

А. А. МАРАКУШЕВ, Н. И. БЕЗМЕН

ТЕРМОДИНАМИКА
СУЛЬФИДОВ
И ОКИСЛОВ
В СВЯЗИ
С ПРОБЛЕМАМИ
РУДООБРАЗОВАНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ

А. А. МАРАКУШЕВ, Н. И. БЕЗМЕН

550.36 : 549 + 558.2

ТЕРМОДИНАМИКА
СУЛЬФИДОВ И ОКИСЛОВ
В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМАМИ
РУДООБРАЗОВАНИЯ

1135

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1972



МАРАКУШЕВ А.А., БЕЗМЕН Н.И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М.1971 стр.229

В монографии вскрываются зависимости термодинамических свойств сульфидов и окислов от их кристаллохимических особенностей; рассчитываются величины энергий кристаллических решеток и обсуждаются их связи с термодинамической устойчивостью минералов. Вводятся строгие количественные характеристики химического сродства металлов к кислороду и сере и показатели "самородности" элементов. На этой основе рассматривается общая геохимическая систематика металлов. Дается термодинамический расчет распределения компонентов между сульфидами, окислами и силикатами и анализируется значение полученных зависимостей для термометрии процессов рудообразования. Общие вопросы генезиса сульфидно-окисного оруднения рассматриваются на основе термодинамических расчетов с учетом последних достижений термодинамики минералов и экспериментальных исследований.

Табл.36, илл.91, лит. 124 назв.

Введение

Благодаря достижениям последних лет в области термодинамики минералов и накоплению данных по их термодинамическим свойствам становится возможным рассмотрение многих вопросов генетической минералогии на новом теоретическом уровне. Особенно это относится к таким сравнительно простым по составу минералам, как сульфиды и окислы, термодинамические свойства которых исследованы значительно детальнее и полнее, чем свойства более сложных минералов. Данные по ним содержатся во многих сводках (Верятин и др., 1965; Robie, Waldbaum, 1968; Карпов и др., 1968; М.Х. и М.Л. Карапетьянц, 1968; Эллиот и др., 1969) и оригинальных работах. В то же время проблемы генезиса сульфидно-окисного оруденения являются центральными в учении о рудных месторождениях, будучи тесно связанными с практическими вопросами поисков, разведки и использования полезных ископаемых. Им посвящены фундаментальные исследования многих ученых (Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, 1953, под ред. А.Г. Бетехтина; Генезис эндогенных рудных месторождений, 1968, под ред. В.И. Смирнова; Коржинский, 1948; Бетехтин и др., 1958; Рамдор, 1962; Константинов и др., 1965; Pourbaix et al., 1963; Куллеруд, 1966; Барнс, Куллеруд, 1966; Гаррелс, Крайст, 1968; Холланд, 1968 и др.).

Вопросам минералогии, кристаллохимии и генезиса сульфидов и окислов посвящается и настоящая работа, в основе которой лежат термодинамические расчеты.

В работе были использованы в меру возможности все данные по термодинамическим свойствам сульфидов и окислов. Широко привлекались также сведения о их кристаллохимических особенностях, термической устойчивости, парагенетическим ассоциациям и условиям образования в рудных месторождениях.

Работа состоит из четырех частей. Первая часть посвящена энергии кристаллических решеток сульфидов и окислов, которая рассматривается в связи с их кристаллохимическими особенностями, физическими свойствами и термической устойчивостью. В этой части дается характеристика связей в минералах и их прочности. Во второй части выводятся ряды металлов в отношении их химического сродства к сере и кислороду, опре-

деляются стабильные ассоциации самородных металлов, сульфидов, окислов и силикатов. В третьей части работы рассчитываются диаграммы идеального распределения металлов между минералами в широком температурном интервале 298–1200° К. Идеальное распределение сравнивается с реальным распределением, наблюдаемым в рудных месторождениях и в экспериментальных системах. Четвертая часть работы посвящена минеральным фациям сульфидно-кислого оруденения, отвечающим различному режиму серы и кислорода. В ней обсуждаются общие вопросы рудообразования. В заключении намечаются некоторые направления дальнейших исследований.

ЧАСТЬ I

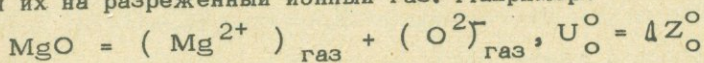
ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СУЛЬФИДОВ И ОКИСЛОВ

ЭНЕРГИЯ АТОМИЗАЦИИ

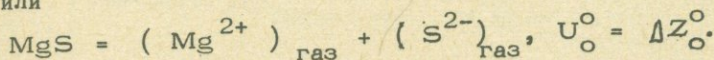
Рассмотрим понятие "энергия кристаллической решетки минерала".

Для определения ее необходимо реакцию образования минерала отнести к такому состоянию вещества, в котором бы практически отсутствовала энергия химических связей между атомами. Этот нулевой энергетический уровень отсчета энергии кристаллической решетки минерала в различных работах определяется неодинаково.

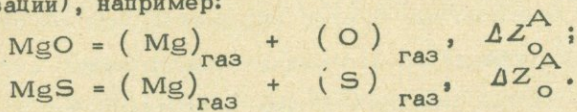
Во многих геохимических и кристаллохимических работах, начиная с работ А.Е. Ферсмана и по настоящее время (Сленко и др., 1968), энергия кристаллической решетки минералов определяется реакциями разложения их на разреженный ионный газ. Например:



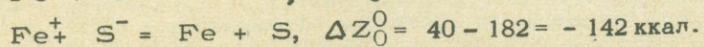
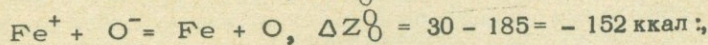
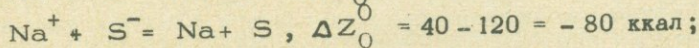
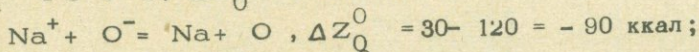
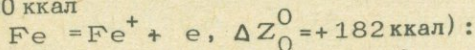
или



В работах Б.Ф. Ормонта (1957) впервые было убедительно показано большее значение в определении энергии кристаллических решеток реакций разложения соединений на одноатомный разреженный газ (реакция атомизации), например:



Целесообразность такого подхода видна из следующего. Энергия присоединения электронов с образованием отрицательного иона не компенсирует очень большой ионизационный потенциал катионов, что следует из сопоставления сродства кислорода и серы к электрону ($\text{O} + e = \text{O}^{-}, \Delta Z_{\text{O}}^{\circ} = -30$ ккал; $\text{S} + e = \text{S}^{-}, \Delta Z_{\text{O}}^{\circ} = -40$ ккал) с потенциалами ионизации металлов, например натрия и железа ($\text{Na} = \text{Na}^{+} + e, Z_{\text{O}}^{\circ} = +120$ ккал



Отрицательная свободная энергия реакций свидетельствует о смещенности их вправо, в сторону образования атомного газа, который представляет по сравнению с ионным газом устойчивое состояние, характеризующееся минимумом химической энергии. Ионный газ должен самопроизвольно превращаться в атомный газ, и химические элементы в виде одноатомного газа при давлении $P = 1$ атм и температуре 0°K являются более удовлетворительным стандартом, определяющим нулевой энергетический уровень отсчета энергии кристаллической решетки минералов. Энергия кристаллической решетки минералов отождествляется в настоящей работе со свободной энергией атомизации не только при абсолютном нуле температуры (ΔZ_0^A), но и при более высоких температурах (ΔZ_T^A).

В низкотемпературных условиях (0°K) свободная энергия атомизации равняется ее энтальпии (ΔH_0^A), например:

Пирит FeS_2 , $\Delta Z_0^A = \Delta H_0^A = 269,0$ ккал;

Бадделейт ZrO_2 , $\Delta Z_0^A = \Delta H_0^A = 524,0$ ккал;

Корунд Al_2O_3 , $\Delta Z_0^A = \Delta H_0^A = 728,1$ ккал.

