20,2	22,4	24,5	26,5	28,6	30,6	32,6	34,6	36,7

В настоящее время методы термодинамики находят все более широкое применение для выяснения физико-химических условий протекания природных процессов. С помощью простых расчетов определяются формы переноса элементов в низкотемпературных водах, устанавливаются зависимости минералообразования от pH, Eh, концентраций растворенных компонентов и парциальных давлений газов. Методы расчетов параметров равновесия и построения диаграмм при 25° С и 1 атм изложены в монографиях Р. Гаррелса (1962), а также Р. Гаррелса и Ч. Крайста (1968) и не нуждаются в модификации.

Анализ процессов, протекающих при высоких  $T$  и  $P$ , представляет собой более сложную задачу. В методических руководствах (Бабушкин и др., 1965; Керн, Вайсброт, 1966; Булах, 1968) обычно рассматриваются методы расчетов равновесий твердофазовых реакций и простейших реакций дегидратации и декарбонизации с участием только одного летучего компонента. Наиболее детально эти методы разработаны В. А. Николаевым, В. В. Доливо-Добровольским (1961) и В. В. Доливо-Добровольским (1965) на основе использования зависимости  $\Delta Z = \varphi(T, P)_{(H_2O \text{ и } CO_2)}$ . Подобные зависимости используются и для нахождения «равновесных»  $T$  и  $P$  при различном давлении на твердую и флюидную фазы, в частности, когда  $P_s \gg P_{H_2O}$  (Маракушев, 1968). Для анализа реакций дегидратации применяются также данные о мольных объемах воды при высоких  $T$  и  $P$  (Кусков и др., 1970).

Однако для расчетов равновесий минералов с флюидами сложного состава, например  $P_f = P_{H_2O} + P_{CO_2}$ , и построения диаграмм устойчивости в координатах  $P_f - T$  и состав флюида  $-T$  необходимо рассчитывать константы равновесий реакций и находить  $f_{H_2O}$  и  $f_{CO_2}$  ( $P_{H_2O}$  и  $P_{CO_2}$ ) при высоких  $T$  и  $P$ . Нами были предложены приближенные графические методы определения состава равновесных многокомпонентных флюидов при метаморфизме железистых кварцитов (Мельник, 1964а). Сейчас точность этих методов, не учитывающих свойств газов при высоких  $P$ , во многих случаях недостаточна.

Рассмотрим рациональные методы термодинамического анализа при высоких  $T$ ,  $P$  и построения диаграмм устойчивости минералов. Эти методы, основанные на точных расчетах констант равновесия и использовании зависимостей летучестей ( $f$ ) реальных газов (флюидов)  $H_2O$  и  $CO_2$  от  $T$  и  $P$ , были вначале применены для анализа минеральных равновесий в метаморфизованных магнезиальных породах (Мельник, Ярошук, 1970). Некоторые методические вопросы рассматривались в специальной статье (Мельник, 1969б), основные положения которой использованы при написании данного раздела. Прогнозирование свойств других сжатых газов ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ) позволило перейти к изучению окислительно-восстановительных реакций при метаморфизме железистых кварцитов и построить ряд сложных диаграмм, содержащих информа-

цию не только о  $P$ — $T$ -параметрах равновесия, но и о составе многокомпонентных флюидов (Melnik, Siroschtan, 1970). Методы построения таких диаграмм также требуют специального рассмотрения.

Следует отметить, что многообразие методических приемов и необходимость оперировать большим числом термодинамических величин и зависимостей нередко требуют от геологов специальной подготовки. Поэтому для практических расчетов целесообразно сократить и упростить теоретические выкладки и использовать только одну термодинамическую функцию — изобарно-изотермический потенциал. Такой подход к изучению минеральных равновесий при высоких  $T$  и  $P$  аналогичен подходу Р. Гаррелса (1962) к изучению гипергенных процессов.

Каждый раздел содержит краткое теоретическое обоснование и практические примеры расчета равновесий минералов железа в метаморфических породах с избытком кремнезема.

### Вычисление изобарно-изотермических потенциалов образования соединений

Для термодинамических расчетов реакций при низких давлениях достаточно знать только величины изобарно-изотермических потенциалов (свободной энергии) образования соединений из простых веществ при соответствующих температурах. В большинстве справочников приведены значения этой величины при стандартной температуре. Для нахождения  $\Delta Z_T^0$  при других температурах необходимо прибегать к решению уравнений типа

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (I)$$

Известно несколько вариантов решения уравнения (I) для определения  $\Delta Z_T^0$ . В некоторых работах (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961; Доливо-Добровольский, 1965) даны уравнения с табулированными (предварительно рассчитанными) коэффициентами для непосредственного вычисления  $\Delta Z_T^0$ . Однако расчеты  $\Delta Z_T^0$  многих минералов по предложенным уравнениям усложняются частыми изменениями коэффициентов в зависимости  $C_p = \varphi(T)$  в связи с полиморфными и фазовыми превращениями как самих соединений, так и слагающих их простых веществ. Кроме того в некоторых случаях все же возникает необходимость наряду с  $\Delta Z_T^0$  вычислять и другие слагающие величины. Поэтому здесь предлагается вариант, в котором рассчитываются все термодинамические величины ( $H_T - H_{298}$ ,  $\Delta H_T^0$ ,  $S_T^0$ ,  $\Delta Z_T^0$ ), широко используются табулированные коэффициенты, а количество вычислительных операций сведено к минимуму.

После подстановки в уравнение (I) стандартных констант получаем

$$\Delta Z_T^0 = \left[ \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right] - T \left[ \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right], \quad (II)$$

где  $\Delta C_p$  — изменение теплоемкости при образовании соединения из простых веществ. В практических расчетах целесообразно использо-

вать уравнение (II) в несколько преобразованном виде:

$$\Delta Z_T^0 = \left[ \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_{p(c)} dT - \int_{298}^T \sum C_{p(э)} dT \right] - T \left[ \left( S_{298(c)}^0 + \int_{298}^T \frac{C_{p(c)}}{T} dT \right) - \left( \sum S_{298(э)}^0 + \int_{298}^T \frac{\sum C_{p(э)}}{T} dT \right) \right],$$

или

$$\Delta Z_T^0 = [\Delta H_{298}^0 + (H_T - H_{298(c)}) - \sum (H_T - H_{298(э)})] - T [S_{T(c)}^0 - \sum S_{T(э)}^0]. \quad (III)$$

Последовательность операций при вычислениях следующая:

1. Нахождение  $\Delta H_{298}^0$  из таблиц или оригинальных работ.
2. Вычисление  $(H_T - H_{298(c)})$  — приращения энтальпии при нагревании соединения от 298° до T° К. Поскольку

$$C_{p(c)} = a + bT - cT^{-2},$$

$$(H_T - H_{298(c)}) = \int_{298}^T C_{p(c)} dT = a(T - 298) + b \frac{(T^2 - 298^2)}{2} + c \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (IV)$$

Коэффициенты при  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в уравнении (IV) следует рассчитать предварительно или пользоваться опубликованными таблицами (стр. 10).

3. Нахождение из таблиц  $\sum (H_T - H_{298(э)})$  суммы приращений энтальпии простых веществ, слагающих соединение, при нагреве от 298 до T° К.

4. Вычисление  $\Delta H_{T(c)}^0$  — энтальпии образования соединения из простых веществ при T° К:

$$\Delta H_{T(c)}^0 = \Delta H_{298}^0 + (H_T - H_{298(c)}) - \sum (H_T - H_{298(э)}) \quad (V)$$

5. Нахождение  $S_{298(c)}^0$  соединения из таблиц или оригинальных работ.

6. Вычисление приращения энтропии при нагревании соединения от 298° К до искомой температуры (в °К).

$$\int_{298}^T \frac{C_{p(c)}}{T} dT = a \ln \frac{T}{298} + b(T - 298) - c \frac{1}{2} \left( \frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right). \quad (VI)$$

По аналогии с операцией 2 коэффициенты табулированы.

7. Вычисление  $S_{T(c)}^0$  — энтропии соединения при T° К:

$$S_{T(c)}^0 = S_{298(c)}^0 + \int_{298}^T \frac{C_{p(c)}}{T} dT. \quad (VII)$$

8. Нахождение из таблиц  $\sum S_{T(э)}^0$  — суммы энтропий простых веществ, слагающих соединение, при  $T^\circ$  К.

9. Вычисление  $\Delta S_T^0$ :

$$\Delta S_T^0 = S_{T(c)}^0 - \sum S_{T(э)}^0. \quad (\text{VIII})$$

10. Вычисление  $\Delta Z_T^0$  по уравнению (I).

При проведении расчетов на вычислительных машинах отдельные операции могут быть объединены. Результаты ( $T$ ,  $H_T - H_{298}$ ,  $\Delta H_T^0$ ,  $S_T^0$ ,  $\Delta Z_T^0$ ) удобно записывать в виде сводных таблиц на перфокарты.

При согласовании термодинамических констант было показано, что для многих минералов при высоких температурах зависимость  $\Delta Z_T^0$  от  $T$  выражается на графике прямой линией. Использование линейных уравнений предельно упрощает вычисление  $\Delta Z_T^0$ , но не дает возможности с достаточной точностью рассчитать другие термодинамические величины ( $\Delta H_T^0$ ,  $S_T^0$ ). Для учета фазовых превращений в уравнение (VII, 5) вводится дополнительный член  $\Delta H_{S \rightarrow l}$  или  $\Delta H_{l \rightarrow g}$ .

**Пример 1.** Вычислить изобарно-изотермический потенциал образования сидерита из элементов:



при  $700^\circ$  К с использованием уравнения высокотемпературной теплоемкости.

1.  $\Delta H_{298}^0 = -179,78$  ккал/моль (табл. 25).

2.  $a = 11,63$ ;  $b = 26,8 \cdot 10^{-3}$ ;  $c = 0$  (стр. 51);  $(H_{700} - H_{298})_{(c)} = 11,63(700 - 298) + 26,8 \cdot 10^{-3} \left( \frac{700^2 - 298^2}{2} \right) = 11,63 \cdot 402 + 26,8 \cdot 200,6 = 10,05$  ккал/моль.

3.  $(H_{700} - H_{298})_{(э)}$ , ккал/моль (табл. 4): Fe = 2,86; C = 1,38; O<sub>2</sub> = 2,99;  $\Sigma (H_{700} - H_{298})_{(э)} = 2,86 + 1,38 + \frac{3}{2} \cdot 2,99 = 8,72$  ккал/моль.

4.  $\Delta H_{700(c)}^0 = -179,78 + 10,05 - 8,73 = -178,45$  ккал/моль.

5.  $S_{298(c)}^0 = 22,97$  кал/моль · град, или э. е. (табл. 25).

6.  $\int_{298}^{700} \frac{C_{p(c)}}{T} dT = 11,63 \cdot \ln \frac{700}{298} + 26,8 \cdot 10^{-3} (700 - 298) = 11,63 \cdot 0,854 + 26,8 \cdot 0,402 = 20,71$  э. е.

7.  $S_{700(c)}^0 = 22,97 + 20,71 = 43,68$  э. е.

8.  $S_{700(э)}^0$ , в э. е. (табл. 4): Fe = 6,49; C = 1,29; O<sub>2</sub> = 49,01;

$\sum S_{700(э)}^0 = 12,42 + 4,05 + \frac{3}{2} \cdot 55,30 = 99,42$  э. е.

$$9. \Delta S_{700}^0 = 43,68 - 99,42 = -55,74 \text{ э. е.}$$

$$10. \Delta Z_{700}^0 = -178,45 \text{ ккал/моль} - 700 \text{ град} (-55,74 \text{ ккал/моль} \times \text{град}) = -139,42 \text{ ккал/моль.}$$

**Пример II.** Вычислить изобарно-изотермический потенциал образования грюнерита из элементов:



при  $700^\circ \text{K}$  с использованием рекомендуемого на стр. 70 линейного уравнения  $\Delta Z_{T(\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)}^0 = -2294 + 0,5136 \cdot T$ . Подставляя в это уравнение  $T = 700^\circ \text{K}$ , находим

$$\Delta Z_{700(\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2)}^0 = -2294,0 + 0,5136 \cdot 700 = -1934,5 \text{ ккал/моль.}$$

### Термодинамический анализ твердофазовых реакций

В земной коре реакции минералов в твердом состоянии, по-видимому, менее распространены, чем процессы с участием летучих, расплавленных или растворенных компонентов. Однако анализ твердофазовых реакций необходим во многих случаях, так как он позволяет определить стабильность или метастабильность некоторых минеральных ассоциаций в определенных  $P$ — $T$ -условиях.

Для любой реакции равновесие достигается, если

$$\Delta Z_T = \sum \Delta Z_{T_{\text{кон}}}^0 - \sum \Delta Z_{T_{\text{нач}}}^0 = 0. \quad (\text{IX})$$

Изобарно-изотермический потенциал является функцией не только температуры, но и давления на твердые фазы ( $P_s$ )

$$\Delta Z_{T,P} = \Delta Z_T + P_s \Delta V_s, \quad (\text{X})$$

где  $\Delta V_s$  — изменение объема твердых фаз при реакции, равно  $\sum V_{\text{кон}} - \sum V_{\text{нач}}$ . Равновесие имеет место при тех сопряженных  $T$  и  $P_s$ , когда  $\Delta Z_{T,P} = 0$ ; при  $\Delta Z_{T,P} > 0$  реакция принципиально невозможна; при  $\Delta Z_{T,P} < 0$  реакция возможна и теоретически должна идти необратимо. Таким образом, необходимо найти  $T$  и  $P_s$ , при которых уравнение (X) равно нулю. Наиболее удобны графические методы, основанные на том, что в узких температурных пределах  $\Delta Z_{T,P}$  линейно зависит от  $T$ . Ход решения виден из рассматриваемого примера.

**Пример III.** Определить  $P$ — $T$ -условия равновесия твердофазовой реакции:



определяющей устойчивость ферросилита.

1. Рассчитываем  $\Delta Z_T$  реакции по уравнению (IX) при  $P_0 = 1 \text{ атм}$  и нескольких произвольно выбранных температурах ( $\Delta Z_T^0$  минералов из табл. 4 и 8), например при  $298^\circ \text{K}$ ,  $800^\circ \text{K}$  и  $1500^\circ \text{K}$  (ккал/моль):

$$\Delta Z_{298(P_0)} = 2(-267,32) - (-330,75 - 204,76) = +0,87;$$

$$\Delta Z_{800(P_0)} = 2(-236,54) - (-291,05 - 183,05) = +1,02;$$

$$\Delta Z_{1500(P_0)} = 2(-195,08) - (-237,75 - 154,07) = +1,66.$$

Расчеты показывают, что при  $P = 1 \text{ атм}$  в интервале  $298$ — $1500^\circ \text{K}$   $\Delta Z_T > 0$  реакция в прямом направлении принципиально невозможна, исходная ассоциация фаялит + кварц стабильна.

2. Находим  $\Delta V_s$  и  $\Delta V_s P_s$  ( $V$  минералов из табл. 25):

$$\Delta V_s = 2 \cdot 32,94 - (46,39 + 22,69) = -3,20 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ (с } \alpha\text{-кварцем);}$$

$$\Delta V_s P_s = -3,20 \cdot P_s \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/\text{моль} = 0,0242 \cdot 3,20 \cdot P \text{ кал}/\text{моль} = -0,077 \cdot P \text{ кал}/\text{моль}$$

(здесь 0,0242 — коэффициент для перевода  $1 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}$  в  $1 \text{ кал}$ ).

3. Рассчитываем  $\Delta Z_{T,P}$  по уравнению (X), подбирая  $T$  и  $P$  таким образом, чтобы между «соседними» температурами знак  $\Delta Z_{T,P}$  менялся с плюса на минус. Например, при  $P_{12} = 12\,000 \text{ атм}$  (нижние индексы у  $P$  и  $T$  отвечают давлению в *тыс. атм*):

$$\Delta Z_{400(P_{12})} = +0,91 - 0,077 \cdot 12\,000 \cdot 10^{-3} = -0,01 \text{ ккал}/\text{моль};$$

$$\Delta Z_{500(P_{12})} = +0,94 - 0,077 \cdot 12\,000 \cdot 10^{-3} = +0,02 \text{ ккал}/\text{моль}.$$

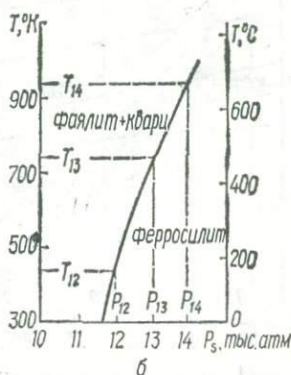
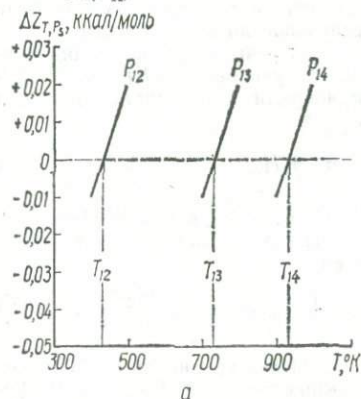


Рис. 43. Графическое построение  $P$ — $T$ -кривой твердофазовой реакции: а — вспомогательная диаграмма для нахождения сопряженных равновесных  $T$  и  $P$ . Наклонные прямые — изобары  $\Delta Z_{T,P} = \Phi(T)$  реакции (3) ( $P_s$  тыс. атм); б — кривая  $P_s$  —  $T_e$  °К той же реакции.

Сопряженное равновесное значение  $T$  и  $P_s$  находим графически (рис. 43, а):  $\Delta Z_{T_{12}, P_{12}} = 0$  при  $T = T_{12} = 433^\circ \text{ К}$ . На этом же графике показаны изобары для других  $P_s$ .

4. Откладывая на графике в координатах  $T^\circ \text{ К}$  —  $P_s$  сопряженные значения  $T$  и  $P_s$ , строим диаграмму (рис. 43, б). Из диаграммы видно, что ферросилит стабилен только в области очень высоких давлений, сменяясь в реальных  $P$ — $T$ -условиях земной коры устойчивой ассоциацией фаялит + кварц. Следует иметь в виду, что  $P$ — $T$ -кривая реакции (3) ограничивает область принципиальной устойчивости ферросилита, но не дает полной информации об условиях его образования в реальных горных породах, содержащих летучие компоненты.

### Термодинамический анализ реакций дегидратации

Процессы дегидратации характерны для прогрессивного изохимического метаморфизма гидросиликатных пород. Очевидно, флюидная фаза в межзерновом пространстве должна иметь существенно водный состав, поскольку выделяющаяся вода вытесняет другие летучие компоненты.

В изобарно-изотермических условиях парциальное давление воды ( $P_{H_2O}$ ) поддерживается на постоянном уровне благодаря буферным свойствам минеральных ассоциаций дегидратирующихся пород. Поэтому в случае достижения механического равновесия

$$P_s \approx P_f \approx P_{H_2O}. \quad (XI)$$

При резком несоответствии  $P_s$  и  $P_f$  механическое равновесие нарушено, и для изучения процессов, протекающих в таких условиях, необходимо привлекать термодинамику необратимых процессов, что выводит за рамки данной работы. Кроме того, если  $P_s \neq P_f$ , давление на твердые фазы не может быть равносторонним (аналогичным гидростатическому) и потому не может быть использовано в уравнении (X).

Для реакций дегидратации константа равновесия ( $K_f$ ) равна фугтивности или летучести воды ( $f_{H_2O}$ ):

$$K_f = f_{H_2O}, \quad \lg K_f = \lg f_{H_2O} \quad (XII)$$

Подставляя  $\lg f_{H_2O}$  в уравнение изотермы химической реакции, получаем

$$\lg f_{H_2O} = - \frac{Z_{T,P}}{4,5758 T}. \quad (XIII)$$

Решение уравнения (XIII) возможно в трех приближениях. В первом приближении не учитывается влияние давления на  $\Delta Z$  реакции и допускается, что вода ведет себя как идеальный газ ( $f_{H_2O} = P_{H_2O}$ ). Расчет сводится к подстановке в уравнение (VII, 13) значений  $\Delta Z_T$  из уравнения (VII, 9) и нахождения  $\lg P_{H_2O}$  и  $P_{H_2O}$  при  $T^\circ K$ .

Во втором приближении учитывается влияние давления на  $\Delta Z$ , но сохраняется допущение  $f_{H_2O} = P_{H_2O}$ . При расчете в уравнение (VII, 13) подставляются  $\Delta Z_{T,P}$  из уравнения (VII, 10). Величина  $T$ , при которой соблюдается условие (VII, 11)  $P_{H_2O} = P_s$ , находится графически.

В третьем приближении учитывается как влияние давления на  $\Delta Z$  так и изменение свойств воды ( $\gamma_{H_2O}$ ). Необходимо найти такие значения  $T$ , при которых  $P_s = P_{H_2O}$  и  $f_{H_2O}$  реакции равно  $f_{H_2O}$  чистой воды. Согласно уравнениям (VII, 10) и (VII, 13),  $f_{H_2O}$  реакции и чистой воды есть  $\phi(T, P)$ . Очевидно, точка пересечения на одном графике в координатах  $f_{H_2O} - T$  изобары  $f_{H_2O}$  реакции с соответствующей изобарой  $f_{H_2O}$  воды отвечает искомому значению равновесной  $T$ . Более удобно

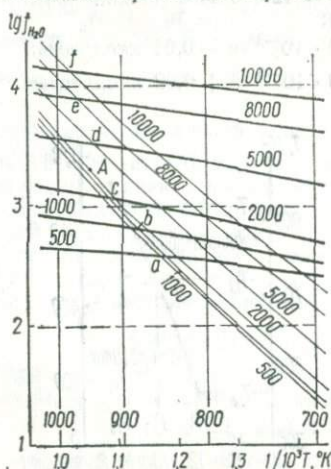


Рис. 44. Вспомогательная диаграмма для определения равновесных  $T$  и  $P$  реакций дегидратации.

Толстые линии — изобары воды по данным табл. 20; тонкие наклонные линии — изобары  $P_{H_2O} = P_s$  реакции (4). Цифры у изобар указывают давление (атм); вертикальные прямые — изотермы ( $^\circ K$ ); буквенные обозначения в тексте и табл. 23.

Расчет  $\Delta Z_{T,P}$ ,  $\lg K_f$  и параметров равновесия при  $P_s = P_{H_2O}$  для реакции дегидратации грюнерита

$P_s$ , атм	Константа	$T$ , °К				Параметры равновесия			
		700	800	900	1000	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	$T$ , °К	$\lg f_{H_2O}$	$f_{H_2O}^*$ атм
1	$\Delta Z_{T,P}$	-4,27	-7,96	-11,93	-16,70	1,754	570	0,00	1
	$\lg K_f$	1,33	2,17	2,90	3,53				
500	$\Delta Z_{T,P}$	-4,44	-8,13	-12,04	-16,28	1,758 (a *)	849	2,58	380
	$\lg K_f$	1,39	2,22	2,92	3,56				
1000	$\Delta Z_{T,P}$	-4,60	-8,29	-12,15	-16,39	1,140 (b)	877	2,80	630
	$\lg K_f$	1,44	2,26	2,95	3,58				
2000	$\Delta Z_{T,P}$	-4,93	-8,62	-12,37	-16,61	1,100 (c)	909	3,06	1150
	$\lg K_f$	1,54	2,36	3,00	3,63				
5000	$\Delta Z_{T,P}$	-5,92	-9,61	-13,58	-17,27	1,056 (d)	947	3,53	3390
	$\lg K_f$	1,85	2,63	3,30	3,77				
8000	$\Delta Z_{T,P}$	-6,91	-10,60	-14,57	-18,81	1,041 (e)	961	3,89	7760
	$\lg K_f$	2,16	2,90	3,54	4,11				
10 000	$\Delta Z_{T,P}$	-7,57	-11,26	-15,23	-19,47	1,024 (f)	977	4,13	13 500
	$\lg K_f$	2,36	3,08	3,70	4,25				

\* Буквы отвечают точкам пересечения изобар на рис. 44.

в практических расчетах использовать график  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{T}$  (рис. 44).

Ход расчета виден из примера.

**Пример IV.** Определить  $P$ — $T$ -условия равновесия реакции дегидратации гюнерита:



1. Рассчитываем  $\lg K_f$  и  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$  в первом приближении при нескольких  $T$  (из табличных величин  $\Delta Z_T^0$ ), например при  $1000^\circ \text{K}$ :

$$\begin{aligned} \Delta Z_{1000} &= (-46,06) + 4,5(-174,67) + 3,5(-275,57) - (-1780,4) = \\ &= -16,17 \text{ ккал/моль}; \end{aligned}$$

$$\lg K_f = + \frac{16170}{4,5758 \cdot 1000} = + 3,534.$$

Поскольку  $\lg K_f = \lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ , то и  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = +3,534$ . В первом приближении водяной пар рассматривается как идеальный газ ( $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ), тогда  $f_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 3420 \text{ атм}$ .

Найденные аналогичным образом  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$  при других  $T$  приведены в табл. 23. По сопряженным равновесным значениям  $T$  и  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  строим

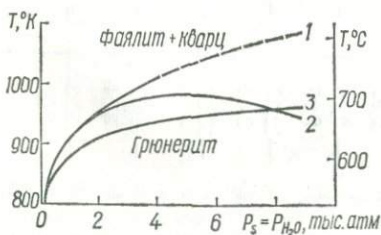


Рис. 45.  $P$ — $T$ -кривые реакции (4), рассчитанные в первом (1), втором (2) и в третьем (3) приближениях.

кривую 1 (рис. 45). При расчетах следует пользоваться табулированными величинами коэффициентов  $4,5758 \cdot T$  (стр. 10).

2. Рассчитываем  $\lg K_f$  и  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$  во втором приближении при  $P_s$  от 500 до 10 000 атм и нескольких  $T$ . В расчетах необходимо учитывать полиморфные переходы кварца (рис. 2).

Для реакции с  $\alpha$ -кварцем

$$\begin{aligned} \Delta V_s &= 4,5 \cdot 22,69 + 3,5 \cdot 46,39 - \\ &- 277,96 = -13,5 \text{ см}^3/\text{моль}; \end{aligned}$$

$$\Delta V_s P_s = -13,5 \cdot P_s \text{ см}^3 \cdot \text{атм/моль} = -0,33 P_s \text{ ккал/моль}.$$

Для реакций с  $\beta$ -кварцем

$$\Delta V_s = 4,5 \cdot 23,71 + 3,5 \cdot 46,39 - 277,96 = -8,9 \text{ см}^3/\text{моль};$$

$$\Delta V_s P_s = -8,9 P_s \text{ см}^3 \cdot \text{атм/моль} = -0,22 P_s \text{ ккал/моль}.$$

Например, при  $T = 1000^\circ \text{K}$  и  $P_s = 2000 \text{ атм}$  ( $\alpha$ -Q)

$$\Delta Z_{1000,2} = -16,17 - 0,33 \cdot 2000 \cdot 10^{-3} = -16,83 \text{ ккал/моль},$$

$$\lg K_f = \lg f_{\text{H}_2\text{O}} = + \frac{16830}{4,5758 \cdot 1000} = + 3,678;$$

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 4760 \text{ атм}.$$

Далее необходимо определить графически величину  $T$ , при которой  $P_s = P_{H_2O} = 2000 \text{ атм}$ . Используя данные табл. 23, находим на диаграмме (рис. 44) точку пересечения  $A$  изобары  $\lg f$  реакции ( $2000 \text{ атм}$ ) с ординатой  $\lg f_{H_2O} = 3,30$ . Эта точка отвечает  $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3} = 1,058$  и  $T = 945^\circ \text{ К}$ . Кривая 2 на рис. 45 построена на основании аналогичной обработки данных табл. 23 во всем интервале давлений.

3. Для нахождения равновесной  $T$  в третьем приближении необходимо на диаграмме (см. рис. 44) найти точку пересечения изобар  $\lg f_{H_2O}, P$  реакции с соответствующими изобарами чистой воды, а не идеального газа. Например, при  $P = 2000 \text{ атм}$  точка пересечения изобары  $\lg f_{H_2O}, P_2$  реакции с изобарой воды отвечает  $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3} = 1,100$  и  $T = 909^\circ \text{ К}$  (нижние индексы у  $P$  указывают давление в *тыс. атм*). В табл. 23 приведены найденные таким образом параметры равновесия реакции (4) для давлений до  $10 \text{ тыс. атм}$ .

Сравнение  $P-T$ -кривых, рассчитанных с различным приближением (рис. 45), показывает, что для термодинамического анализа метаморфических реакций недопустимо пользоваться только приближенными методами, особенно при высоких давлениях. Если при  $P$  в несколько сотен атмосфер кривые практически совпадают, то при  $P$  в несколько

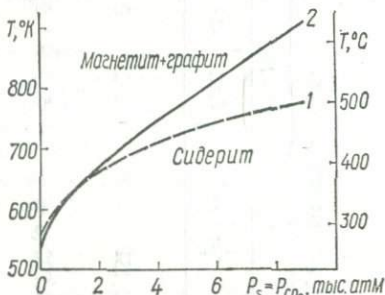


Рис. 46.  $P-T$ -кривые реакции (5), рассчитанные в первом (1) и в третьем (2) приближениях.