Но температурные зависимости величин ΔH_T^0 и ΔZ_T^0 резко различны: $\left(\frac{\partial \Delta H^A}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial \Delta Z^A}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$, что иллюстрируется фиг. 1 и табл. 1. Они рассчитаны по функциям $(H_T^0 - H_0^0)$ и $(Z_T^0 - Z_0^0)$ для сульфидов, окислов и одноатомных газов (S и O) (Гурвич и др., 1962; Эллиот и др., 1969), исходя из соотношений:

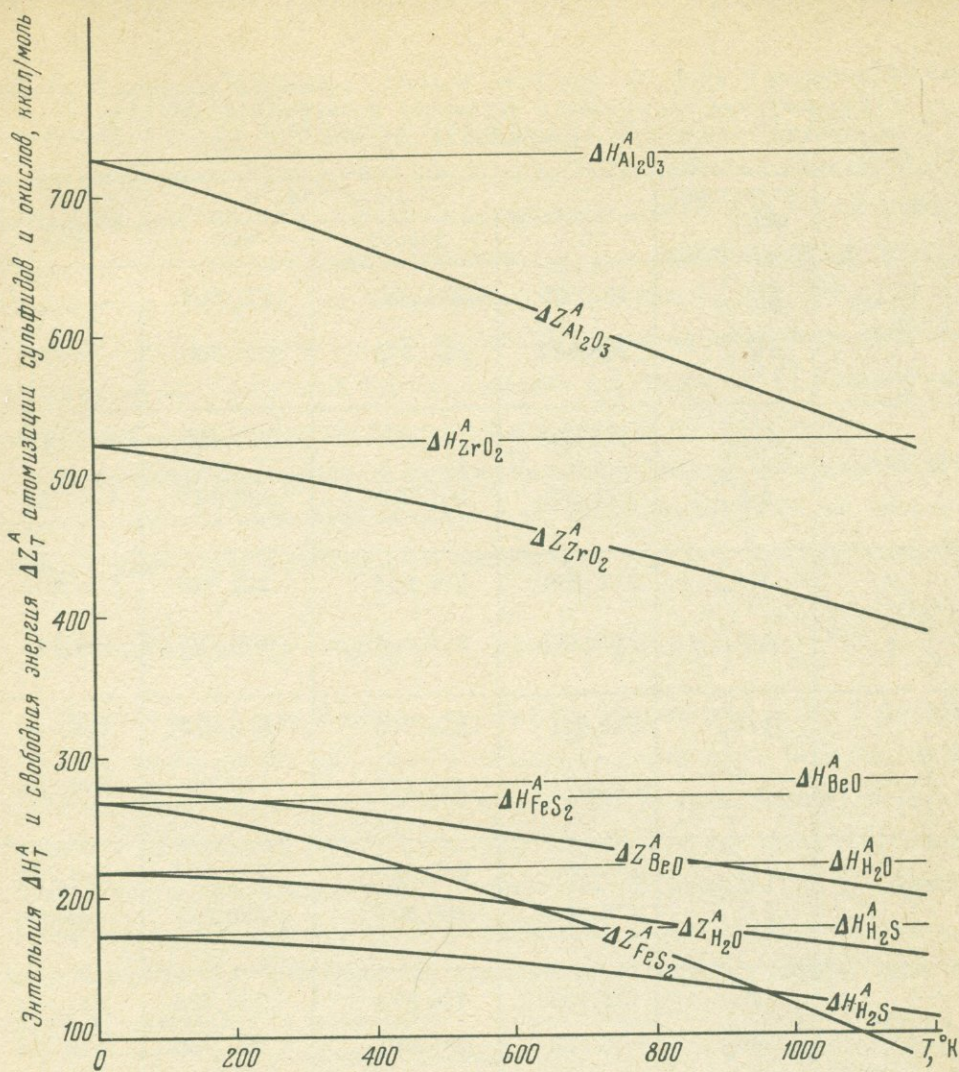
$$\Delta H_T^A = \Delta H_0^0 + \Delta(H_T^0 - H_0^0)^A; \Delta Z_T^A = \Delta Z_0^0 + \Delta(Z_T^0 - Z_0^0)^A.$$

Приведенные расчеты показывают, что свободная энергия атомизации (энергия кристаллической решетки) сульфидов и окислов (как и других минералов) с возрастанием температуры быстро снижается, что обусловлено развитием в кристаллах дефектного состояния с увеличением энтропии. Ослабление химических связей между атомами в кристаллических структурах приводит к разрушению кристаллов в точках их плавления, сублимации или полиморфных превращений. Но энтальпия реакций атомизации, в отличие от свободной энергии, изменяется очень мало. Она несколько повышается в соответствии с небольшим положительным приращением теплоемкости. Например, в температурном интервале $0-298^\circ\text{K}$ энтальпия атомизации характеризуется цифрами:

Пирит FeS_2 , $\Delta H_0^A = 269,0$ ккал, $\Delta H_{298}^A = 271$ ккал;

Корунд Al_2O_3 , $\Delta H_0^A = 728,1$ ккал, $\Delta H_{298}^A = 733,9$ ккал

Это приращение энтальпии сравнительно невелико и в общем примерно одинаково для однотипных сульфидов и окислов, так что для наших целей можно считать стандартную энтальпию атомизации (ΔH_{298}^A) пример-



Ф и г. 1. Примеры, иллюстрирующие температурную зависимость свободной энергии ΔZ_T^A и энтальпии атомизации ΔH_T^A сульфидов и окислов

но равной энтальпии и свободной энергии атомизации (энергии кристаллической решетки) при 0°K , т.е.:

$$\Delta Z_0^A = \Delta H_0^A \approx \Delta H_{298}^A.$$

В табл. 2 - 5 приведены значения энтальпии атомизации сульфидов и окислов (ΔH_{298}^A) вместе с величинами стандартной энтальпии, использованной для их расчета. Поскольку в термохимии термодинамические функции образования сульфидов и окислов (ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0) стандартизируются неодинаковыми реакциями, переход от стандартной энтальпии к энтальпии атомизации для этих минералов различен. Стандартные энтальпии образования сульфидов определяются твердофазовыми реакциями металлов с ромбической серой, и, соответственно, энтальпия атомизации отличается от этой величины на сумму величин энергии сублимации металлов и серы:

Т а б л и ц а 1

Температурная зависимость энтальпии и свободной энергии атомизации некоторых сульфидов и окислов

Формула	Функция, ккал	Температура, °К			
		0	298,15	800	1200
FeS ₂	ΔH_T^A	268,972	271,290	271,004	-
	ΔZ_T^A	268,972	238,378	162,709	-
H ₂ S	ΔH_T^A	172,368	174,338	177,463	179,127
	ΔZ_T^A	172,368	160,720	135,830	114,162
H ₂ O	ΔH_T^A	217,356	219,554	222,785	224,803
	ΔZ_T^A	217,352	205,204	179,089	156,787
ZrO ₂	ΔH_T^A	523,971	526,716	526,919	526,144
	ΔZ_T^A	523,971	494,474	439,799	396,388
BeO	ΔH_T^A	278,265	280,668	281,037	280,292
	ΔZ_T^A	278,265	260,501	226,029	198,668
Al ₂ O ₃	H_T^A	728,136	733,874	733,785	731,872
	Z_T^A	728,136	679,661	587,785	515,164

$$\begin{aligned}
 MS_{ТВ} &= M_{ТВ} + S_{ТВ}, & - \Delta H_{298}^0 \\
 + S_{ТВ} &= S_{Газ}, & \Delta H_{субл}^S \\
 + M_{ТВ} &= M_{Газ}, & \Delta H_{субл}^M
 \end{aligned}$$

$$MS_{ТВ} = S_{Газ} + M_{Газ}, \quad H_{298}^A = H_{субл}^S + H_{субл}^M - H_{298}^0$$

Образование окислов принято стандартизировать реакциями металлов с газообразным молекулярным кислородом, что определяет энтальпию их атомизации как алгебраическую сумму стандартной энтальпии, энергии сублимации металла и диссоциации кислорода:

$$\begin{aligned}
 MO_{ТВ} &= M_{ТВ} + 0,5 O_2, & - \Delta H_{298}^0 \\
 + 0,5 O_2 &= O_{Газ}, & \Delta H_{дисс}^0 \\
 + M_{ТВ} &= M_{Газ}, & \Delta H_{субл}^M
 \end{aligned}$$

$$MO_{ТВ} = O_{Газ} + M_{Газ}, \quad \Delta H_{298}^A = \Delta H_{дисс}^0 + \Delta H_{субл}^M - \Delta H_{298}^0$$

Величины энергии сублимации серы и металлов ($\Delta H_{\text{субл}}$) и диссоциации кислорода ($\Delta H_{\text{дисс}}^{\circ}$) взяты из справочника (Верятин и др., 1965).

Результаты расчета приведены в табл. 2-6, в которых помещены исходные термодинамические данные (стандартная энтальпия образования ΔH_{298}° , теплоемкость C_p° , энтропия S_{298}°), кристаллохимические (сингония, структурный тип, межатомные расстояния $^1_{M-S}$ и $^1_{M-O}$) и физические (твердость по шкале Мооса) свойства минералов, а также сведения об их химической (растворимость в г/л при 25°C) и термической устойчивости (температура и теплота плавления).