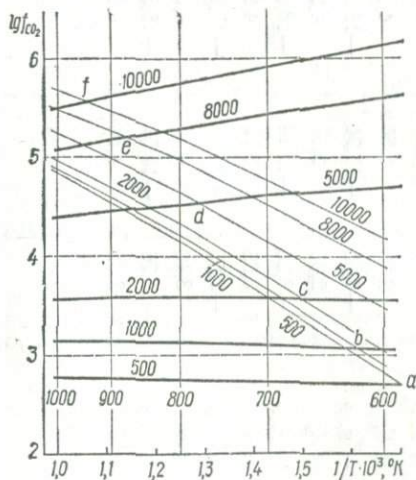


Рис. 47. Вспомогательная диаграмма для определения равновесных  $T$  и  $P$  реакций декарбонизации.

Толстые линии — изобары углекислоты по данным табл. 24; тонкие наклонные линии — изобары  $P_{CO_2} = P_s$  реакции (5). Цифры у изобар указывают давление (*атм*); вертикальные прямые — изотермы ( $^\circ \text{К}$ ); буквенные обозначения в табл. 24.

тысяч атмосфер неучет влияния  $P$  на  $\Delta Z$  реакции ведет к ошибке в оценке  $T$  до  $100-120^\circ$ , а неучет  $\gamma_{H_2O}$  ведет как к ошибкам в оценке  $T$  (до  $30-40^\circ$ ), так и к аномальным изгибам кривых.

Расчет  $\Delta Z_{T,P}$ ,  $\lg K_f$  и параметров равновесия при  $P_s = P_{CO_2}$  для реакции разложения сидерита

$P_s$ , атм	Константа	$T, ^\circ K$				Параметры равновесия			
		600	700	800	900	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	$T, ^\circ K$	$\lg f_{CO_2}$	$f_{CO_2}$ , атм
1	$\Delta Z_{T,P}$	-7,56	-11,34	-15,10	-18,52	2,481	403	0,00	1
	$\lg K_f$	2,75	3,54	4,12	4,50				
500	$\Delta Z_{T,P}$	-7,76	-11,54	-15,30	-18,72	1,703 (a *)	587	2,70	500
	$\lg K_f$	2,83	3,60	4,18	4,55				
1000	$\Delta Z_{T,P}$	-7,96	-11,74	-15,50	-18,92	1,612 (b)	620	3,08	1200
	$\lg K_f$	2,90	3,67	4,23	4,59				
2000	$\Delta Z_{T,P}$	-8,36	-12,14	-16,90	-19,32	1,494 (c)	669	3,59	3890
	$\lg K_f$	3,05	3,79	4,34	4,69				
5000	$\Delta Z_{T,P}$	-9,56	-13,34	-17,10	-20,52	1,284 (d)	779	4,56	36 300
	$\lg K_f$	3,48	4,16	4,67	4,98				
8000	$\Delta Z_{T,P}$	-10,76	-14,54	-18,30	-21,72	1,144 (e)	874	5,20	160 000
	$\lg K_f$	3,92	4,54	4,99	5,27				
10 000	$\Delta Z_{T,P}$	-11,56	-15,34	-19,10	-22,52	1,060 (f)	943	5,56	360 000
	$\lg K_f$	4,21	4,79	5,21	5,47				

\* Буквы отвечают точкам пересечения изобар на рис. 47.

## Термодинамический анализ реакций декарбонатизации

Реакции декарбонатизации характерны для метаморфизма осадочных карбонатных и силикатно-карбонатных толщ. Флюидная фаза в межзерновом пространстве декарбонатирующихся пород должна на этапе прогрессивного метаморфизма состоять преимущественно из углекислоты:

$$P_s \approx P_f \approx P_{\text{CO}_2}$$

Термодинамические расчеты реакций декарбонатизации совершенно аналогичны расчетам реакций дегидратации. Поскольку приближенные методы и в этом случае ведут к существенным погрешностям (рис. 46), в расчетах следует учитывать влияние  $P$  на  $\Delta Z_T$  реакций и на свойства  $\text{CO}_2$ . Построенная нами вспомогательная диаграмма для этих расчетов приведена на рис. 47. В качестве примера в табл. 24 дан расчет равновесных  $P$ — $T$ -условий реакции



$\Delta V_s = -16,39 \text{ см}^3/\text{мм}$ ;  $\Delta V_s P_s = -0,40 P_s \text{ кал/моль}$ . Рассчитанная  $P$ — $T$ -кривая приведена на рис. 46.

### Построение диаграмм устойчивости метаморфических минералов

При изохимическом метаморфизме, когда инертны все компоненты, кроме летучих, устойчивость минералов определяется  $T$ ,  $P_s$ ,  $P_f$  и составом флюида. Если достигнуто механическое равновесие ( $P_s = P_f$ ), то число независимых переменных ( $W$ ) определяется правилом фаз:

$$W = K + 2 - F.$$

Равновесия в железных рудах часто рассматриваются при избытке свободного углерода (French, Eugster, 1965; French, 1966; Shunzo Yui, 1966; Мельник, 1969). В этом случае в трехкомпонентной системе  $\text{C} - \text{O} - \text{H}$  имеется две фазы (графит и газ), а число независимых переменных равно трем. Таким образом, при фиксированных  $T$  и  $P$  состав газовой фазы определяется летучестью ( $f_i$ ) или парциальным давлением ( $P_i$ ) одного из компонентов флюида, например  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2$ . Поэтому можно построить диаграммы минеральных равновесий в координатах  $P - T - P_i$ .

В практике более наглядными и удобными зачастую являются двухмерные плоскостные сечения этих диаграмм. Термодинамические расчеты показывают, что при умеренных температурах (до  $800^\circ \text{K}$ ) газовая фаза в равновесии с графитовым буфером в системе  $\text{C} - \text{O}$  состоит, главным образом, из  $\text{CO}_2$ , содержание  $\text{CO}$  заметно ниже, а  $\text{O}_2$  практически отсутствует. При введении в систему воды в результате реакций диссоциации и взаимодействия с графитом появляются  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и другие соединения, однако содержание их также явно меньше, чем  $\text{H}_2\text{O}$ , и можно без особой погрешности считать, что в системе  $\text{C} - \text{O} - \text{H}$

$$P_s = P_f \approx \Sigma (P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}).$$

При более высоких температурах ( $T > 800^\circ \text{K}$ ) в углекислых флюидах возрастает содержание  $\text{CO}$  и при построении точных диаграмм следует вводить поправки:

$$P_s = P_f \approx \Sigma (P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}}).$$

Вклад других летучих в общее флюидное давление при температурах метаморфизма незначителен и не влияет на положение  $P$ — $T$ -кривых моновариантных равновесий.

Добавление в систему конденсированных компонентов (Fe, Mg, Si) не нарушает принципа построения диаграмм с графитовым буфером.

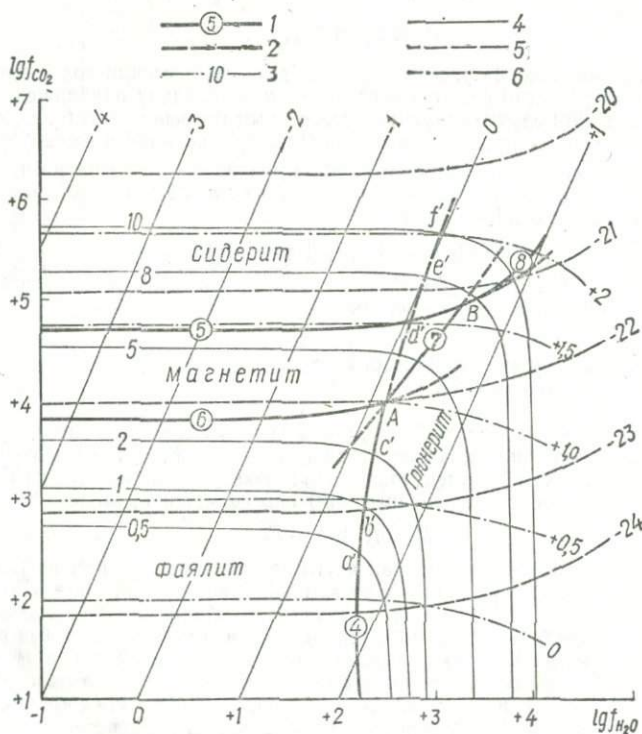


Рис. 48. Изотермическое сечение при  $800^{\circ}\text{K}$  диаграммы устойчивости грюнерита при избытке  $\text{SiO}_2$  (кварца) и С (графита):

1 — фазовые границы стабильных равновесий (в кружочках номер реакции); 2 — фазовые границы метастабильных равновесий; 3 — изобары общего давления ( $P_s = P_f = \Sigma P_i$ ), цифры у изобар означают  $P$ , тыс. атм; 4 — изобары  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$  (тонкие наклонные линии); 5 — изобары  $\lg f_{\text{CO}_2}$  (тонкие пунктирные линии); 6 — тонкие штрихпунктирные линии — изобары  $\lg f_{\text{CO}}$ .

Очевидно, если окислительно-восстановительные реакции не учитывать, например при анализе минеральных равновесий в системе  $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  в отсутствие графита (при достаточно высоком  $f_{\text{O}_2}$ ), флюид практически состоит только из воды и углекислоты и все построения значительно упрощаются (Мельник, 1969б; Мельник, Ярошук, 1970а).

Диаграммы  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \lg f_{\text{CO}_2}$ . При изучении влияния состава флюида на минеральные равновесия удобно пользоваться изотермическими сечениями трехмерной диаграммы ( $T = \text{const}$ ) в координатах  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} - \lg f_{\text{CO}_2}$ . Формальными аналогами их являются диаграммы устойчивости гипергенных минералов рН — концентрация (Дроздовская, Мельник, 1966).

Во всех расчетах постулируется, что смесь реальных газов является идеальной:

$$P_f \approx P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2} = \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{f_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}}. \quad (\text{XIV})$$

На этом основании на диаграмме (рис. 48) нанесены изобары  $P_f$ . Очевидно, в точке пересечения изобары газовой смеси ( $P_f = \text{const}$ ) и соответствующей изобары рассматриваемой реакции ( $P_s = \text{const}$ ) соблюдаются условия равновесия.

**Пример V.** Построить изотермическое сечение при  $T = 800^\circ \text{K} \approx 527^\circ \text{C}$  диаграммы устойчивости грюнерита при избытке кварца.

1. Наносим на диаграмму (рис. 48) изобары общего флюидного давления, используя данные о коэффициентах летучести  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  из табл. 17 и 20, которые соответственно равны 1,15 и 0,700 (0,5); 1,34 и 0,518 (1,0); 2,00 и 0,410 (2,0); 6,92 и 0,459 (5,0); 24,6 и 0,692 (8,0); 56,2 и 0,936 (10,0); в скобках дано  $P_f$  тыс. атм.

2. Наносим на диаграмму кривую равновесия реакции (4) по точкам пересечения изобар  $\lg P_f$  и  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $P_s$  (при  $P_s = P_f$ ). Например, при  $800^\circ \text{K}$  и  $P_s = 2$  тыс. атм  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = 2,36$  (табл. 23). Это значение отвечает точке  $c'$  пересечения с изобарой  $P_f = 2$  тыс. атм. Аналогичным образом находятся и другие точки ( $a$  при 0,5 тыс. атм,  $b'$  при 2 тыс. атм и т. д.). Кривая 4 фиксирует бивариантное равновесие *грюнерит + фаялит + кварц + графит + флюид* и разделяет диаграмму на поля тривариантных равновесий: *грюнерит + кварц + графит + флюид* и *фаялит + кварц + графит + флюид*.

3. Наносим на диаграмму кривую равновесия реакции (5) по данным табл. 24. Кривая 5 фиксирует бивариантное равновесие *сидерит + магнетит + кварц + графит + флюид* и разделяет диаграмму на поля тривариантных равновесий: *сидерит + кварц + графит + флюид* и *магнетит + кварц + графит + флюид*.

4. Находим кривую бивариантного равновесия *магнетит + фаялит + кварц + графит + флюид*, рассчитывая константы равновесия реакции:



5. Находим кривые бивариантных равновесий *магнетит + грюнерит + кварц + графит + флюид* и *сидерит + грюнерит + кварц + графит + флюид*, рассчитывая константы равновесия реакций:



6. Исключаем метастабильные равновесия. На рис. 48 кривые таких равновесий частично сохранены, чтобы показать технику построения.

7. Построенная диаграмма состоит из четырех полей тривариантных равновесий, включающих один из железорудных минералов, пяти линий бивариантных равновесий, включающих два железорудных

минерала, и двух точек (А и В) моновариантных равновесий, включающих три железорудных минерала. Очевидно, что в каждой точке сечения находится также флюид (газовая фаза), а также избыток кварца и графита.

Из диаграммы можно определить пределы устойчивости каждой минеральной ассоциации в изотермических условиях в зависимости от состава флюида и приближенно оценить равновесные давления. В частности моновариантные равновесия при 800° К характеризуются следующими параметрами.

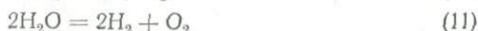
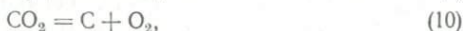
А. *Фаялит + грюнерит + магнетит + кварц + графит + флюид*:  $P'_f \approx 3500 \text{ атм}$ ;  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = 2,50$ ;  $f_{\text{H}_2\text{O}} = 320 \text{ атм}$ ;  $\lg f_{\text{CO}_2} = 3,95$ ;  $f_{\text{CO}_2} = 9500 \text{ атм}$  (из диаграммы). При  $P = 3500 \text{ атм}$   $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,38$  и  $\gamma_{\text{CO}_2} = 3,63$  (интерполяция данных табл. 17 и 20), откуда рассчитываем  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 840 \text{ атм}$  и  $P_{\text{CO}_2} = 2620 \text{ атм}$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{CO}_2} \approx 0,3$ ;  $\Sigma (P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}) = 3460 \text{ атм}$ , соответствие с  $P'_f$  вполне удовлетворительное. Найденные давление и состав флюида являются экстремальными, поскольку они определяют верхний по давлению (или нижний по температуре) пределы устойчивости фаялита в ассоциации с графитом и кварцем.