Нижеследующие разделы посвящены рассмотрению энергии кристаллических решеток минералов в связи с их кристаллохимическими особенностями, физическими свойствами, термической и химической устойчивостью.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Рассмотрим, каким образом изменяются химические связи в минералах и их конфигурации при замене кислорода серой, т.е. с переходом от окислов к сульфидам. Принято считать, исходя из принципа электроотрицательности (кислород - $X=3,50$, сера - $X=2,44$), что при этом возрастает эквалентность химических связей (снижается их полярность). В парах окисел - сульфид имеются примеры различных соотношений координационных чисел (к.ч.). В некоторых из них металлы в окислах имеют более высокую координацию по сравнению с сульфидами:

		К.ч.			К.ч.
Al_2O_3 -структурный тип	Al_2O_3	6	CdO -структурный тип	$NaCl$	6
Al_2S_2 -структурный тип	ZnS	4	CdS -структурный тип	ZnS	4

Привлекает внимание в этих примерах большая разница в величине энергии химических связей сравниваемых соединений: прочность связей в окислах намного превышает прочность связей в сульфидах ($Al_2O_3 - \Delta H_{298}^A = 733,9$ ккал, $Al_2S_3 - \Delta H_{298}^A = 380,9$, $CdO - \Delta H_{298}^A = 147,5$, $CdS - \Delta H_{298}^A = 127,7$ ккал).

Но в парах соединений с близкими величинами энергии атомизации координационное число металла в сульфиде обычно более высокое, чем в окисле:

	К.ч.	ΔH_{298}^A , ккал		К.ч.	ΔH_{298}^A , ккал
Cu_2S [Cu_2S]	3	246,6	PbO [PbO]	4	158,8
Cu_2O [Cu_2O]	2	262,1	SnS [SnS]	6	162,7
Ag_2S [Ag_2S]	2,3	208,4	SnO [PbO]	4	199,9
Ag_2O [Cu_2O]	2	202,2	La_2S_3	8	676,0
PbS [$NaCl$]	6	135,4	La_2O_3	7	806,5

Эти примеры, несомненно, свидетельствуют о том, что в соединениях металлов с серой сильнее, чем в окислах, выражена тенденция к образова-

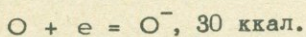
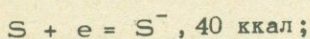
нию атомных конфигураций с относительно высоким координационным числом. Это обусловлено более крупным размером сульфидного аниона по сравнению с ионом кислорода. Принято считать, что преобразованию атомных конфигураций с понижением координационного числа способствует, при прочих равных условиях, усиление ковалентной и ослабление ионной составляющих химических связей. Но в данном случае характер химических связей в сульфидах и окислах настолько различен, что непосредственное их сопоставление в этом отношении мало оправданно. С переходом от окислов к сульфидам увеличивается доля металлической связи между атомами, что сопровождается снижением энергии кристаллической решетки (металлические связи являются относительно слабыми). Непосредственные связи металл – металл в сульфидах (структурного типа NiAs и др.) по длине несколько больше межатомных расстояний в металлах (Wyskoff, 1968):

Структурный тип [NiAs]:	Металлы:
$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{II}} = 2,88 \text{ \AA};$	$\text{Fe} - \text{Fe} = 2,52 \text{ \AA};$
$\text{Co}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{II}} = 2,62 \text{ \AA};$	$\text{Co} - \text{Co} = 2,50 \text{ \AA};$
$\text{Ni}^{\text{II}} - \text{Ni}^{\text{II}} = 2,66 \text{ \AA}.$	$\text{Ni} - \text{Ni} = 2,48 \text{ \AA}.$

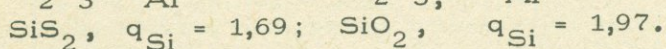
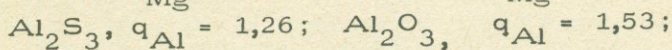
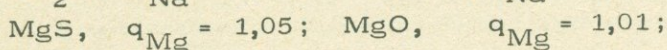
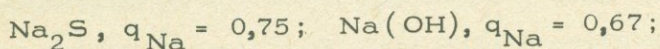
В окислах существенная доля металлической связи устанавливается только в соединениях с тяжелыми металлами, такими как PbO, PtO, характеризующимися относительно низкими величинами энергии атомизации. Сульфиды по сравнению с окислами являются более ковалентными минералами в том смысле, что в них значительно легче, чем в окислах, образуются комплексные анионы с ковалентными связями атомов типа $(S_2)^{2-}$ и возникают дисульфиды двухвалентных металлов. Типичными представителями этой группы являются сульфиды, кристаллизующиеся в структуре пирита $[FeS_2]$. Для кислородных соединений подобные структуры не характерны. Образование комплексных анионов кислорода O_2^- и O_2^{2-} устанавливается в некоторых сверхокисях (superoxides) и перекисях (peroxides) металлов с большим атомным радиусом (BaO_2 , Na_2O_2 , K_2O_2 , Cs_2O_2 , Ag_2O_2 , KO_2 и др.). Так, в сверхокисях щелочных металлов типа NaO_2 и KO_2 , кристаллизующихся в структуре $[CaC_2]$, устанавливаются жесткие короткие ($1,29 \text{ \AA}$) связи в комплексном анионе O_2^- , тогда как связи этого иона со щелочными металлами существенно ионные. Этот комплексный анион отличается от аниона O_2^{2-} (типичного для перекисей K_2O_2 , Na_2O_2 , CaO_2 , CdO_2 и др.), в котором связи между атомами кислорода имеют значительно большую длину — $1,49 \text{ \AA}$ (Wyskoff, 1968). Образование дуплетных ионов кислорода O_2^- и O_2^{2-} происходит в условиях крайне высокого окислительного потенциала, нереального

для природного минералообразования, тогда как дуплетный ион серы S_2^{2-} образуется легко, будучи свойствен широко распространенным сульфидам структурного типа $[FeS_2]$. В этом заключается одно из принципиальных различий кристаллохимии сульфидов и окислов. Сравним, например, вюстит FeO_x и пирротин FeS_x , в которых x – переменная величина (обычно $x > 1$). Но в вюстите пониженное против стехиометрического соотношения содержание железа объясняется вхождением в минерал некоторой части трехвалентного железа, тогда как в пирротине трехвалентное железо не устанавливается и отклонение от стехиометрии связано с частичным образованием комплексного иона серы S_2^{2-} .

Вопрос, в каком отношении в части ионности-ковалентности находятся связи кислорода и серы с металлами, остается во многом неясным. Привлекает внимание то обстоятельство, что сера обладает более высоким сродством к электрону по сравнению с кислородом (Сиенко и др., 1968):



Но эти данные относятся к газовым молекулам, и приложимость их к кристаллическим веществам остается не выясненной. В дальнейшем этот вопрос должен однозначно разрешиться с повышением точности рентгено-спектральных измерений эффективных зарядов металлов (q) в сульфидах и окислах. Имеющиеся в настоящее время данные противоречивы (Баринский, Нефедов, 1966):



Известной кристаллической закономерностью является ослабление связей металла в соединениях с атомами увеличивающегося размера. Она прослеживается при анионном замещении в различных группах соединений: окислы – сульфиды – селениды – теллуриды; фториды – хлориды – бромиды – иодиды и др.

Во взаимоотношениях сульфидов и окислов эта тенденция не является универсальной, осложняясь снижением прочности связей в соединениях с увеличением размера катионов, которое в окислах более значительно, чем в сульфидах, и этим эффектом перекрывается влияние на энергию связей размера анионов. Эти две тенденции отчетливо проявляются при следующем сопоставлении сульфидов и окислов металлов первой группы периодической системы:

	ΔH_{298}^A , ккал		ΔH_{298}^A , ккал		ΔH_{298}^A , ккал
Li_2S	248,7	Li_2O	278,7	Cu_2S	246,6
Na_2S	201,5	Na_2O	202,8	Ag_2S	208,4
K_2S	196,8	K_2O	189,5	Cu_2O	262,2
Rb_2S	186,4	Rb_2O	176,5	Ag_2O	202,2

В перечисленных рядах сверху вниз во возрастает размер катионов и снижается прочность химических связей, но в окислах это снижение более значительно, чем в сульфидах. В результате в соединениях с "мелкими" катионами - литием и медью - наблюдаются обычные соотношения (химические связи в окислах прочнее, чем в сульфидах), в сульфиде и окисле натрия энергия связей почти одинакова, а в соединениях калия, рубидия, цезия и серебра с серой образуются более прочные связи по сравнению со связями с кислородом. В соединениях металлов других групп периодической системы эта тенденция проявляется в сближении с увеличением размера катионов сульфидов и окислов по прочности химических связей; практически одинаковой энергией кристаллических решеток характеризуются сульфиды и окислы платины и некоторых других металлов:

	ΔH_{298}^A , ккал		ΔH_{298}^A , ккал		ΔH_{298}^A , ккал
PtS	218,06	PtS_2	286,26	RuS_2	314,46
PtO	211,76	PtO_2	286,32	RuO_2	315,62

Рассмотрим изменение энергии атомизации сульфидов и окислов в зависимости от их катионного состава. Выделяются две противоположные тенденции.