В. *Грюнерит + сидерит + магнетит + кварц + графит + флюид*:  $P'_f \approx 7600 \text{ атм}$ ;  $\lg f_{\text{H}_2\text{O}} = 3,27$ ;  $f_{\text{H}_2\text{O}} = 1860 \text{ атм}$ ;  $\lg f_{\text{CO}_2} = 4,95$ ;  $f_{\text{CO}_2} = 95\ 000 \text{ атм}$  (из диаграммы). При  $P = 7600 \text{ атм}$   $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,66$  и  $\gamma_{\text{CO}_2} = 20$  (интерполяция данных табл. 17 и 20), откуда рассчитываем  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2820 \text{ атм}$  и  $P_{\text{CO}_2} = 4750 \text{ атм}$ ;  $P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{CO}_2} \approx 0,6$ ;  $\Sigma (P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}) = 7570 \text{ атм}$ , соответствие рассчитанного и найденного из графика давлений очень хорошее.

Заметим, что для определения давления в точках моновариантных равновесий и нахождения состава флюида графические построения и экстраполяции следует выполнять весьма тщательно, использовать крупномасштабные диаграммы на миллиметровой бумаге, а при необходимости производить вспомогательные вычисления по методу последовательных приближений.

8. Из диаграммы видно также влияние изменения общего давления и состава флюида на  $P$ - $T$ -параметры равновесия. Так, для реакций (5) и (6) с участием углекислоты «разбавление» флюида водой ведет сначала к изгибам кривых в сторону повышения давления (или снижения температуры), а затем и к замещению сидерита, магнетита или фаялита водным силикатом — грюнеритом.

9. Из диаграммы можно получить информацию о содержании других летучих компонентов в газовой фазе (флюиде). Для этого пригодны как графические, так и расчетные методы. На основании термодинамических расчетов констант равновесий реакций:



на диаграмму (рис. 48) нанесены изобары  $\lg f_{\text{CO}}$ ,  $\lg f_{\text{H}_2}$  и  $\lg f_{\text{O}_2}$ , откуда, например, для моновариантного равновесия А находим приближенные значения:  $\lg f_{\text{CO}} \approx +1,0$  и  $f_{\text{CO}} \approx 10 \text{ атм}$ ;  $\lg f_{\text{H}_2} \approx +0,2$  и  $f_{\text{H}_2} \approx \approx 1,6 \text{ атм}$ ;  $\lg f_{\text{O}_2} \approx -22,1$  и  $f_{\text{O}_2} \approx 8 \cdot 10^{-23} \text{ атм}$ . После введения по-

правок на неидеальность этих газов ( $\gamma_{\text{CO}} = 28$ ;  $\gamma_{\text{H}_2} = 5,8$ ;  $\gamma_{\text{O}_2} = 13$ ) рассчитываем  $P_{\text{CO}} = 0,36 \text{ атм}$ ;  $P_{\text{H}_2} = 0,28 \text{ атм}$ ;  $P_{\text{O}_2} = 0,6 \times 10^{-23} \text{ атм}$ . Из этих данных видно, что допущение о преобладании  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  над другими летучими в метаморфических флюидах вполне обосновано.

Подобные диаграммы и расчеты состава равновесной газовой фазы при высоких  $T$  и  $P$  были выполнены нами для анализа минеральных равновесий в метаморфизирующихся карбонатных (Мельник, Ярошук, 1970а) и железистых (Melnik, Siroshchan, 1970) породах.

**Диаграммы  $P_{\text{H}_2\text{O}} - T$  и  $P_{\text{CO}_2} - T$ .** Эти диаграммы представляют собой двухмерные сечения в координатах  $P_f - T$  для флюидов постоянного состава, в которых значительно преобладает один из летучих компонентов. Для процессов дегидратации  $P_f \approx P_{\text{H}_2\text{O}}$ , а декарбонизации —  $P_f \approx P_{\text{CO}_2}$ . При построении диаграмм на график наносят рассчитанные по третьему приближению  $P-T$ -кривые реакций с участием  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2$ , а в необходимых случаях и твердофазовых реакций, а затем исключают метастабильные равновесия.

**Пример 6.** Построить сечение  $P_{\text{CO}_2} - T$ -диаграммы устойчивости сидерита в присутствии избытка кварца и графита.

1. Наносим на диаграмму (рис. 49)  $P-T$ -кривые реакций (5) и (6). В точке  $C$  кривые пересекаются, что свидетельствует о существовании в системе  $\text{Fe} - \text{Si} - \text{C} - \text{O} - \text{H}$  невариантного равновесия сидерит + магнетит + фаялит + кварц + графит + флюид (углекислота).

2. Исключаем метастабильные равновесия. Справа от точки  $C$  моновариантные равновесия, определяемые реакциями (5) и (6), метастабильны и сменяются стабильным равновесием согласно реакции



$P-T$ -кривая которой (12) пересекается в точке  $C$  с  $P-T$ -кривыми реакций (5) и (6).

3. Из диаграммы видно, что  $P-T$ -кривые реакций (5, 12) с участием углекислоты характеризуются более крутым наклоном, в отличие от пологих кривых реакций с участием воды. Эта особенность метаморфизма карбонатных пород делает их менее пригодными для выделения метаморфических фаций и геотермометрии на основании парагенетического анализа моновариантных равновесий.

4. Нонвариантное равновесие сидерит + магнетит + фаялит + кварц + графит фиксирует  $T = 873^\circ \text{ К}$  ( $600^\circ \text{ С}$ ) и  $P = 8000 \text{ атм}$ .

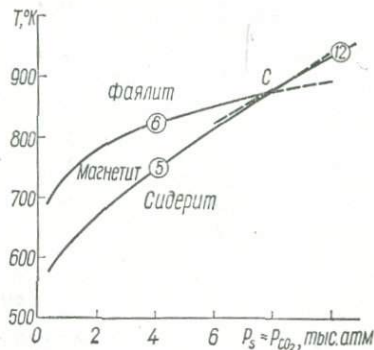


Рис. 49.  $P-T$ -диаграмма устойчивости сидерита в карбонатных породах в равновесии с углекислым флюидом (сплошные линии — фазовые границы стабильных равновесий, в кружочках номер реакции, пунктир — метастабильные равновесия).

В природе эта ассоциация теоретически может возникать в условиях амфиболитовой фации только на очень больших глубинах.

Диаграммы  $P_f - T$ . Возможно построение диаграмм  $P_f - T$  для флюидов с переменным содержанием летучих компонентов. В рассматриваемой системе  $P_f = \Sigma (P_{H_2O}, P_{CO_2}, P_{CO}, P_{H_2}, P_{O_2}, \dots)$ , однако без ощутимой погрешности можно принять  $P_f = P_{H_2O} + P_{CO_2}$ . Анализ

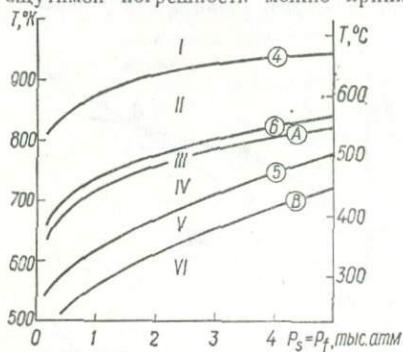


Рис. 50.  $P-T$ -диаграмма минеральных равновесий в системе Fe — Si — C — O — N при избытке кварца и графита ( $P = P_{H_2O} + P_{CO_2}$ ).

$P-T$ -кривые: 4 — равновесие фаялит + грюнерит ( $H_2O$ ); 6 — равновесие фаялит + магнетит ( $CO_2$ ); 5 — равновесие сидерит + магнетит ( $H_2O, CO_2$ ); А — равновесие фаялит + грюнерит + магнетит ( $H_2O, CO_2$ ); В — равновесие сидерит + грюнерит + магнетит ( $H_2O, CO_2$ ). Поля устойчивости: I — фаялит; II — фаялит, фаялит + грюнерит, грюнерит; III — фаялит, фаялит + грюнерит, грюнерит, фаялит + магнетит, магнетит; IV — грюнерит, грюнерит + магнетит, магнетит; V — грюнерит, грюнерит + магнетит, магнетит + сидерит, сидерит; VI — грюнерит, грюнерит + сидерит, сидерит.

(А) на магнетит и кварц по реакции (6) в водно-углекислом флюиде ( $P_f = P_{H_2O} = P_{CO_2}$ ). Кривая А фиксирует моновариантное равновесие фаялит + грюнерит + магнетит (+ кварц и графит). Понижение верхнего температурного предела устойчивости ассоциации фаялит + грюнерит объясняется «разбавлением» водного флюида углекислотой: кривая (4) отвечает условию  $P_{H_2O} = P_f$ , а кривая (А) —  $P_{H_2O} \approx 0,25 P_f$ . Аналогичное объяснение имеет и смещение равновесия фаялит + магнетит в области, ограниченной кривой (6) —  $P_{CO_2} = P_f$  и кривой (А) —  $P_{CO_2} \approx 0,75 P_f$ , под влиянием «разбавления» углекислого флюида водой.

Возможны и другие варианты определения смещения  $P-T$ -кривых при изменении состава флюида, однако они требуют более сложных графических построений и вычислений, методику которых можно найти в специальных работах (Мельник, 1969б, 1970).

таких диаграмм позволяет изучить устойчивость твердых фаз, учесть влияние изменения состава флюида на положение  $P-T$ -кривых. В соответствии с правилом фаз число степеней свободы в процессах с участием флюида сложного состава должно возрасти на единицу в сравнении с процессами, где участвовала только вода или только углекислота. Поэтому  $P_f-T$  кривые реакций дегидратации (см. рис. 45) или декarbonатизации (см. рис. 49) на диаграмме  $P_f-T$  представлены в виде полей, а точки А, В, С (см. рис. 48, 49) — в виде кривых.

Например, если на диаграмме  $P_{H_2O}-T$  равновесие фаялит + грюнерит + кварц + вода (реакция 4) являлось моновариантным и выражалось кривой (см. рис. 45), то на диаграмме  $P_f-T$  (рис. 50) это равновесие (+ графит) бивариантно и устойчиво в полях II—III, ограниченных кривой разложения грюнерита (4) в водном флюиде ( $P_f = P_{H_2O}$ ), и кривой разложения фаялита

Изучение диаграмм, предлагаемого нами типа, позволяет ограничить пределы устойчивости исследованных минералов и ассоциаций и получить достаточно обширную информацию об условиях природного минералообразования. В частности, в результате термодинамического анализа минеральных равновесий в железистых кварцитах теоретически установлены основные физико-химические закономерности метаморфизма, хорошо согласующиеся с петрологическими данными.

В карбонатных железистых кварцитах (система Fe — Si — C — O) гематит не может равновесно существовать с графитом ни при каких температурах, причем в условиях фации зеленых сланцев гематит должен преобразовываться в сидерит или в магнетит. Согласно термодинамическим расчетам, реакции восстановления гематита углеродом идут необратимо.

Сидерит является устойчивым минералом до температур начала амфиболитовой фации. Равновесный переход сидерита в фаялит при давлениях до 8 тыс. атм невозможен, потому что поля устойчивости этих минералов разделяются при любых температурах полем магнетита по линии графита. Поэтому в области давлений, не превышающих 8 тыс. атм, диссоциация сидерита идет до магнетита, а затем происходит независимый процесс восстановления магнетита углеродом до фаялита при температурах выше 500—600° С.

Существует точка невариантного равновесия сидерит + фаялит + магнетит + кварц + графит + флюид, фиксирующая  $T = 600^\circ \text{C}$  и  $P_f \approx P_{\text{CO}_2} = 8$  тыс. атм.

В железистых карбонатных кварцитах, метаморфизованных в условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций ( $> 600^\circ \text{C}$ ), графит устойчиво существует только в ассоциации с фаялитом.

В силикатно-карбонатных железистых кварцитах (система Fe — Si — C — O — H) до начала регионального метаморфизма ( $T < 250\text{--}280^\circ \text{C}$ ) в равновесии с графитом и флюидом при повышенных давлениях ( $> 500$  атм) могут устойчиво существовать только миннесотант и сидерит. Поэтому есть основание предположить, что нахождение кристаллов магнетита в кварцитах и сланцах слабометаморфизованных толщ, содержащих графит, свидетельствует либо об отсутствии равновесия, либо о «сухих» условиях, когда флюида нет вообще или же  $P_f \ll P_s$ . Появление в магнетит-графитовых породах флюида любого состава ведет к необратимому протеканию реакции замещения магнетита сидеритом при содержании  $\text{CO}_2 \geq 4\text{--}13\%$  (для  $227^\circ \text{C}$  и  $P_f = 0,5 \div 2,0$  тыс. атм), или же миннесотантом при меньшем содержании углекислоты. Наблюдаемые в железистых кварцитах низких ступеней метаморфизма явления замещения магнетита сидеритом и реже силикатами, вероятнее всего, обусловлены сопряженными реакциями с прямым или косвенным участием графита (углистого вещества) и флюидов сложного состава.

При температурах выше 250—280° С вместо сравнительного редкого миннесотанта появляется широко распространенный амфибол — грюнерит. Равновесие сидерит + грюнерит (+кварц) + графит занимает широкое поле в  $P$ — $T$ -условиях фации зеленых сланцев (рис. 48), но уже при переходе к амфиболитовой фации ( $T = 550\text{--}600^\circ \text{C}$ ) ассоциация теоретически может сохраниться только при высоком флюидном давлении. В поле устойчивости этой ассоциации образование грюнерита зависит не от температуры, а от соотношения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  во флюиде.

Изменение этого отношения в результате поступления воды или  $\text{CO}_2$  ведет к образованию соответственно грюнерита или сидерита.

Таким образом, основной причиной образования грюнерита является присутствие достаточных количеств воды в метаморфизующихся породах, что обеспечивает поддержание высокого  $P_{H_2O}$  и отношения  $P_{H_2O}$ ,  $P_{CO_2}$  при расходовании воды на реакцию (8).

Можно высказать предположение, что образование грюнерита при метаморфизме сопряжено с процессами дегидратации хлоритов, гидрослюд и других водных минералов, слагающих толщи сланцев, переслаивающихся с железисто-кремнистой формацией. Равновесие *сидерит + грюнерит + магнетит + графит + кварц* является моновариантным и при давлениях 3—8 тыс. атм. отвечает температуре порядка 420—550° С. Однако равновесие это достаточно определенно фиксирует только верхний температурный предел. При отсутствии флюида в «сухих» системах или при  $P_f \ll P_s$  ассоциация сидерит + грюнерит + магнетит может устойчиво существовать и при более низких температурах, чем 420—550° С.