1. Прочность химических связей снижается с увеличением размера катиона (возрастанием межатомного расстояния $\text{M}-\text{O}$ и $\text{M}-\text{S}$).

2. Прочность связей возрастает с увеличением размера катионов (наблюдается прямая корреляция прочности связей и величины межатомного расстояния). Эта тенденция прослеживается в рядах соединений: $\text{FeS}_2 - \text{OsS}_2$, $\text{NiS}_2 - \text{PtS}_2$, $\text{CrO}_2 - \text{MoO}_2 - \text{WO}_2$; $\text{V}_2\text{O}_4 - \text{Nb}_2\text{O}_4$; $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$; $\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$; $\text{MgS} - \text{CaS}$; $\text{MgO} - \text{CaO}$ и др.

Детальные кристаллохимические исследования последних лет показывают, что в минералах наряду с правильными координационными структурами кристаллических решеток нередко искаженные структуры (деформированные тетраэдры, октаэдры, семивершинники и т.д.), характеризующиеся неоднородными химическими связями металлов с кислородом и серой, что проявляется в неодинаковых длинах связей. Рассмотрим это на примере минералов состава ZrO_2 (Брегг, Кларингбулл, 1967). В редкой кубической форме ZrO_2 устанавливается флюоритовый тип структуры с однородными связями $\text{Zr}-\text{O} = 2,20 \text{ \AA}$. Тетрагональная форма ZrO_2 , устойчи-

вая выше 1000°C , также имеет флюоритовую структуру, но уже искаженную. В наиболее распространенной моноклинной сингонии (бадделеите) атомы циркония находятся в окружении семи атомов кислорода, в то время как флюоритоподобные структуры отличаются группами из восьми атомов кислорода. При этом каждый атом кислорода одного сорта (O_1) связан с тремя атомами циркония, а каждый атом O_{11} находится в тетраэдрическом окружении атомов металла (как в структурах флюоритового типа). Расстояния между атомами $\text{Zr}-\text{O}$ имеют следующие значения: в треугольнике 2,04; 2,10 и 2,15 Å, в тетраэдре 2,16; 2,18; 2,261 и 2,260 Å. Вследствие этого структура бадделеита расчленена на ряд слоев. Цирконий оказывается слишком малым по размеру, а ионные составляющие его связей с кислородом недостаточно прочными для образования правильной ионной структуры флюоритового типа (как в HfO_2 , UO_2 , ThO_2), чем и определено искажение структуры (неоднородность) в результате образования более ковалентных группировок атомов (с короткими расстояниями $\text{Zr}-\text{O} = 2,04 - 2,15$ Å) и снижение координационного числа металла $8 \rightarrow 7$. Эти искажения кристаллических структур минералов обусловлены ослаблением одних химических связей и усилением — других, т.е. развитием дефектного состояния, влияющего на многие физические свойства минералов. Например, твердость минералов в общем увеличивается с усилением химических связей в минералах, но искажения кристаллической решетки осложняют эту зависимость: так, в ряду рутил — бадделеит повышение энергии кристаллической решетки коррелируется не с повышением, а с понижением твердости вследствие сильной деформации кристаллической решетки бадделеита:

Рутил TiO_2 , $\Delta H^A = 457$ ккал, твердость 7,00;

Бадделеит ZrO_2 , $\Delta H^A = 527$ ккал, твердость 6,75.

Степень искажения координационных структур кристаллических решеток минералов находится в определенной зависимости от их энергии.

Начнем с минералов типа MC_2 и MS_2 .

В ряду минералов платтнерит — кварц ($\text{PbO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$) уменьшение межатомных расстояний сопровождается значительным усилением химических связей. При этом наблюдается нарастание искажения октаэдрической ячейки: $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ (стишовит), которое прослеживается по увеличению разности межатомных расстояний: PbO_2 , $\Delta l = 0,01$ Å; SnO_2 , $\Delta l = 0,03$ Å; GeO_2 , $\Delta l = 0,08$ Å; SiO_2 , $\Delta l = 0,17$ Å, и затем происходит переход от октаэдрической к тетраэдрической координации металла: SiO_2 (стишовит) \rightarrow SiO_2 (кварц). В этом ряду имеет место ковалентное усиление химических связей (увеличение энергии ковалентной составляющей), что приводит к искажению

октаэдрической структуры, свойственной относительно ионным кристаллам, и затем возникновению тетраэдрического окружения металлов, типичного для более ковалентных соединений. В подтверждение такого представления можно привести величины электроотрицательности четырехвалентных металлов, которые повышаются в такой последовательности: Pb - 1,55; Sn - 1,72; Si - 1,74 (Дей, Селбин, 1969). По условным величинам электроотрицательности элементов Паулинга, вычисленным более приблизительно, это различие элементов не улавливается, все они имеют электроотрицательность, близкую к $X = 1,8$ (Сиенко и др., 1968). Целесообразно привести также величины потенциалов ионизации рассматриваемых металлов (Веденеев и др., 1962): Pb - 7,415, Sn - 7,342, Ge - 7,88, Si - 8,149 эв, значительно возрастающие с переходом от свинца и олова к германию и кремнию. Но в этом ряду олово имеет потенциал ионизации ниже потенциала свинца, благодаря чему касситерит как бы выпадает из рассматриваемого ряда ковалентного усиления химических связей $PbO_2 \rightarrow GeO_2 \rightarrow SiO_2$. Сравнительно крупный катион - свинец - со слабыми связями с кислородом входит в октаэдрическую координационную структуру рассматриваемых соединений без особых искажений, но олово и особенно германий по размеру слишком малы, а ковалентная составляющая их связей слишком сильна для октаэдрического кислородного окружения, и они входят в структуру с искажениями октаэдра: связи их дифференцируются на относительно короткие (более ковалентные) и сравнительно длинные. Еще более мелкие атомы кремния в стандартных условиях в октаэдрической координации не встречаются (образуются кремнекислородные тетраэдры с сильными, жесткими, наполовину ковалентными связями).

Противоположная тенденция прослеживается в ряду $TiO_2 - ZrO_2 - HfO_2$, в котором повышение энергии кристаллической решетки происходит не с уменьшением, а с увеличением длины химических связей с кислородом. Прочность связей здесь растет с увеличением степени их ионности, о чем можно судить, например, по разности электроотрицательности X соединяющихся атомов: TiO_2 ($\Delta X = 2,18$), ZrO_2 ($\Delta X = 2,28$), HfO_2 ($\Delta X = 2,27$). Эта и подобные группы соединений можно назвать рядами ионного (электростатического) усиления химических связей. Искажение структуры здесь усиливается не с уменьшением, а с увеличением размера катионов: с переходом от рутила (октаэдрическая структура) к бадделиту (сильно искаженная структура, переходная по типу от TiO_2 к CaF_2 с семерной координацией циркония). Дальнейшее укрупнение катиона и усиление ионной составляющей химических связей приводит к формированию устойчивой структуры типа флюорита с восьмерной координа-