При более высоких температурах и в присутствии флюида имеет место бивариантное равновесие грюнерит + магнетит, сменяющиеся выше 550—650° С равновесием грюнерит + фаялит, а выше 670—700° С одним фаялитом. Во флюидах сложного состава температуры равновесий с участием только одного летучего компонента несколько снижаются, и фаялит становится устойчивым в условиях амфиболитовой фации.

При анализе эволюции состава флюида обращает внимание закономерный рост содержания восстановителей ( $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ) с повышением температуры, причем в высокотемпературных флюидах преобладает метан. Намечаются также зависимости  $P_{CH_4}$  от  $P_{H_2}$  и  $P_{H_2O}$ , а  $P_{CO}$  от  $P_{CO_2}$ . При температуре 800—850° С содержание метана в водных флюидах (85—95%  $H_2O$ ) может достигать 5—10, а водорода — 1—5%, тогда как в углекислых флюидах (90—95%  $CO_2$ ) резко преобладает над другими летучими окисью углерода (1—5%  $CO$ ).

Мы рассмотрели некоторые рациональные методы термодинамического анализа метаморфических реакций и построения диаграмм устойчивости минералов. Какова же точность получаемых данных? Если использовать согласованные термодинамические константы и соблюдать все методические требования, то погрешность в определении температур процессов дегидратации и декарбонатизации чистых минералов (без учета изоморфных примесей) не превышает 10—20° С, а метасоматических процессов с участием водно-углекислых флюидов — 20—30° С.

Более значительны погрешности в определении давлений. Эти погрешности иногда могут достигать нескольких тысяч атмосфер. Например, для твердофазовых реакций небольшое изменение значений  $\Delta Z_T^0$  и  $V$  минералов приводит к смещениям  $P$ — $T$ -кривых на несколько тысяч атмосфер. Возможно, введение поправок на сжимаемость и термическое расширение минералов при высоких  $T$  и  $P$  сузит эти интервалы. При анализе сложных метасоматических процессов с участием  $CO_2$  и  $H_2O$  необходимо дальнейшее уточнение влияния давления на свойства газовых смесей, поскольку имеющиеся данные (Карпов и др., 1968; Гринвуд, Барнс, 1969) недостаточны. Введение поправок может значительно изменить результаты расчетов состава флюидов, но вряд ли повлияет на общие закономерности, устанавливаемые из диаграмм.

## Термодинамические константы при 298° К и 1 атм

Формула	Наименование, состояние	V, см <sup>3</sup> /моль	S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кал/град × × моль	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль		ΔZ <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	
				из окислов	из элементов	из окислов	из элементов
Железо							
Fe	Железо	7,09	6,49	—	0,00	—	0,00
FeS	Троилит	18,20	14,42	—	-24,13	—	-24,22
FeS	Маккиновит, синтетический	—	—	—	—	—	-22,3
FeS	Свежеосажденный, аморфный	—	—	—	—	—	-21,3
FeS <sub>2</sub>	Пирит	23,94	12,65	—	-41,00	—	-38,30
FeS <sub>2</sub>	Свежеосажденный, аморфный	—	—	—	—	—	-34,5
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Свежеосажденный	—	—	—	—	—	-59
Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Грейгит, синтетический	72,52	—	—	—	—	-69,4
FeO	Вюстит	12,04	14,07	—	-63,44	—	-58,40
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Магнетит	44,52	36,03	—	-265,86	—	-241,59
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Свежеосажденный гидрат за- киси-окиси железа	—	—	—	—	—	-234,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гематит	30,27	20,89	—	-196,31	—	-176,77
α-FeOOH	Гетит	20,82	14,7	-1,53	-133,85	-0,31	-117,04
α-FeOOH	Гидрогетит	—	—	—	—	—	-116,24
γ-FeOOH	Лепидокрокит	22,36	—	—	—	—	-112,67
Fe(OH) <sub>3</sub>	Свежеосажденный, аморфный	(1)	—	—	—	—	-169,19
Fe(OH) <sub>3</sub>	Первый продукт старения аморфный (II)	—	—	—	—	—	-170,24
Fe(OH) <sub>3</sub>	Продукт длительного старе- ния (III)	—	—	—	—	—	-171,75
Fe(OH) <sub>2</sub>	Амакинит	—	—	—	—	—	-117,34
Fe(OH) <sub>2</sub>	Свежеосажденный, аморфный	—	—	—	—	—	-115,84

Формула	Наименование, состояние	V, см <sup>3</sup> /моль	S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кал/град × × моль	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль		ΔZ <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	
				из окислов	из элементов	из окислов	из элементов
FeCO <sub>3</sub>	Сидерит	29,38	22,97	-22,33	-179,78	-9,76	-162,40
FeCO <sub>3</sub>	Сферолитовый	—	—	—	—	—	-161,7
FeCO <sub>3</sub>	Свежеосажденный, аморфный	—	—	—	—	—	-158,9
Fe(CO) <sub>5</sub>	Пентакарбонил железа	—	105,0	—	-175,4	—	-166,3
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Фаялит	46,39	34,70	-10,23	-354,83	-9,19	-330,75
FeSiO <sub>3</sub>	Клиноферросилит (α)	32,94	22,19	-4,73	-285,89	-4,16	-267,32
FeSiO <sub>3</sub>	Ортоферросилит (β)	33,00	—	—	—	—	—
Fe <sub>7</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>	Грюнерит	277,96	187,0	-39,8	-2294,0	-37,4	-2141,0
Fe <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Миннесотаит	146,3	85,2	-23,1	-1152,6	-19,0	-1069,9
Fe <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Свежеосажденный, аморфный	—	—	—	—	—	1063
Fe <sup>2+</sup>	В водном растворе	—	-26,7	—	-22,13	—	-21,54
FeOH <sup>+</sup>	То же	—	-7,7	—	-78,45	—	-66,91
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	» »	—	—	—	—	—	-109,25
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	» »	—	—	—	—	—	-148,0
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	—	—	—	—	-185,0
Fe <sup>3+</sup>	» »	—	-68,4	—	-12,13	—	-3,76
FeOH <sup>2+</sup>	» »	—	-25,8	—	-69,75	—	-57,46
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	» »	—	-4,3	—	-131,77	—	-109,28

$\text{Fe}(\text{OH})_3^0$	» »	—	—	—	—	—	—160,3
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	» »	—	—	—	—	—	—201,2
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	» »	—	-71,2	—	-147,4	—	—117,0
$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	» »	—	-97,8	—	-289,7	—	—230,2

Магний

Mg	Магний	14,00	7,78	—	0,00	—	0,00
MgO	Периклаз	11,25	6,44	—	-143,80	—	-136,09
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Брусит	24,63	15,09	-9,65	-221,77	-7,27	-200,05
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Тонкодисперсный гидрат	—	—	—	—	—	-199,0
$\text{MgCO}_3$	Магнезит	28,02	15,70	-28,23	-266,04	-15,78	-246,11
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Нексвегонит	—	—	—	—	—	-412,67
$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Лансфордит	—	—	—	—	—	-526,05
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	Форстерит	43,74	22,75	-15,12	-520,44	-15,07	-492,03
$\text{MgSiO}_3$	Клиноэнстатит	31,27	16,22	-8,9	-370,21	-8,62	-349,47
$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Антофиллит	273,0	133,65	-72,88	-2889,56	-70,45	-2717,87
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Тальк	136,25	62,33	-43,37	-1413,97	-39,28	-1323,28
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Сапонит	—	—	—	—	—	-1323,5
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Свежеосажденный, аморфный	—	—	—	—	—	-1319
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Серпентин	108,25	54,96	-39,86	-1043,34	-34,60	-965,77
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Свежеосажденный, аморфный	—	—	—	—	—	-962
$\text{Mg}^{2+}$	В водном растворе	—	-28,6	—	-110,36	—	-108,8
$\text{MgOH}^+$	То же	—	—	—	—	—	-152,5
$\text{MgHCO}_3^+$	» »	—	—	—	—	—	-251,1

Кремний

Si	Кремний	12,06	4,50	—	0,00	—	0,00
SiO	Газ	—	50,55	—	-23,80	—	-30,23
SiO <sub>2</sub>	α-Кварц	22,69	10,00	—	-217,72	—	-204,76

Формула	Наименование, состояние	V, см <sup>3</sup> /моль	S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/град × × моль	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль		ΔZ <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	
				из окислов	из элементов	из окислов	из элементов
SiO <sub>2</sub>	β-Кварц	23,71	—	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	α-Тридимит	27,41	10,50	—	-216,90	—	-204,08
SiO <sub>2</sub>	α-Кристаллит	27,38	10,38	—	-216,93	—	-204,08
SiO <sub>2</sub>	Коусит	20,64	9,65	—	-216,44	—	-203,37
SiO <sub>2</sub>	Аморфный, гидрогель	—	—	—	—	—	-203,23
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	В водном растворе	—	+42,9	—	-349,11	—	-312,72
H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	То же	—	+26,9	—	-340,55	—	-299,39
H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	-3,1	—	-333,53	—	-283,43
HSiO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	» »	—	—	—	—	—	-267,06
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	» »	—	-96,1	—	-318,1	—	-250,69
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	» »	—	—	—	—	—	-253,9
HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	» »	—	—	—	—	—	-240,7
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	—	—	—	—	-224,6
Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	—	—	—	—	-428,3
HSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup>	» »	—	—	—	—	—	-441,6
HSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	» »	—	—	—	—	—	-467,5
Углерод							
C	Графит	5,30	1,29	—	0,00	—	0,00
C	Аморфный	—	—	—	—	—	+4,5
CH <sub>4</sub>	Газ	—	44,51	—	-17,80	—	-12,09
CO	»	—	47,22	—	-26,39	—	-32,77

CO <sub>2</sub>	"	—	51,07	—	—94,01	—	—94,24
CO	В вводимом растворе	—	25,0	—	—28,91	—	—28,66
CO <sub>2</sub>	То же	—	28,9	—	—98,90	—	—92,26
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	" "	—	44,8	—	—167,22	—	—148,94
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	" "	—	21,8	—	—165,39	—	—140,26
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	" "	—	-13,6	—	—161,84	—	—126,17
CH <sub>4</sub>	" "	—	20,0	—	—21,28	—	—8,22
Водород							
H <sub>2</sub>	Газ	—	31,9	—	0,00	—	0,00
H <sub>2</sub> O	Жидкость	—	16,73	—	—68,32	—	—59,69
H <sub>2</sub> O	Газ	—	45,11	—	—57,80	—	—54,64
H <sup>+</sup>	В водном растворе	—	0,00	—	0,00	—	0,00
H <sub>2</sub>	То же	—	13,8	—	-1,0	—	+4,2
Кислород							
O <sub>2</sub>	Газ	—	49,01	—	0,00	—	0,00
O <sub>2</sub>	В водном растворе	—	26,5	—	—2,8	—	+3,9
OH <sup>-</sup>	То же	—	-2,57	—	—54,97	—	—37,59
Сера							
S	α-Сера	15,51	7,60	—	0,00	—	0,00
S <sub>2</sub>	Газ	—	54,51	—	—30,84	—	—19,12
S <sub>8</sub>	" "	—	102,82	—	—24,20	—	—11,67
H <sub>2</sub> S	" "	—	49,16	—	—4,93	—	—8,02
SO <sub>2</sub>	" "	—	59,30	—	—70,94	—	—71,75
SO <sub>3</sub>	" "	—	61,34	—	—94,58	—	—88,69
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	В водном растворе	—	-3,5	—	+7,9	—	+20,5
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	То же	—	6,8	—	+7,2	—	+19,0
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	" "	—	15,8	—	+6,2	—	+17,6

Формула	Наименование, состояние	V, см <sup>3</sup> /моль	S <sub>298</sub> <sup>0</sup> кал/град × × моль	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль		ΔZ <sub>298</sub> <sup>0</sup> , ккал/моль	
				из окислов	из элементов	из окислов	из элементов
S <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	В водном растворе	—	24,7	—	+5,5	—	+16,5
S <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	То же	—	33,6	—	+5,1	—	+15,7
SC <sub>2</sub> <sup>0</sup>	» »	—	38,7	—	-77,19	—	-71,87
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	-7,0	—	-151,9	—	-116,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	+4,2	—	-217,32	—	-177,78
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	+8,9	—	-155,9	—	-122,8
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	+22,0	—	-180,1	—	-143,5
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	» »	—	+59,3	—	-320,0	—	-265,4
HS <sup>-</sup>	» »	—	+15,0	—	-4,2	—	+2,88
H <sub>2</sub> S <sup>0</sup>	» »	—	+29,0	—	-9,5	—	-6,66
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	» »	—	+33,4	—	-149,67	—	-126,15
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	» »	—	+29,7	—	-212,42	—	-180,48
HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	» »	—	+38,9	—	-149,3	—	-125,15
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	» »	—	+55,5	—	-145,51	—	-128,56
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>0</sup>	» »	—	+57,9	—	-144,45	—	-125,97
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>0</sup>	» »	—	+59,3	—	-320,0	—	-265,4

## ЛИТЕРАТУРА

- Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. Госстройиздат, М., 1959.
- Андерсон Дж. М.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. «Мир», М., 1970.
- Антанович А. А., Плотников М. А., Савельев Г. Я.— Журн. прикл. механ. и техн. физ., 1969, 3, 99.
- Ария С. М. и др.— Журн. физ. хим., 1966, XL, 7, 1604.
- Астапова С. Д. и др.— В кн.: Материалы семинара по геохимии гипергенеза и коры выветривания. Минск, 1969.
- Бабушкин В. И. и др. Термодинамика силикатов. «Химия», М., 1965.
- Байков А. А., Тумарев А. С.— Изв. АН СССР. Отд. техн. наук, 1937, 4, 565.
- Барнс Х. Л., Эллис А. Дж.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. «Мир», М., 1970.
- Бартон П. Б., Скиннер Б. Дж.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. «Мир», М., 1970.
- Берг Л. Г., Буздов К. А.— Журн. неорг. хим., 1961, 6, 9, 2003.
- Берг Л. Г., Буздов К. А.— Журн. неорг. хим., 1962, 7, 8, 1773.
- Бережной А. С., Кордюк Р. А.— ДАН УССР, 1960, 10, 1417.
- Берлинер Л. Д., Шаповалова Р. Д.— Журн. физ. хим., 1966, XL, 11, 2905.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, М., 1950.
- Бойд Ф. Р.— В кн.: Геохимические исследования. ИЛ, М., 1961.
- Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Томск, 1963.
- Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и др. Термические константы неорганических веществ. Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949.
- Булах А. Г. Методы термодинамики в геологии. «Недра», Л., 1968.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. Изд-во АН СССР, М., 1954.
- Винклер Х. Генезис метаморфических пород. «Мир», М., 1969.
- Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. ИЛ, М., 1949.
- Волков И. И., Тихомирова А. А.— Литология и полезные ископаемые, 1966, 4, 24.
- Вольский А. Н. Основы теории металлургических плавков. Металлургиздат, М., 1943.
- Вукалович М. И., Новиков П. И. Уравнения состояния реальных газов. Госэнергоиздат, М., 1948.
- Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. Атомиздат, М., 1965.
- Гаррелс Р. Минеральные равновесия. ИЛ, М., 1962.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. «Мир», М., 1968.
- Глушко В. П. (ред.). Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Изд-во АН СССР, М., 1962.

- Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. «Химия», М., 1969.
- Гордеев И. В., Третьяков Ю. Д., Хомяков К. Г.— В кн.: Физические и физико-химические свойства ферритов. «Наука и техника», Минск, 1966.
- Гринвуд Х. Дж., Барнс Х. А.— В кн.: Справочник физических констант горных пород. «Мир», М., 1969.
- Дир У. А., Хаун Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. «Мир», М., 1965—1966.
- Доливо-Добровольский В. В.— В кн.: Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. «Наука», М.— Л., 1965.
- Дроздовская А. А., Мельник Ю. П.— Атомная энергия, 1966, 21, 6, 483.
- Дьячкова И. Б., Ходаковский И. Л.— Геохимия, 1968, 11, 1358.
- Епатко Ю. М., Мельник Ю. П.— Геол. журн., 1965, XXV, 2.
- Еременко И. Н., Филиппов С. И.— Изв. высш. уч. зав. Черная металлургия, 1967, 10, 68.
- Жариков В. А.— Труды Института геологии рудных месторождений. Изд-во АН СССР, М., 1959.
- Жариков В. А.— Геохимия, 1965, 10, 1191.
- Жариков В. А.— ДАН СССР, 1966, 170, 2, 425.
- Жариков В. А.— Геол. рудн. м-ний, 1967, IX, 5, 75.
- Жук Н. Б.— Журн. физ. хим., 1954, 28, 8, 1523.
- Журавлева М. Г., Попов Г. П.— Материалы Научной конференции. Совнархоз Нижне-Волжского экономического района. «Политиздат», Волгоград, 1965.
- Звягинцев О. Е., Лопатто Ю. С.— Журн. неорг. хим., 1961, 6, 863.
- Зефиоров А. П. (ред.). Термодинамические свойства неорганических веществ. Атомиздат, М., 1965.
- Казаков А. В., Тихомирова М. М., Плотникова В. И.— Труды ИГН АН СССР. Сер. геол., 1957, 64, 152.
- Капустинский А. Ф., Стаханова М. С.— Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1954, 4, 587.
- Капустинский А. Ф., Самплавская К. К.— Журн. неорг. хим., 1961, 6, 10, 2237.
- Капустинский А. Ф., Самплавская К. К.— Труды МХТИ, 1962, 38, 7.
- Карапетьянц М. Х.— Труды МХТИ, 1961, 34, 166.
- Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. «Химия», М., 1968.
- Карпов И. К., Пампура В. Д.— ДАН СССР, 1965, 162, 5, 1156.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы для термодинамических расчетов в геохимии «Наука», М., 1968.
- Карпов И. К., Кашик С. А.— Геол. рудн. м-ний, 1968, X, 1, 90.
- Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. «Мир», М., 1966.
- Кодзухиро Г., Мацусита Ю.— Тэцу то хочаня, 1964, 50, 8, 1167.
- Козинцева Т. Н.— Геохимия, 1964, 8, 758.
- Колесов В. П. и др.— Журн. физ. хим. 1962, 36, 3, 647.

- Колесов В. П., Талакин О. Г., Скуратов М. С.— Журн. физ. хим., 1968, 42, 9, 2306.
- Комаров В. Ф., Олейников Н. Н., Третьяков Ю. Д.— Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1967, 3, 6, 1064.
- Копейкин В. А., Михайлов А. С.— ДАН СССР, 1970, 191, 4, 917.
- Коржинский Д. С.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1936, 1.
- Коржинский Д. С.— Труды института геологических наук. Изд-во АН СССР, М., 1940.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагезисов минералов. Изд-во АН СССР, М., 1957.
- Королев Д. Ф., Козеренко С. В.— ДАН СССР, 1965, 165, 6, 1402.
- Кострюков В. Н., Калинин И. Н.— Журн. физ. хим., 1964, 38, 3, 780.
- Крестовников Л. Н. и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. Металлургиздат, М., 1963.
- Кудашев В. И., Сердюк Л. С.— Теплофиз. высок. темп., 1969, 7, 5, 906.
- Куллеруд Г.— В кн.: Справочник физических констант горных пород. «Мир», М., 1969.
- Кусков О. Л., Пугин В. А., Хитаров Н. И.— Геохимия, 1970, 12, 1423.
- Лаптева О. Н.— Журн. прикл. хим., 1958, 31, 8.
- Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. «Недра», М., 1965.
- Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, М., 1954.
- Лебедев Б. Г., Левицкий В. А.— Журн. физ. хим., 1962, 36, 630.
- Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, Л., 1957.
- Левина С. А., Ермоленко Н. Ф.— Кол. журн., 1965, 17, 4, 287.
- Лежнев Н. Н., Рыбакова В. И., Красильникова М. К.— Журн. физ. хим., 1970, 44, 5, 1362.
- Леонидов В. Я., Хитаров Н. И.— Геохимия, 1967, 10, 1044.
- Маракушев А. А.— Труды ДВФ АН СССР, 5, 1958.
- Маракушев А. А.— В кн.: Химия земной коры. «Наука», М., 1964.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. «Наука», М., 1965.
- Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. «Наука», М., 1968.
- Маракушев А. А.— В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии, 1. «Наука», М., 1969, 94.
- Маттоо Б. Н.— Журн. прикл. хим., 1960, 33, 9, 2015.
- Мелешко П. С.— ДАН СССР, 1959, 124, 1071.
- Мельник Ю. П.— Геол. рудн. м-ний, 1964<sup>а</sup>, VI, 5, 3.
- Мельник Ю. П.— ДАН УССР, 1964<sup>б</sup>, 3.
- Мельник Ю. П.— Геол. журн., 1964<sup>в</sup>, 24, 5, 16.
- Мельник Ю. П.— В кн.: Проблемы теории и эксперимента в рудообразовании. «Наукова думка», К., 1966<sup>а</sup>.

- Мельник Ю. П.— В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. «Наука», М., 1966<sup>б</sup>.
- Мельник Ю. П.— В кн.: Конституция и свойства минералов, II. «Наукова думка», К., 1967.
- Мельник Ю. П., Кучер В. М.— ДАН УРСР, 1967, 5, 416.
- Мельник Ю. П.— ДАН УРСР, 1968<sup>а</sup>, 6, 510.
- Мельник Ю. П.— ДАН УРСР, 1968<sup>б</sup>, 12.
- Мельник Ю. П., Оноприенко В. Л.— В кн.: Конституция и свойства минералов. «Наукова думка», К., 1969.
- Мельник Ю. П.— В кн.: Проблемы образования железистых пород докембрия. «Наукова думка», К., 1969<sup>а</sup>.
- Мельник Ю. П.— Геол. журн., 1969<sup>б</sup>, 29, 4, 13.
- Мельник Ю. П., Оноприенко В. Л.— ДАН УРСР, 1968, 5, 393.
- Мельник Ю. П.— В кн.: Конституция и свойства минералов. «Наукова думка», К., 1970.
- Мельник Ю. П., Сирожтан Р. И.— Международный симпозиум по геологии и генезису докембрийских железо-марганцевых формаций и рудных месторождений (тезисы докл.). К., «Наукова думка», 1970, 35.
- Мельник Ю. П., Ярощук М. А.— Записки ВМО, 1970<sup>а</sup>, ХСІХ, 1, 3.
- Мельник Ю. П., Ярощук М. А.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970<sup>б</sup>, 11, 78.
- Мельников Е. Я. (ред.). Справочник азотчика. «Химия», М., 1967. Минералы (справочник). «Наука», М., 1960—1967.
- Морозова М. П., Пономарева В. Н.— Журн. неорг. хим., 1964, 2, 487.
- Наумов Г. Б., Ходаковский И. Л.— ДАН СССР, 1966, 170, 4, 886.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.— Геохимия, 1968, 7, 795.
- Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). Атомиздат, М., 1971.
- Некрасов Б. В. Основы общей химии, 3. «Химия», М., 1970.
- Николаев В. А.— Минералогический сборник ЛГО, 1952, 6.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеол-издат, М., 1961.
- Перчук Л. Л.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, 3, 57.
- Перчук Л. Л.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1968, 12, 3.
- Перчук Л. Л. Равновесия порообразующих минералов. «Наука», М., 1970.
- Пугин В. А. и др.— Геохимия, 1969, 10, 1118.
- Рафальский Р. П.— Геол. рудн. м-ний, 1966, VIII, 2, 5.
- Рафальский Р. П., Осипов Б. С.— Геол. рудн. м-ний, 1967, IX, 2, 44.
- Рафальский Р. П., Зарубин А. И.— Журн. прикл. хим., 1969, XLII, 8, 1754.
- Рафальский Р. П.— Геол. рудн. м-ний, 1970, XII, 2, 111.
- Рыженко Б. Н.— В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. «Наука», М., 1965.

- Рыженко Б. Н.— *Геохимия*, 1967, 2, 161.
- Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б., Гоглев В. С.— *Геохимия*, 1967, 4, 413.
- Рыженко Б. Н.— *Геохимия*, 1968, 7, 876.
- Севастьянов В. Ф., Волков И. И.— *Труды Института океанологии. «Наука», М., 1967.*
- Семеновенко Н. П. и др. Петрография железисто-кремнистых формаций УССР. Изд-во АН УССР, К., 1956.
- Семеновенко Н. П. *Метаморфизм подвижных зон*. Изд-во АН УССР, К., 1963.
- Соболев В. С. *Введение в минералогию силикатов*. Изд-во Львовского госуниверситета, 1949.
- Соболев В. С.— *Минералогический сборник ЛГО*, 1952, 6.
- Соболев В. С.— *Геол. и геофиз.*, 1964, 1, 3.
- Соболев В. С. и др.— *Геол. и геофиз.*, 1970, 4, 24.
- Соболев В. С. (ред.). *Фации метаморфизма. «Недра», М., 1970.*
- Сокол В. А., Рохленко Д. А., Бромберг А. В.— *Журн. прикл. хим.*, 1970, 43, 9, 1897.
- Справочник химика. «Химия», М., 1965.*
- Стащук М. Ф., Супрычев В. Л., Хитрая М. С. *Минералогия, геохимия и условия формирования донных отложений Сиваша. «Наукова думка», К., 1964.*
- Стащук М. Ф. *Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. «Недра», М., 1968.*
- Страхов Н. М. *Основы теории литогенеза*. Изд-во АН СССР, М., 1962.
- Уикс К. Е., Блок Ф. Е. *Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. «Металлургия», М., 1965.*
- Ферсман А. Е. *Геохимия. «Химтеор», М., 1933.*
- Хейфец В. Л., Ротинян А. Л.— *Журн. общ. хим.*, 1954, 24, 6, 930.
- Хелгесон Г. *Комплексообразование в гидротермальных растворах. «Мир», М., 1967.*
- Хеллнер Э., Хинриксен Т., Зейферт Ф.— В кн.: *Природа метаморфизма. «Мир», М., 1967.*
- Хитаров Н. И.— *Геохимия*, 1958, 6.
- Хитаров Н. И. и др.— *Геохимия*, 1963, 3.
- Хитаров Н. И.; Леонидов В. Я., Пугин В. А.— В кн.: *Проблемы кристаллохимии минералогии и эндогенного минералообразования. «Наука», М., 1967.*
- Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б.— *Геохимия*, 1966, 7, 861.
- Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б.— *Геохимия*, 1968, 2, 1486.
- Ходаковский И. Л.— *Геохимия*, 1969, 1, 57.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Пилюян Г. О. *Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. «Наука», М., 1964.*
- Циклис Д. С., Куликова А. И.— *Журн. физ. хим.*, 1965, 39, 7, 1752.
- Циклис Д. С., Поляков Е. В.— *Журн. физ. хим.* 1967, XI, 12, 3145.
- Циклис Д. С., Линшиц Л. Р., Циммерман С. С.— *Журн. физ. хим.*, 1970, 44, 10, 2486.
- Чалый В. П. *Автореф. докт. дис.*, К., 1967.

- Чижиков Д. М., Цветков Ю. В., Казенас Е. К.— ДАН СССР, 1969, 189, 6, 1318.
- Щербина В. В. Геохимия. Изд-во АН СССР, М., 1939.
- Щербина В. В.— Геохимия, 1956, 5.
- Щербина В. В.— Геохимия, 1962, 11, 945.
- Щербина В. В.— В кн.: Минеральное сырье, 7. ВИМС, М., 1963.
- Щербина В. В., Абакиров Ш. А.— Геохимия, 1967, 2, 239.
- Эйгстер Г. П.— В кн.: Геохимические исследования. ИЛ, М., 1961.
- Эйгстер Г. П.— В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, 1. Изд-во АН СССР, М., 1961.
- Юрк Ю. Ю., Шнюков Е. Ф. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Крымиздат, Симферополь, 1960.
- Якубов Х. М., Пальчевский В. В.— ДАН ТаджССР, 1964, 7, 4, 16.
- Adamcik J. A.— Planetary Space Sci., 1963, 11, 355.
- Akimoto S., Fujisawa H., Katsura T.— J. Geophys. Res., 1965, 70, 8.
- Alexander I. B., Heston W. M., Her R. K.— J. Phys. Chem., 1954, 58, 6, 453.
- Ancey-Moret M. F. et al.— Mem. Sci. Rev. metallurgie, 1964, 61, 3, 169.
- Anderson G. M.— Geoch. et Cosm. Acta, 1964, 28, 5, 713.
- Arnold R. G.— Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab. Carnegie inst. 1957—1958, 218.
- Arnold R. G.— Econ. Geol., 1962, 57, 1, 72.
- Atkinson R. J., Posner A. M., Quirk J. P.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 9, 2371.
- Babb S. E., Robertson S. L., Scott G. I. P—V—T-properties of gases at high pressures, final report. High pressure physics laboratory University of Oclachoma Research Inst. Worman Okla, December, 1968.
- Babb S. E. Jr — J. Chem. Phys., 1970, 52, 11, 5963.
- Bajor M., Roquebert M. H., Vander Weide B. M.— Bull. Centre rech. Pau, 1969, 3, 1, 113.
- Ball M. C., Taylor H. F. W.— Miner. Mag., 1963, 33, 261, 467.
- Barany R.— Bur. Mines. Berkeley Thermodyn. Lab. Ref. Sci. and Techn. Aerospace Repts., 1963, 1, 15, 1066.
- Barany R.— U. S. Bur. Mines Report, 1955, 10, 6618.
- Barbi B.— J. Phys. Chem., 1964, 68, 5, 1025.
- Barnes I., La Marche V. C. Jr., Himmelberg G.— Sci., 1967, 156, 830.
- Barnes H. L., Kullerud G.— Econ. Geol., 1961, 56, 4, 648.
- Barnes H. L., Ernst W. G.— Amer. J. Sci., 1963, 261, 2, 128.
- Bartlett E. P. et al.— Amer. Chem. Soc. J., 1930, 52, 4, 1374.
- Bennington K. O.— J. Geol., 1956, 64, 6, 558.
- Berner R. A.— Amer. J. Sci., 1967, 265, 9, 773.
- Berner R. A.— Geoch. et Cosm. Acta, 1969, 33, 2, 267.
- Biernat R. I., Robins R. G.— Electrochim. Acta, 1969, 14, 9, 809.
- Birch F.— Geol. Soc. Amer., 1942, 36, 325.
- Blumental — Amer. Ceramik Soc. J., 1961, 44, 10, 508.
- Bolzan J. A.— Rev. Fac. cienc. quim. Univ. nac La Plata, 1961, 33, 67.
- Bolzan J. A., Arvia A. J.— Electrochim. Acta, 1963, 8, 5, 375.
- Boyd F. R., England J. L.— J. Geophys. Res., 1960, 65, 749.
- Boyd F. R.— In: Researches in Geochemistry. Wiley, N. Y., 1959.