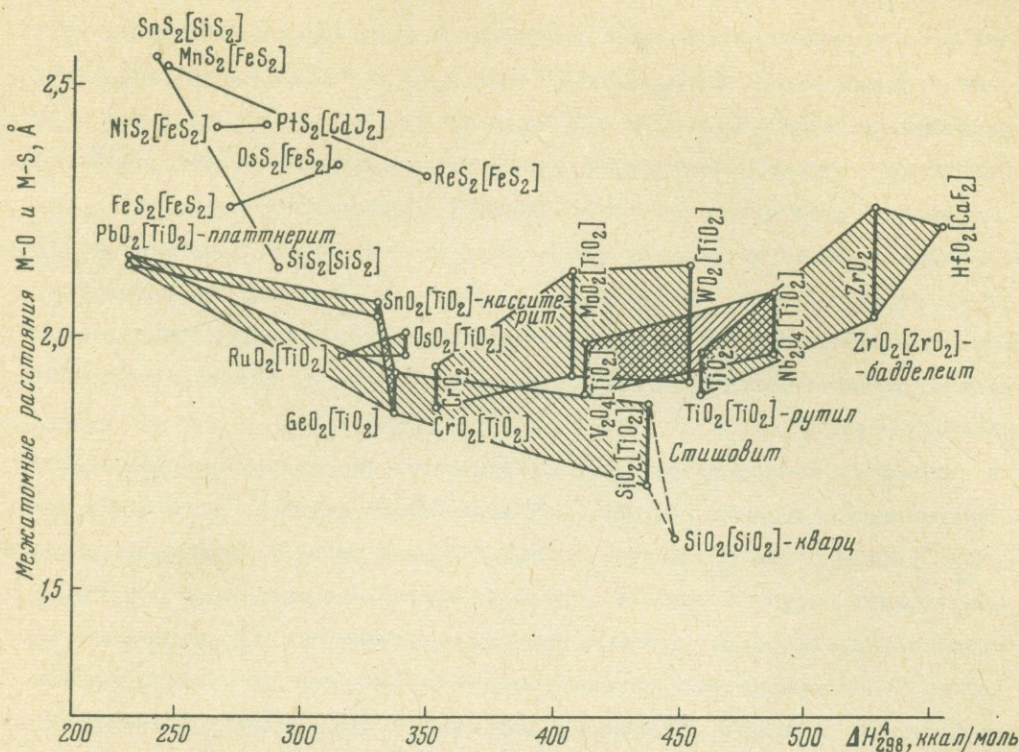
цией металла ($ZrO_2 \rightarrow HfO_2$). Таким образом, усиление химических связей в этом ряду приводит не к уменьшению координационного числа металлов, как в ряду PbO_2 (к.ч.=6) \rightarrow SiO_2 (к.ч.=4), а, наоборот, к его увеличению: TiO_2 (к.ч.=6) \rightarrow ZrO_2 (к.ч.=7) \rightarrow HfO_2 (к.ч.=8). При этом возникают структуры кристаллической решетки, в большей мере свойственные ионным кристаллам (с более высокой координацией металлов).

Аналогичные по существу тенденции прослеживаются в рядах: $V_2O_4 - Nb_2O_4$; $CrO_2 - MoO_2 - WO_2$; $RuO_2 - OsO_2$. Хотя все эти соединения кристаллизуются в структурном типе рутила, искажение их структуры возрастает с увеличением размера катионов и повышения энергии кристаллической решетки.

Сульфиды на диаграмме (фиг.2) занимают обособленное поле, отличаюсь от окислов значительно большей длиной межатомных расстояний (см. IrO_2 и OsS_2 , SnO_2 и TiS_2 и т.д.). Кроме того, в отличие от окислов в сульфидах рассматриваемой группы не проявлены искажения структур кристаллических решеток. Правильное октаэдрическое (или тетраэдрическое в SiS_2) окружение металлов серой наблюдается во всех сульфидах, приведенных в табл.2. Усиление в них химических связей коррелируется с небольшим уменьшением ($MnS_2 - ReS_2$) или увеличением ($FeS_2 - OsS_2$) межатомных расстояний, и только в ряду $SnS_2 - SiS_2$ умеренное возрастание энергии химических связей сопровождается очень большим сокращением межатомного расстояния: SnS_2 ($r = 2,56 \text{ \AA}$) \rightarrow SiS_2 ($r = 2,14 \text{ \AA}$) и изменением координационного числа металла $6 \rightarrow 4$.

Дисульфиды (MS_2) условно рассмотрены здесь как соединения четырехвалентных металлов (по формальной аналогии с окислами MO_2). Но большинство их представляют собой соединения двухвалентных металлов с комплексным ионом (S_2)²⁻. Типичны, например, кубические сульфиды, кристаллизующиеся в структурном типе пирита [FeS_2]: $ReS_2 - OsS_2 - RuS_2 - FeS_2 - NiS_2 - CoS_2 - MnS_2$. По рентгеновским данным (Брегг, Кларингбулл, 1967), эта структура сопоставляется со структурой $NaCl$, если заменить натрий железом, а хлор комплексной группой S_2 . Расстояние между атомами серы составляет $2,10 \text{ \AA}$ (в пирите), что значительно меньше удвоенного радиуса иона серы, равного $3,5 \text{ \AA}$, так как атомы серы соединены существенно ковалентной связью. Каждый атом металла связывает два атома серы, аналогично тому, как в окислах четырехвалентных металлов на один атом металла приходится два атома кислорода.

Окислы и сульфиды трехвалентных металлов, данные по которым приведены в табл.3, исключительно разнообразны по составу и структурным



Ф и г.2. График корреляции энергии атомизации ΔH_{298}^A и межатомных (меж-ядерных) расстояний сульфидов и окислов типа MS_2 и MO_2 . Заштрихованные площади характеризуют степень искажения кристаллических структур минералов, которое проявляется в неодинаковых данных связей металлов с кислородом и серой (например, в ZrO_2 , $Zr - O = 2,04$ и $2,26 \text{ \AA}$). Кристаллохимические данные здесь и в дальнейшем по Хансен, Андерко 1962; Pearson, 1964; Slater, 1965; Поваренных, 1966

особенностям. Здесь также намечаются ряды, в которых повышение энергии решеток сопровождается следующими кристаллохимическими преобразованиями:

1) уменьшением межатомных расстояний, усилением ковалентных составляющих связей и появлением структур с более низкой координацией атомов:

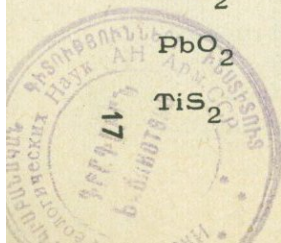
	К.ч.	M - O, Å	ΔH_{298}^A , ккал
In_2O_3 [куб., Mn_2O_3]	6	2,15	513
Ga_2O_3 [триг., Al_2O_3]	6	1,89 - 2,05	554
Al_2O_3 [триг., Al_2O_3]	6	1,84 - 1,98	734
B_2O_3 [куб., ZnS]	4	1,4	746

1135

Т а б л и ц а 2

Стандартная энтальпия атомизации сульфидов и окислов четырехвалентных металлов, их термодинамические, кристаллохимические и физические свойства

Формула	ΔH_{298}^A , ккал/моль	$-\Delta H_{298}^O$, ккал/моль	S_{298}^O , ккал/моль · град	$C_{P_{298}}^O$, ккал/моль · град	$T_{пл}^O$, К	ΔH_m , ккал/моль	Структурный тип, сингония	К. ч.	$I_{Me-O},$ $I_{Me \in S},$ А	Твердость по Моосу	Растворимость при 25°С, г/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
MgO ₂	303,316	148,900	20,5	12,82	361	-	-	-	-	-	-
CaO ₂	317,816	156,500	10,3	-	-	-	CaC ₂ (тетр.)	-	-	-	-
SrO ₂	311,816	153,600	14,8	-	488	-	CaC ₂ (тетр.)	-	-	-	-
BaO ₂	318,816	153,000	18,5	14,20	723	5,700	CaC ₂ (тетр.)	-	-	-	-
LaS ₂	375,060	145,000	18,8	-	-	-	-	-	-	-	-
SiS ₂	291,400	49,000	19,2	14,99	1363	-	SiS ₂ (ромб.)	4	2,14	-	-
SiO ₂	448,766	217,650	9,88	10,62	1883	2,040	SiO ₂ (триг.)	4	1,597	7,0-7,5 (7,25)	-
GeO ₂	337,716	128,600	12,5	10,61	1389	10,500	TiO ₂ (тетр.)	6	1,85-1,93 (1,89)	-	4,32
SnS ₂	242,460	40,000	20,9	16,76	-	-	SiS ₂ (ромб.)	4	2,56	1,5-2,0 (1,75)	2,18 · 10 ⁻⁴
SnO ₂	329,936	138,820	12,5	12,57	1903	11,390	TiO ₂ (тетр.)	6	2,04-2,07 (2,055)	7,0-7,5 (7,25)	-
PbO ₂	232,056	66,100	18,3	15,03	-	-	TiO ₂ (тетр.)	6	2,15-2,16 (2,155)	5,75-6,26 (6,00)	-
TiS ₂	329,060	80,000	18,73	16,23	-	-	CdI ₂ (триг.)	6	2,42	-	-



Продолжение табл. 2

Формула	ΔH_{298}^A ккал/моль	$-\Delta H_{298}^O$ ккал/моль	S_{298}^O ккал/моль град	$C_{P,298}^O$ ккал/моль град	T_m^O, K	$\Delta H_m'$ ккал/моль	Структурный тип, синго- ния	$\begin{matrix} I \\ Me-O, \\ Me-S \\ \text{\AA} \end{matrix}$	Твердость по Моосу	Растворимость при 25°C, г/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9 10	11	12
TiO ₂	457,476	225,760	12,04	13,22	2103	16,000	TiO ₂ (тетр.)	6 1,89-1,97 (1,94)	6,75-7,25 (7,00)	-
ZrO ₂	526,716	262,300	12,04	13,40	2950	20,800	ZrO ₂ (монокл.)	7 2,04-2,26 (2,150)	6,75	-
HfO ₂	533,166	266,050	14,18	18,03	3063	17,000	CaF ₂ (куб.)	8 2,22	-	-
1/2Sb ₂ O ₄	288,916	107,000	15,2	13,71	-	-	Sb ₂ O ₄ (куб.)	6; 2 2,10-2,22 (2,155)	5,5	-
1/2As ₂ O ₄	276,266	87,750	13,00	11,30	1200	9,000	-	-	-	-
1/2V ₂ O ₄	412,616	171,000	12,32	13,98	1818	13,600	TiO ₂ (тетр.)	6 1,89-1,99 (1,94)	6,5-7,0 (6,75)	-
1/2Nb ₂ O ₄	487,016	190,400	12,70	14,43	2275	16,000	TiO ₂ (тетр.)	6 1,97-2,09 (2,03)	-	-
CrO ₂	353,516	139,400	11,5	13,61	700	-	TiO ₂ (тетр.)	6 1,86-1,94 (1,90)	-	-
MoS ₂	379,300	91,340	16,9	15,22	2375	-	MoS ₂ (гекс.)	6 2,35	1,0-1,5 (1,25)	-
MoO ₂	407,616	131,000	14,5	13,71	2200	16,000	TiO ₂ (тетр.)	6 1,92-2,13 (2,025)	-	-
WS ₂	378,820	48,360	20,0	-	-	-	MoS ₂ (гекс.)	6 2,48	1,0-1,5 (1,25)	-
WO ₂	454,116	135,000	15,00	14,35	1843	11,500	TiO ₂ (тетр.)	6 1,91-2,14 (2,025)	-	-
MnS ₂	246,660	49,500	-	16,0	-	-	FeS ₂ (куб.)	6 2,54	4,0	-
MnO ₂	310,266	124,450	12,68	12,91	1120	-	TiO ₂ (тетр.)	6 1,88-1,95 (1,915)	7,0-7,5 (7,25)	-

TcO ₂	377,836	103,720	13,5	13,07	2400	18,000	-	-	-	-	-
ReS ₂	349,310	33,200	20,00	14,80	-	-	1 FeS ₂ (куб) ²	6	2,32	-	-
ReO ₂	408,166	103,400	15,00	13,72	1475	12,000	-	-	-	-	-
FeS ₂	271,290	41,000	12,65	14,84	-	-	FeS ₂ (куб.)	6	2,26	6,75	4,9 · 10 ⁻³
RuS ₂	314,460	40,000	17,5	-	-	-	FeS ₂ (куб)	6	-	7,25	-
RuO ₂	315,616	52,500	12,5	13,19	1400	-	TiO ₂ (тетр.)	6	1,98	-	-
OsS ₂	314,460	24,000	20,1	-	-	-	FeS ₂ (куб.)	6	2,34	-	-
OsO ₂	341,116	62,000	14,5	13,26	923	-	TiO ₂ (тетр.)	6	1,98 - 2,01 (1,995)	-	-
CoS ₂	265,560	33,500	-	-	-	-	FeS ₂ (куб.)	6	2,31	(6,25)	-
IrS ₂	320,360	30,000	25,2	-	-	-	-	-	-	-	-
IrO ₂	313,016	44,000	15,9	13,70	1373	-	TiO ₂ (тетр.)	6	1,97 - 1,98 (1,975)	-	-
NiS ₂	265,720	34,000	-	18,04	-	-	FeS ₂ (куб.)	6	2,39	(6,0)	-
PtS ₂	286,260	20,600	20,2	15,99	-	-	CdI ₂ (триг.)	6	2,40	-	-
PtO ₂	286,316	32,000	16,5	13,96	723	4,600	CaF ₂ (куб.)	8	-	-	-
SiO ₂	436,976	205,860	6,64	-	-	-	TiO ₂ (тетр.)	6	1,71 - 1,87 (1,79)	-	-

2) увеличением межатомных расстояний, усилением ионных составляющих связей и образованием структур с более низкой координацией атомов:

		К.ч.	M-O, Å	ΔH^A , ккал
Sc ₂ O ₃	[куб., Tl ₂ O ₃]	6	2,1	751
Y ₂ O ₃	[куб., Tl ₂ O ₃]	6	2,25	803
La ₂ O ₃	[триг., La ₂ O ₃]	7	2,44-2,68	807

3) уменьшением длины одних связей и увеличением других:

		К.ч.	M-O, Å	ΔH^A , ккал
Bi ₂ S ₃	[ромб., Sb ₂ S ₃]	4(+3)	2,57-3,33	324
Sb ₂ S ₃	[ромб., Sb ₂ S ₃]	3(+4)	2,38-3,65	363
As ₂ S ₃	[гекс., ZnS]	3	2,15-2,34	364
Bi ₂ O ₃	[монокл., Bi ₂ O ₃]	6	2,39-2,54	411
Sb ₂ O ₃	[куб., Sb ₂ O ₃]	6	2,00-2,90	473
As ₂ O ₃	[монокл., As ₂ O ₃]	3	1,80-3,00	475

Рассмотрим подробнее намеченные ряды минералов. Их кристаллохимические различия отчетливо выражены на графике (фиг. 3).

Ковалентное усиление химических связей в ряду минералов In₂O₃ → Ga₂O₃ → Al₂O₃ → B₂O₃ сопровождается нарастанием степени искаженности октаэдрической структуры кристаллических решеток: координационная структура, совершенно правильная в In₂O₃, резко искажается с переходом к Ga₂O₃ и Al₂O₃, а дальнейшее уменьшение размера катиона приводит к образованию новой жесткой тетраэдрической координации B₂O₃. Эта последовательность коррелируется с порядком изменения потенциалов ионизации металлов: In^{III} -27,9 эв, Ga^{III} -30,6, Al^{III} -28,44, B^{III} -37,92 эв. Интересно то обстоятельство, что потенциал ионизации алюминия ниже потенциала галлия. Можно полагать поэтому, что в корунде химические связи являются более ионными по сравнению с Ga₂O₃. Соответственно и искажение октаэдрической кристаллической структуры в Al₂O₃ выражено слабее, чем в Ga₂O₃. Корунд как бы выпадает из ряда закономерного изменения кристаллической структуры и ковалентного усиления химических связей в ряду соединений In₂O₃ → Ga₂O₃ → B₂O₃. По-видимому, при переходе Ga₂O₃ → Al₂O₃ очень большое увеличение энергии атомизации обусловлено усилением как ковалентной, так и ионной составляющих химических связей, так что природа связей, их длина и искажение кристаллической структуры минералов меняются сравнительно мало.

Целесообразно подчеркнуть аналогию этого ряда соединений (Tl₂O₃ - In₂O₃ - Ga₂O₃ - Al₂O₃ - B₂O₃) с рядом окислов металлов 1У-Б подгруппы периодической системы, который рассматривался выше (PbO₂ - SnO₂ - GeO₂ - SiO₂). Оба они представлены соединениями эле-