- Boyd F. R., England J. L.—Carnegie inst. Washington. Year Book 1964—1965, 117.
- Boyd F. R., England J. L.—Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, 1965, 82.
- Bowen N. L., Schairer J. F.—*Amer. Mineralogist*, 1935, 20, 543.
- Bowen N. L., Schairer I. F.—*Amer. J. Sci.*, 5th. series, 1935, 29, 151.
- Bowen N. L., Tuttle O. F.—*Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1949, 60, 439.
- Bray C., Hershey A. V.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1934, 56, 1889.
- Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F.—*Amer. J. Sci.*, Schairer Vol., 1969, 267 — A, 70.
- Butler G., Json H. C. K.—*Chem. Communic.*, 1965, 12, 264.
- Canjar L. N. et al.—*Hydrocarbon Process. and Petrol. Refiner.*, 1966, 45, 2.
- Carlson E. T., Pepper R. B., Wells L. S.—*J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1953, 51, 4.
- Cirrili V.—*Gazz. Chim. Ital.*, 1946, 76, 331.
- Charette G. G., Flengas S. N.—*J. Electrochim. Soc.*, 1968, 115, 8, 769.
- Christ C. L., Hostetler P. B.—*Amer. J. Sci.*, 1970, 268, 5, 439.
- Cobble J. W.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1964, 86, 5394.
- Cobble J. W.—*Sci.*, 1966, 152, 1479.
- Cochran C. N., Foster L. M.—*J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 2, 380.
- Cooper L. H. N.—*Proc. Roy. Soc.*, 1937, 13, 124, 299.
- Couglin I. P.—*U. S. Bur. Mines. Bull.*, 1954, 542.
- Criss C. M., Cobble I. M.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1964, 86, 24, 5385.
- Darken L. S., Gurry R. W.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1945, 67, 1398.
- Darken L. S., Gurry R. W.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1946, 68, 5, 798.
- Dasgupta D. R., Mackay A. L.—*J. Phys. Soc. Japan*, 1959, 14, 7, 932.
- Dauphin J. et al.—*Tran. Soc. pharmac. Ment.*, 1963 (1964), 25, 3, 158.
- Davis B. T. C., England J. L.—Carnegie inst. Washington, Year Book 1962—1963, 119.
- Din F. Thermodynamic functions of gases, 1—3 L., 1956—1961.
- Distefano G.—*Nat. Bur. Stand. U. S. A., J. Res.*, 1970, 74A, 2, 233.
- Doyle R. W.—*Amer. J. Sci.*, 1968, 266, 9, 840.
- Ernst W. G.—*Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab. Carnegie inst.* 1957—1958, 199.
- Ernst W. G.—*Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1958, 69, 12, 1561.
- Ernst W. G.—*Geoch. et Cosm. Acta*, 1960, 19, 1, 10.
- Ernst W. G.—*Amer. J. Sci.*, 1961, 259, 10, 735.
- Eugster H. P., Wones D. R.—*J. Petrology*, 1962, 3, 1, 82.
- Evans B. W.—*Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1965, 76, 11, 1295.
- Feitknecht W.—*Z. Electrochem.*, 1959, 63, 1, 34.
- Feitknecht W., Michaelis W.—*Helv. chim. acta*, 1962, 45, 1, 212.

- Feitknecht W., Schindler P.—Pure Appl. Chem., 1963, 6, 2, 130.
- Ferrier A.—C. r. Acad. Sci., 1964, 258, 12, 3288.
- Ferrier A.—C. r. Acad. Sci., 1965, 261, 2, 410.
- Ferrier A.—C. r. Acad. Sci., 1968, C 267, 2, 101.
- Fish F. F. Jr.—J. Geophys. Res., 1966, 71, 12, 3063.
- Fisher G. W.—Amer. Mineralogist, 1969, 54, 5—6, 741.
- Flaschen S. S., Osborn E. F.—Econ. Geol., 1957, 52, 8, 923.
- Flint E., Wells L.—J. Res., 1934, 12, 135.
- Forbes W. C.—Geol. Soc. Amer. Spec. Papers, 1966, 87, 57.
- Forbes W. C.—Amer. Mineralogist, 1969, 54, 9—10, 1399.
- Foster P. K., Welch A. J.—Trans. Farad. Soc., 1956, 52, 12.
- Franck E. U.—J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. biol., 1969, 66, 9.
- French B. M.—Trans. Amer. Geophys. Union, 1965, 46, 1, 183.
- French B. M., Eugster H. P.—J. Geophys. Res., 1965, 70, 6, 1529.
- French B. M., Rosenberg P. E.—Sci., 1965, 147, 3663, 1283.
- French B. M.—Revs Geophys., 1966, 4, 2, 223.
- Fyfe W. S.—Amer. J. Sci., 1958, 256, 10, 729.
- Fyfe W. S.—Amer. J. Sci., 1962, 260, 6, 460.
- Gayer K. H., Woonther L.—J. Phys. Chem., 1956, 60, 11, 1569.
- Gilbert M. C.—Amer. J. Sci., 1966, 264, 9, 698.
- Good W. D.—J. Phys. Chem., 1962, 66, 2, 380.
- Gordon T. M., Greenwood H. J.—Amer. J. Sci., 1970, 268, 3, 225.
- Greenberg S. A.—J. Phys. Chem., 1957, 61, 2, 196.
- Greenwood H. J.—J. Petrology, 1963, 4, 3, 317.
- Greenwood H. J.—Trans. Amer. Geophys. Union, 1965, 46, 1, 183.
- Greig J. W. et al.—Amer. J. Sci., 1935, 30, 5, 239.
- Gronvold F., Westrum E. F.—J. Amer. Chem. Soc., 1959, 81, 8, 1780.
- Gronvold F., Westrum E. F.—Inorg. Chem., 1962, 1, 1, 36.
- Harker K. J., Tuttle O. F.—Amer. J. Sci., 1955, 253, 209.
- Hestrom B. O. A.—Arkiv kemi, 1953, 5, 457.
- Hedstrom B. O. A.—Arkiv kemi, 1953, 6, 1—2, 1.
- Helgeson H. C.—Geoch. et Cosm. Acta, 1968, 32, 8, 853.
- Helgeson H. C., Garrels R. M.—Econ. Geol., 1968, 63, 6, 622.
- Helgeson H. C.—Amer. J. Sci., 1969, 267, 7, 729.
- Helgeson H. C., Garrels R. M., Mackenzie F. T.—Geoch. et Cosm. Acta, 1969, 33, 4, 455.
- Hem J. D., Cropper W. H.—Geol., Surv. Water-Supply Paper, 1959, 1439-A.
- Henderson D., Taylor I.—J. Iron and Steel Inst., 1966, 204, 1, 39.
- Hinrichsen T.—Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1967, 9—10, 257.
- Holland H. D.—Econ. Geol., 1959, 54, 2, 184.
- Holland H. D.—Econ. Geol., 1965, 60, 6, 1101.
- Holser W. T.—J. Phys. Chem., 1954, 58, 4.
- Horn G.—Radex-Rundschau, 1969, 1, 439.
- Hostetler P. B.—J. Phys. Chem., 1963, 67, 720.
- Hostetler P. B.—Amer. J. Sci., 1963, 261, 3, 238.

- Hostettler P. B., Christ C. L.—*Geoch. et Cosm. Acta*, 1968, **32**, 5, 485.
- Humphrey I. L. et al.—*U. S. Bur. Mines Rept. Inv.*, 1952, 4870, 16.
- Hurlen T.—*Acta Chem. Scand.*, 1960, **14**, 1533.
- Ito T., Yui N.—*Sci. Rep. Toboku Univ.*, 1953, **32**, 19.
- Iwaschow P. W.—*Geologie*, 1968, **17**, 3, 298.
- Johannes W.—*Naturwis.*, 1966, **53**, 3, 80.
- Johannes W.—*Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1966, **10**, 305.
- Johannes W.—*Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1967, **11**, 321.
- Johannes W.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1967, **15**, 3, 233.
- Johannes W.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1968, **17**, 2, 155.
- Johannes W.—*Contribs Mineral. and Petrol.*, 1968, **19**, 4, 309.
- Johnston H. L., White D.—*Trans. ASME*, 1950, **72**, 6, 785.
- Juz a I., Kmonicek V., Sifner O.—*Physica*, 1965, **31**, 12, 1735.
- Kelley K. K., Anderson C. T.—*U. S. Bur. Mines. Bull.*, 1935, 384.
- Kelley K. K.—*U. S. Bur. Mines. Bull.*, 1949, 476, 241.
- Kelley K. K.—*U. S. Bur. Mines Bull.*, 1950, 477.
- Kelley K. K.—*U. S. Bur. Mines Bull.*, 1960, 584, 232.
- Kennedy G. C.—*Amer. J. Sci.*, 1950, **248**, 540.
- Kennedy G. C.—*Amer. J. Sci.*, 1954, **252**, 225.
- Kennedy G. C.—*Amer. J. Sci.*, 1956, **254**, 567.
- Kennedy J. T., Thodos G.—*J. Chem. and Engng. Data*, 1960, **5**, 3, 293.
- King E. G.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1952, **74**, 17.
- King E. G.—*J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 4, 410.
- King E. G. et al.—*U. S. Bur. Mines Rep. Invest.* 1967.
- Kissinger H. S., McMurdie H. F., Simpson B. S.—*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1956, **39**, 5, 168.
- Kitahara S. et al.—*Amer. J. Sci.*, 1966, **264**, 3, 223.
- Kitahara S., Kennedy G. C.—*Amer. J. Sci.*, 1967, **265**, 3, 211.
- Kitahara K., Katsura T.—*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1968, **41**, 5, 1146.
- Koster H., Franck E. U.—*Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1969, **73**, 7, 716.
- Krause A.—*Z. Naturforschung*, 1961, **166**, **11**, 757.
- Kubaschewski O., Catterall J. A. *Thermodynamic data of alloys*. Pergamon Press, London, New York, 1956.
- Kubaschewski O., Evans E. *Metallurgical thermochemistry*. Butter — Worth — Springer. Ltd, London, 1958.
- Kullerud G., Yoder H. S.—*Econ. Geol.*, 1959, **54**, 4.
- Kullerud G. *Carnegie inst. Washington, Year Book 1956—1966*, 352.
- Kvalnes H. M., Gaddy M. L.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1931, **53**, 2, 394.
- Lamb A., Jagues A.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1938, **60**, 967, 1215.
- Langmuir D.—*U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, 1969, 650-B.
- Larson L. W. et al.—*J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 8, 2902.
- Latimer W. M. *Oxidation potentials*. New York, 1952.
- Lengweiler H., Buser W., Feitknecht W.—*Helv. Chim. Acta*, 1961, **44**, 3, 796.

- Leussing D. L., Kolthoff I. M.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1953, 75, 10, 2476.
- Lewis N., Randall M. *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*. McGraw-Hill, New York, 1923, 417.
- Lewis D.—*AE-Repts*, 1969, 377, 55.
- Lewis L. C., Fredericks W. I.—*J. Chem. and Engng. Data*, 1968, 13, 4, 482.
- Lezuchowska I.—*Wiadomosci Chemiczne*, 1963, 17, 9, 521—535.
- Lindsley D. H., Davis B. T. G., McGregor I. D.—*Sci.*, 1964, 144, 3614, 73.
- Lindsley D. H.—*Carnegie inst. Washington, Year Book*, 1965, 148.
- Lindsley D. H., Boyd F. R.—*Trans. Amer. Geophys. Union*, 1965, 46, 1, 181.
- Lindsley D. H., Speidel D. H., Nafziger R. H.—*Amer. J. Sci.*, 1968, 266, 5, 342.
- Luce R. W.—In: *Research in Mineral Engineering*. Dept. of Mineral Engineering, Stanford Univ., Calif., I—II, 1966.
- McDonald G. J. F.—*Geology*, 1955, 63, 3, 244.
- Majumdar A., Roy R.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1956, 10, 56, 311.
- Malbrunot P., Vodar B.—*C. r. Acad. Sci.*, 1969, 268, 21, 1337.
- Medaris L. G.—*Amer. J. Sci.*, 1969, 267, 8, 945.
- Melnik Ju., Sironshstan R. I. *Physico-chemical conditions of the Metamorphism of cherty iron-rocks*. «Naukova Dumka», K., 1970.
- Metz P. W., Winkler H. G. F.—*Geoch. et Cosm. Acta*, 1963, 27, 5, 431.
- Metz P., Puhand D., Winkler H. G. F.—*Naturwis.*, 1968, 55, 5, 225.
- Meyer I. W., Yang I. C.—*Geol. Soc. Amer. Spec. Papers.*, 1962, 68, 231.
- Milburn R. M., Vosburgh W. L.—*Amer. Chem. Soc., J.*, 1955, 77, 5, 1352.
- Milburn R. M.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1957, 79, 573.
- Morey G. W., Fournier R. O., Rowe I. I.—*Geol. et Cosm. Acta*, 1962, 26, 1029.
- Muan A., Osborne E. F.—*Amer. Ceramic. Soc. J.*, 1956, 39, 4, 121.
- Muan A., Nafziger R. H., Roeder R. L.—*Nature*, 1964, 202, 4933, 688.
- Muan A.—*Amer. Mineralogy*, 1967, 52, 5—6, 797.
- Muan A.—*Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 1967, 8, 103.
- Mueller R. F.—*Amer. J. Sci.*, 1961, 259, 6, 460.
- Mulay L. N., Selwood P. W.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1955, 77, 10, 2693.
- Nafziger R. H., Roeder P. L., Muan A.—*Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, 1965, 82, 137.
- Newton R. H.—*Industr. Engng. Chem.*, 1935, 27, 302—306.
- Norton F. I.—*General Electric Research Labor. Report*, 1955, 55-RL-1248, 16.
- Noyes A. A., Brann B. P.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1912, 3, 1016.
- Oka Y., Kawagaki K., Kadoya R.—*J. Chem. Soc. Japan*, 1943, 64, 718.
- Okamoto G., Okura T., Goto K.—*Geochim. et Cosm. Acta*, 1963, 1/2.