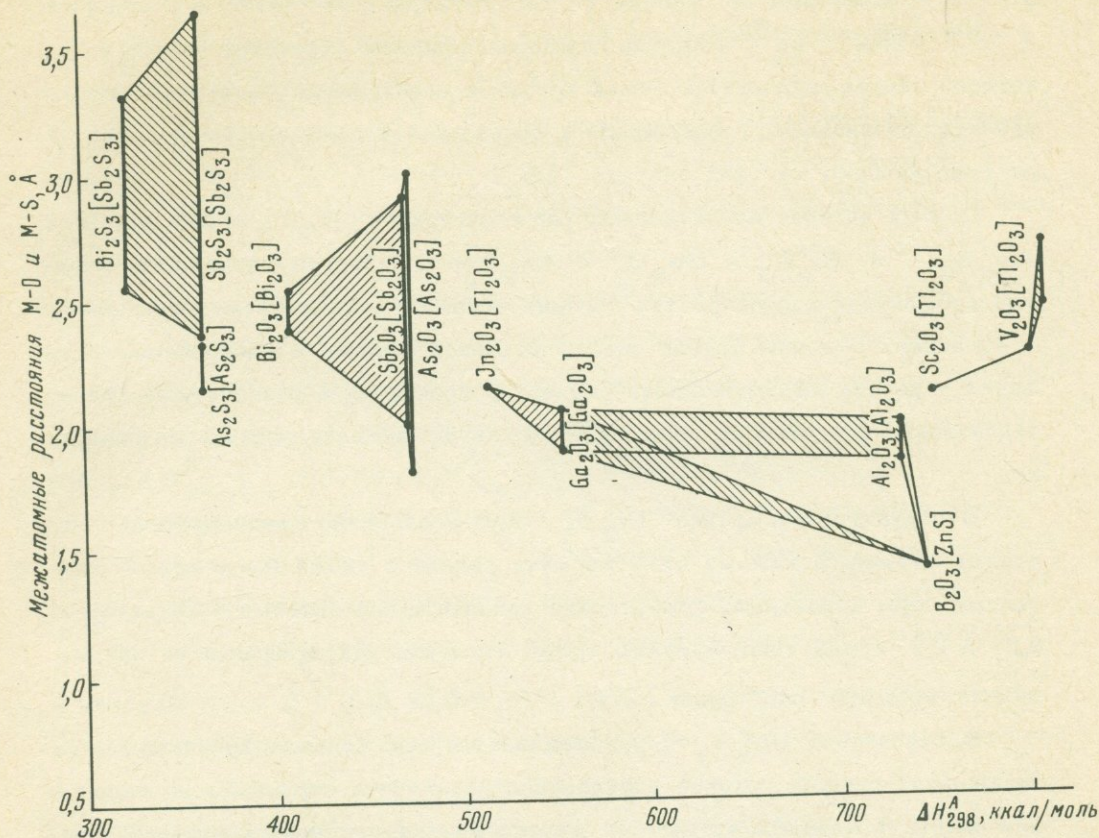
Т а б л и ц а 3

Стандартная энтальпия атомизации сульфидов и окислов трехвалентных металлов, их термодинамические, кристаллохимические и физические свойства

Формула	ΔH_{298}^A , ккал/моль	$-\Delta H_{298}^O$, ккал/моль	S_{298}^O , ккал/моль · град	C_{p298}^O , ккал/моль · град	$T_{пл}, ^\circ K$	ΔH_m , ккал/моль	Структурный тип, сингония	К. ч.	$\begin{matrix} M-O \\ \\ M-S \\ \\ A \end{matrix}$	Твердость по Моосу	Растворимость при 25°С, г/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Au_2O_3	354,814	0,800	30,00	24,93	-	-	-	-	-	-	-
B_2S_3	515,090	57,000	43,7	-	583	-	-	-	-	-	-
B_2O_3	746,714	303,640	12,87	15,05	723	5,270	ZnS (куб.)	4	1,4	-	11,0
Al_2S_3	380,890	300,000	23,00	-	1373	-	ZnS (гекс.)	4	-	-	-
Al_2O_3	733,874	400,400	12,18	18,88	2345	26,00	Al_2O_3 (триг.)	6	1,84-1,98 (1,91)	9,0	-
Ga_2S_3	450,090	136,800	(23,5)	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga_2O_3	554,274	258,000	20,23	22,0	2013	22,00	Al_2O_3 (триг.)	6	1,89-2,05 (1,97)	-	-
In_2S_3	410,690	101,600	29,9	-	1373	-	Al_2O_3 (Куб.)	6	-	-	-
In_2O_3	513,344	221,270	30,1	22,40	2000	20,000	Mn_2O_3 (куб.)	6	2,15	-	-
Sc_2O_3	751,274	411,000	18,4	21,2	2500	23,000	Tl_2O_3 (куб.)	6	2,1	-	-
Y_2O_3	802,674	420,000	29,5	24,5	25,00	25,000	Tl_2O_3 (куб.)	6	2,25	-	$1,83 \cdot 10^{-3}$
La_2S_3	676,000	282,000	31,5	-	2400	-	Th_3P_4 (куб.)	8	-	-	-

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
La_2O_3	806,474	428,600	36,5	26,00	2590	18,000	La_2O_3 (триг.)	7	2,44-2,64 (2,51)	-	$4,29 \cdot 10^{-3}$
Ti_2O_3	767,274	363,400	18,83	23,26	2400	24,000	Al_2O_3 (триг.)	6	1,93-2,08 (1,985)	-	-
As_2S_3	364,490	30,000	39,1	27,8	580	-	As_2S_3 (монокл.)	3	2,15-2,34 (2,24)	1,5-2,00 (1,75)	$5,18 \cdot 10^{-4}$
As_2O_3	474,494	157,020	25,6	22,86	730	7,150	As_2O_3 (монокл.)	3	1,80-3,00 (2,40)	1,5-2,% (1,75)	20,47
Sb_2S_3	363,090	41,800	43,5	28,14	819	-	Sb_2S_3 (ромб.)	3 (+4)	2,38-3,65 (3,01)	2,75-3,5 (3,125)	$1,72 \cdot 10^{-3}$
Sb_2O_3	473,624	169,350	29,4	24,2	928	14,740	Sb_2O_3 (ромб.)	6	2,00-2,90 (2,45)	2,5-3,00 (2,75)	-
Bi_2S_3	324,590	33,900	47,9	30,72	1023	8,900	Sb_2S_3 (ромб.)	4 (+3)	2,57-3,33 (3,45)	3,0-3,75 (3,375)	$1,82 \cdot 10^{-4}$
Bi_2O_3	410,834	137,160	36,2	27,1	1098	6,800	Bi_2O_3 (монокл.)	6	2,39-2,54 (2,465)	5	-
V_2O_3	719,674	296,000	23,53	(24,67)	2240	24,000	Al_2O_3 (триг.)	6	1,95-2,11 (2,03)	(8,5)	-
Cr_2O_3	641,324	272,650	19,4	25,00	2603	25,000	Al_2O_3 (триг.)	6	1,93-2,08 (2,005)	(8,5)	-
Mo_2S_3	579,630	98,940	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn_2O_3	540,774	228,700	26,40	25,74	1620	-	Mn_2O_3 (куб.)	6	2,00-2,35 (2,175)	7	-
Fe_2O_3	575,634	197,300	20,89	24,80	1895	-	Al_2O_3 (триг.)	6	1,95-2,10 (2,025)	6,75	-
Rh_2O_3	511,974	68,300	23,00	-	1388	-	Al_2O_3 (триг.)	6	1,96-2,13 (2,045)	-	-
Ir_2S_3	557,490	42,000	34,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Ir_2O_3	566,474	68,000	26,5	-	1450	10,000	-	-	-	-	-



Ф и г.З. Энергии атомизации ΔH_{298}^A и длины химических связей сульфидов и оксидов трехвалентных металлов

ментов с высшими степенями окисления (для III и IV групп), и сила ковалентной связи в них в общем нарастает с уменьшением порядкового номера. Наиболее крупные катионы этих рядов – свинец и таллий – в своей высшей валентности образуют с кислородом неустойчивые соединения (Tl_2O_3 и PbO_2). Более прочные связи с кислородом эти металлы образуют в другой (меньшей) возможной для них степени окисления 1 и II – Tl_2O и PbO .

Перейдем к рассмотрению рядов оксидов трехвалентных металлов с противоположной тенденцией ионного (электростатического) усиления химических связей. Типичным является ряд оксидов скандия, иттрия и лантана (подгруппа III-A) в наивысшей валентности: $Sc_2O_3 - Y_2O_3 - La_2O_3$. В противоположность предыдущему ряду здесь более устойчивы соединения с большим атомным весом: возрастание энергии атомизации сопровождается значительным увеличением межатомных расстояний и повышением координационного числа металла $6 \rightarrow 7$. Потенциалы ионизации металлов сни-

яются с переходом от скандия ($Sc^{III} - 24,75$ эв) к иттрию и лантану ($Y^{III} - 20,4$, $La^{III} - 20,3$ эв). Координационная структура La_2O_3 , в которой лантан окружается семью атомами кислорода, сильно искажена, являясь, по-видимому, переходной к правильной восьмивершинной структуре (ею обладает сульфид лантана La_2S_3).

Особый интерес представляют ряды минералов $Bi_2S_3 - Sb_2S_3 - As_2S_3$ и $Bi_2O_3 - Sb_2O_3 - As_2O_3$, в которых повышение энергии атомизации коррелируется с очень большим сокращением длины одних и увеличением длины других связей металлов с серой и кислородом, что ведет к резкой дифференциации связей по прочности и расчленению кристаллических структур на цепочки, слои, ленты и молекулярные группировки.

В структуре висмутита Bi_2S_3 сера ковалентно группируется по восемь атомов, а каждый атом висмута связан с тремя ближайшими соседями серы короткими, существенно ковалентными связями ($Bi - S_I = 2,57 \text{ \AA}$) и, кроме того, окружен тремя атомами, находящимися на значительно большем расстоянии ($Bi - S_{II} = 3,33 \text{ \AA}$).