- O' Connor J. T.—*J. Geophys. Res.*, 1968, 73, 16, 5301.
- Olsen E.—*Amer. J. Sci.*, 1963, 261, 10, 943.
- Orr R. L.—*Amer. Chem. Soc.*, J., 1953, 75, 3.
- Patrick, Thompson—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1953, 75, 1184.
- Pistorius C. W. F. T.—*Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, 1963, 11, 283.
- Platford R. P.—*Canad. J. Chem.*, 1964, 42, 1, 181.
- Posnjak E., Merwin H. E.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1922, 41, 1965.
- Pourbaix M. J. N. *Thermodynamics of Dilute Solutions*. Edward Arnold and Co., London, 1949.
- Rabbitt I. C.—*Amer. Mineralogist*, 1948, 33, 5—6, 263.
- Rabinowitch E., Stockmayer W. H.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1942, 64, 335.
- Randall M., Frandsen M.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1932, 54, 47.
- Richards D. H., Sykes K. W.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1960, 3626.
- Richardson F. D., Jeffes J. H. E.—*J. Iron. and Steel Inst.*, 1948, 160.
- Richardson F. D., Jeffes J. H. E., Withers G.—*J. Iron Steel Inst.*, 1950, 1950, 213.
- Richardson F. D., Jeffes J. H. E.—*J. Iron. Steel Inst.*, 1952, 171, 165.
- Ringwood A. E.—*Geochim et Cosm. Acta*, 1958, 13, 303.
- Ringwood A. E.—*J. Geophys. Res.*, 1962, 67, 10, 4005.
- Robertson S. L., Babb S. E. J.—*J. Phys. Chem.*, 1969, 51, 4, 1357.
- Robie R. A. *Thermodynamic properties of minerals*. U. S. Geol. Survey, 1962.
- Robie R. A., Stout J. W.—*J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 11, 2252.
- Robie R. A.—*Geolog. Surv. Proff. Paper*, 1965, 525-D, 65.
- Robie R. A., Bethke P. M., Beardsley K. M.—*Geol. Surv. Bull.*, 1967, 1248, IV, 87.
- Robie R. A., Waldbaum D. R.—*Geol. Surv. Bull.*, 1968, 1259.
- Robins R. G.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29, 2, 431.
- Roller P. S., Ervin G. J.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1950, 62, 461.
- Rosenberg P. E.—*Amer. Mineralogist*, 1963, 48, 11—12, 1396.
- Ross L. W., Haynie F. H., Hochman R. F.—*J. Chem. and Engng. Data*, 1964, 9, 3, 339.
- Rossini F. D. *Selected values of chemical thermodynamic properties*. U. S. Bur. Stand, 1952, 1.
- Roy D. M., Roy R., Osborn E. F.—*Amer. J. Sci.*, 1953, 251, 5, 337.
- Roy D. M., Roy R.—*Amer. J. Sci.*, 1957, 255, 8, 574.
- Rowlinson J. S., Watson I. D.—*Chem. Eng. Sci.*, 1969, 24, 10, 1565.
- Sahama T., Torgeson D. R.—*J. Geology*, 1949, 57, 3.
- Salmon O. N.—*J. Phys. Chem.*, 1961, 65, 3, 550.
- Scarfe C. M., Wyllie P. J.—*Trans. Amer. Geophys. Union*, 1967, 48, 1, 225.
- Scarfe C. M., Wyllie P. J.—*Nature*, 215, 5104.
- Schellman W.—*Chem. Erde.*, 1959, 20, 2, 104.
- Schenk R.—*Z. anorg. allgem. Chem.*, 1932, 206, 129.
- Schindler P. et al.—*Helv. chim. acta*, 1963, 46, 2, 444.
- Schlyter K.—*Kgl. tekn. hogskol. handl.*, 1962, 196, 38.

- Schmalz R. F.—*J. Geophys. Res.*, 1959, **64**, 5, 575.
- Schrager B.—*Chem. News.*, 1929, **138**, 354.
- Schulien S., Friedrichsen H., Hellner E.—*Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 1970, **4**, 141.
- Schurmann K.—*Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 1967, **9**—10, 270.
- Schwerdtfeger K., Muan A.—*Tzans. AIME*, 1966, **236**, 201.
- Schwertmann U., Fischer W. R.—*Z. anorg. und allgem. Chem.*, 1966, **346**, 3—4, 137.
- Seguin M.—*Naturaliste Canad.*, 1968, **95**, 6, 1195.
- Shaw H. R., Wones D. R.—*Amer. J. Sci.*, 1964, **262**, 7, 918.
- Shunzo Y.—*Econ. Geol.*, 1966, **61**, 4, 768.
- Siddall T., Vosburgh W.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1951, **73**, 4270.
- Siever R.—*J. Geology*, 1962, **70**, 127.
- Singer P. S., Stumm W.—*Amer. Water Works Assoc. J.*, 1970, **62**, 3, 198.
- Slaughter M.—*Geoch. et Cosm. Acta*, 1966, **30**, 3, 323.
- Smiltens J.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1957, **79**, 18, 4877.
- Smith F. I., Kidd D. J.—*Amer. mineralogist*, 1949, **34**, 5.
- Smith H. J.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1918, **XL**, 879.
- Taylor K., Wells L.—*Nat. Bur. Stand. U. S. A., J. Res.*, 1938, **21**, 133.
- Taylor R. W., Schmalzried H.—*J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 9, 2444.
- Teruo I., Yukiyoshi I.—*J. Iron and Steel Inst. Japan*, 1962, **7**.
- Thilo E., Funk H., Wichman E. U.—*Abh. dtsh. Acad. Wiss. Berl., Kl. Mat. allg. Naturwiss.*, 1950, **4**, 1.
- Torgeson D. K., Sahama T. G.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1948, **70**, 6.
- Toulmin P., Barton P. B. J.—*Intern. Mineral. Assoc. Papers and Proc. 3-rd Gen. Meet. Washington, D. C.*, 1963, 198.
- Tunnel L., Posnjak E.—*Econ. Geol.*, 1931, **26**.
- Vallet P., Klemm M., Raccach P.—*C. r. Acad. Sci.*, 1963, **256**, 1, 136.
- Vallet P., Caryl C., Raccach P.—*C. r. Acad. Sci.*, 1964, **258**, 16, 4028.
- Vallet P., Raccach P.—*Mem. Sci. Rev. Met.*, 1965, **LXII** (i), 1.
- Verhoogen J.—*Amer. J. Sci.*, 1962, **260**, 3, 211.
- Wagman D. D. et al.—*U. S. Department of Commerce. Nat. Bur. Stand.*, 1968, 270—4.
- Walter L. S., Wyllie P. I., Tuttle O. F.—*J. Petrology*, 1962, **3**, 1, 49.
- Walter L. S.—*Amer. J. Sci.*, 1963, **261**, 2, 151.
- Weber J. N., Roy R.—*Amer. J. Sci.*, 1965, **263**, 8, 668.
- Weeks W. F.—*Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1955, **66**, 12, 2.
- Weeks W. F.—*J. Geology*, 1956, **64**, 5, 456.
- Wefers K.—*Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 1966, **43**, 12, 703.
- Weidner J. R., Tuttle O. F.—*Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, 1965, **82**, 220.
- Westrum E. F. J., Gronvold F.—*J. Chem. Thermodyn.*, 1969, **1**, 6, 543.
- Winkler H. G. F. *Die Genese der metanorphen Gesteine*. Berlin — Heidelberg — New York, Springer, 1965.

- Wise S. S. et al.—*J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 62, 381.  
Wise S. S. et al.—*J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 4, 815.  
Whitman W. et al.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1925, **47**, 70.  
Wollast R., Mackenzie F. T., Bricker O. P.—*Amer. mineralogist*, 1968, **53**, 9–10, 1645.  
Wones D. R., Gilbert M. C.—*Amer. J. Sci.*, 1969, **A267**, 480.  
Wood R. H.—*Amer. Chem. Soc. J.*, 1958, **80**, 9, 2038.  
Yamaoka S., Fukunaga O., Saito S.—*Amer. Ceram. Soc. J.*, 1970, **53**, 4, 179.  
Yoder H. S.—*Amer. J. Sci.*, 1952, **13**, 569.  
Yoder H. S.—*Carnegie Inst. Washington, Year Book*, 1966, 269.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Принятые обозначения . . . . .	7
<b>Часть I. Термодинамические константы реперных веществ</b>	<b>11</b>
Железо Fe . . . . .	11
Магний Mg . . . . .	12
Кремний Si . . . . .	12
Графит С . . . . .	13
Сера S . . . . .	13
Кислород O <sub>2</sub> . . . . .	14
Водород H <sub>2</sub> . . . . .	14
Периклаз MgO . . . . .	14
Кремнезем SiO <sub>2</sub> . . . . .	15
Оксид углерода CO . . . . .	17
Двуокись углерода CO <sub>2</sub> . . . . .	18
Двуокись серы SO <sub>2</sub> . . . . .	18
Вода H <sub>2</sub> O . . . . .	18
Пентакарбонил железа Fe (CO) <sub>5</sub> . . . . .	19
Монооксид кремния SiO . . . . .	19
Метан CH <sub>4</sub> . . . . .	19
Трехокись серы SO <sub>3</sub> . . . . .	20
Сероводород H <sub>2</sub> S . . . . .	20
Азот N <sub>2</sub> . . . . .	20
<b>Часть II. Согласованные термодинамические константы минералов железа</b>	<b>25</b>
Сульфиды железа . . . . .	26
Вюстит FeO . . . . .	29
Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	34
Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	40
Гетит α-FeOOH . . . . .	45
Сидерит FeCO <sub>3</sub> . . . . .	50
Фаялит Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> . . . . .	57
Ферросилит FeSiO <sub>3</sub> . . . . .	68
Грюнерит Fe <sub>7</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> . . . . .	68
Миннесотаит Fe <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> . . . . .	71
<b>Часть III. Согласованные термодинамические константы минералов магния</b>	<b>74</b>
Брусит Mg (OH) <sub>2</sub> . . . . .	74
Магнезит MgCO <sub>3</sub> . . . . .	77

Форстерит $Mg_2SiO_4$ . . . . .	80
Энстатит $MgSiO_3$ . . . . .	81
Антофиллит $Mg_7Si_8O_{23}(OH)_2$ . . . . .	82
Тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_3$ . . . . .	87
Серпентин $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . . . . .	93
<b>Часть IV. Согласованные термодинамические константы ионов в водных растворах</b> . . . . .	98
Ионы железа . . . . .	98
Ионы магния . . . . .	105
Ионы кремнезема . . . . .	106
Ионы водорода, кислорода, углерода и серы . . . . .	109
<b>Часть V. Термодинамические константы осадков</b> . . . . .	112
Железисто-кремнистые осадки . . . . .	112
Гидрат окиси железа $Fe(OH)_3$ . . . . .	112
Гидрат закиси железа $Fe(OH)_2$ . . . . .	118
Гидрат закиси-окиси железа $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ . . . . .	118
Сульфиды железа $(FeS - FeS_2) \cdot nH_2O$ . . . . .	120
Водные карбонаты железа $FeCO_3 \cdot nH_2O$ . . . . .	121
Водные силикаты железа $Fe_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	121
Аморфный кремнезем $SiO_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	122
Аморфный углерод С . . . . .	123
Магнезиальные осадки . . . . .	123
Гидрат окиси магния $Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$ . . . . .	124
Водные карбонаты магния $MgCO_3 \cdot nH_2O$ . . . . .	124
Водные силикаты магния $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ и $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ . . . . .	125
<b>Часть VI. Термодинамические свойства сжатых газов</b> . . . . .	126
Азот $N_2$ . . . . .	132
Кислород $O_2$ . . . . .	133
Водород $H_2$ . . . . .	133
Двуокись углерода $CO_2$ . . . . .	133
Окись углерода CO . . . . .	135
Метан $CH_4$ . . . . .	136
Вода $H_2O$ . . . . .	136
Сероводород $H_2S$ . . . . .	137
Двуокись серы $SO_2$ . . . . .	137
<b>Приложение. Рациональные методы термодинамического анализа минеральных равновесий</b> . . . . .	156
Вычисление изобарно-изотермических потенциалов образования соединений . . . . .	157
Термодинамический анализ твердофазовых реакций . . . . .	160
Термодинамический анализ реакций дегидратации . . . . .	161
Термодинамический анализ реакций декарбонатизации . . . . .	167
Построение диаграмм устойчивости метаморфических минералов . . . . .	167
<b>Литература</b> . . . . .	181

**ЮРИЙ ПЕТРОВИЧ МЕЛЬНИК**

**Термодинамические константы  
для анализа условий образования  
железных руд**

*Справочник*

Печатается по постановлению ученого совета Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор *Л. П. Кругляк*. Оформление художника *В. Г. Самсонова*. Художественный редактор *И. В. Козий*. Технический редактор *Б. М. Кричевская*. Корректор *Р. С. Кеган*.

Сдано в набор 4.1 1972 г. Подписано к печати 28.VI 1972 г. БФ 08047. Зак. 2—5. Изд. № 82. Тираж 1500. Бумага № 1, 84×108  $\frac{1}{32}$ . Усл. печ. листов 10,29. Учетно-изд. листов 12,42. Цена 82 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.

Напечатано с матриц Киевского полиграфкомбината в Нестеровской гортипографии Львовского облуправления по печати, г. Нестеров, ул. Горького, 8, зак. 4265.

425

ЛЕНА 82 КОЛ.

НАУКОВА ДУМКА