В стибните (Sb_2S_3) прослеживается еще большая неоднородность химических связей, которой обусловлено расслоение структуры на цепочки или ленты, в которых атомы Sb жестко связаны с серой короткими связями $Sb - S = 2,5 \text{ \AA}$, тогда как расстояние между атомами разных цепочек равно $3,2 \text{ \AA}$. Связи между цепочками относительно слабее.

Аурипигмент (As_2S_3) имеет слоистую структуру. Каждый атом мышьяка в слоях ковалентно связан с тремя атомами серы, среднее расстояние $As - S = 2,24 \text{ \AA}$, а угол между связями в среднем составляет 99° (Брегг, Кларингбулл, 1967).

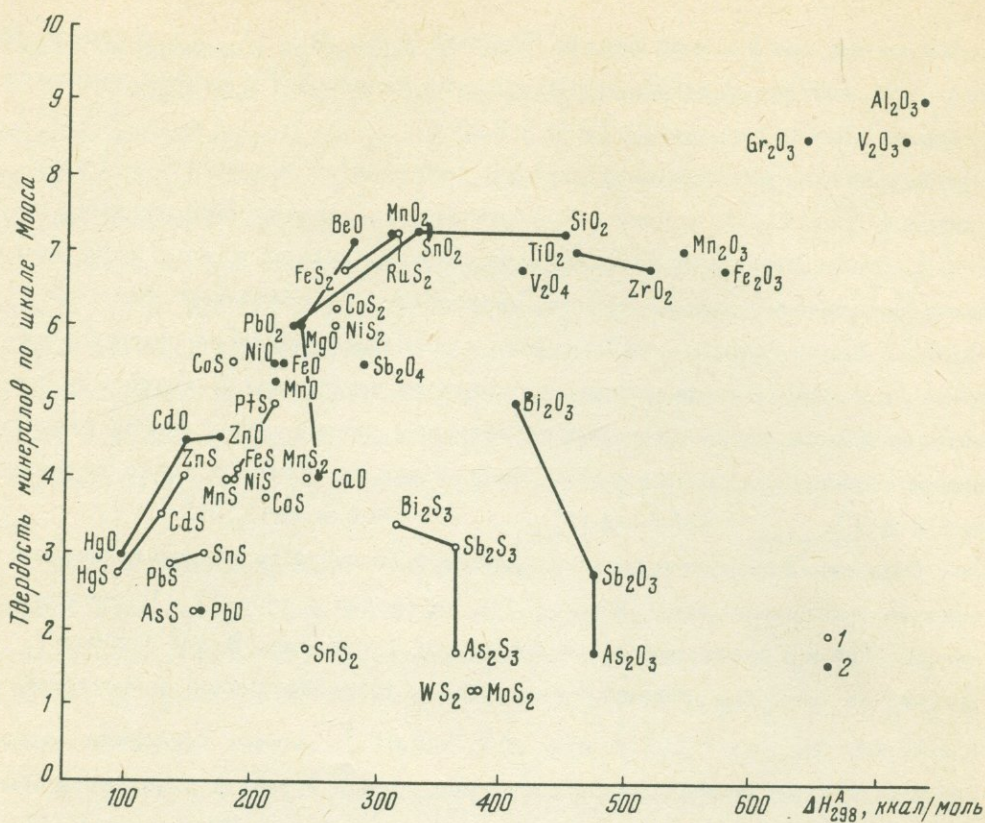
Наиболее ковалентным соединением в ряду $Bi_2O_3 - Sb_2O_3 - As_2O_3$ представляется силленит (кубический Bi_2O_3), в котором атомы висмута предположительно находятся в четверной координации, возможной в этом ряду минералов лишь при очень слабых связях между атомами (энергия атомизации минерала должна быть близка $\Delta H_{298}^A \approx 400$ ккал). Силленит - очень редкий минерал, встречается в зонах окисления месторождений в ассоциации с бисмутином (Минералы, 1965). Стабильной при обычных условиях формой Bi_2O_3 является бисмит (моноклинный), в котором каждый атом висмута окружен шестью атомами кислорода с умеренной деформацией этой октаэдрической структуры (расстояние $Bi - O_I = 2,39$, $Bi - O_{II} = 2,50$, $Bi - O_{III} = 2,54 \text{ \AA}$). Следующий по ряду минерал - валентинит (ромбический Sb_2O_3) представляет собой уже пример резкой дифференциации связей, приведшей к расслоению структуры на беско-

нечно вытянутые двойные цепочки состава $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_\infty$, в которых каждый атом металла окружен тремя атомами кислорода, с наименьшим расстоянием внутри цепочек $\text{Sb} - \text{O} = 2,00 \text{ \AA}$.

Дальнейшее расслоение структуры наблюдается в клаудетите (моноклинный As_2O_3), основу его структуры составляют бесконечные цепочки, сочленяющиеся в неправильные слои, в которых каждый атом мышьяка соседствует с тремя атомами кислорода с расстояниями $\text{As} - \text{O} = 1,80 \text{ \AA}$. Таким образом, наблюдается дальнейшее упрочение связей в цепочках и слоях (с сокращением межатомного расстояния), которое в значительной мере компенсируется ослаблением связей между этими структурными единицами, так что общая энергия связей остается почти неизменной ($\Delta H_{\text{Sb}_2\text{O}_3}^{\text{A}} = 473,6$, $\Delta H_{\text{As}_2\text{O}_3}^{\text{A}} = 474,5$ ккал).

Отметим также другие структурные разновидности рассматриваемых окислов - сенармонтит (Sb_2O_3) и арсенолит (As_2O_3), представляющих пример очень редкой молекулярной структуры. В них группы Sb_4O_6 и As_4O_6 образуют молекулы с тетраэдрической симметрией, в которой $\text{Sb} - \text{O} = 2,22$ и $\text{As} - \text{O} = 2,01 \text{ \AA}$. Атомы кислорода соседних молекул располагаются на расстоянии около $2,8 \text{ \AA}$, что является обычным расстоянием для несвязанного кислорода (Брегг, Кларингбулл, 1967).

Ионность-ковалентность химических связей с переходом от соединений висмута к соединениям сурьмы меняется, по-видимому, незначительно (потенциалы ионизации этих элементов близки: $\text{Bi}^{\text{III}} - 25,42$, $\text{Sb}^{\text{III}} - 24,7$ эв), но переход к соединениям мышьяка сопровождается усилением ковалентного характера связей. Об этом свидетельствуют и кристаллохимические данные, и соотношение величин потенциалов ионизации элементов ($\text{As}^{\text{III}} - 28,0$ эв). Таким образом, неоднородность химических связей в рассмотренных минералах обусловлена тенденцией к образованию относительно прочных ковалентных группировок атомов, связанных слабыми, относительно ионными или молекулярными связями. Это расчленение структуры усиливается в общем с повышением энергии атомизации и в то же время оно приводит к общему ослаблению кристаллической решетки, которое проявляется, например, в понижении твердости минералов. Как видно на графике (фиг. 4), твердость однотипных сульфидов и окислов обычно находится в прямой зависимости от энергии их кристаллических решеток. Но рассматриваемые сульфиды и окислы составляют обособленную группу: твердость их значительно ниже, чем других сульфидов и окислов, и находится в обратной зависимости от величины энергии кристаллических решеток. Это обусловлено усилением дефектности кристаллической структуры минералов.



Фиг. 4. Твердость минералов в связи с энергией их атомизации
1 - сульфиды; 2 - окислы

Самую многочисленную группу составляют сульфиды и окислы двухвалентных металлов (табл. 4, фиг. 5). Наиболее низкой энергией кристаллической решетки отличаются соединения ртути - киноварь и монтроидит ($\Delta H_{\text{HgS}}^A = 94$, $\Delta H_{\text{HgO}}^A = 96$ ккал) с очень деформированной координационной структурой (длина межатомных расстояний изменяется в пределах $\text{Hg} - \text{S} = 2,36 - 3,1 \text{ \AA}$ в киновари и $\text{Hg} - \text{O} = 2,02 - 2,85 \text{ \AA}$ в монтроидите). Переход к соединениям кадмия сопровождается исчезновением обособленных более ковалентных группировок атомов (характерных для HgS и HgO) и образованием однородных связей: CdS [куб., ZnS], к.ч. = 4, $\text{Cd} - \text{S} = 2,52 \text{ \AA}$ и CdO [куб., NaCl], к.ч. = 6, $\text{Cd} - \text{O} = 2,35 \text{ \AA}$, имеющих в целом более ионный характер. Дальнейшее усиление химических связей прослеживается с переходом к моносulfиду и окислу цинка: ZnS [куб., ZnS], к.ч. = 4, $\text{Zn} - \text{S} = 2,36 \text{ \AA}$ и ZnO [гекс., ZnS], к.ч. = 4, $\text{Zn} - \text{O} = 1,95 \text{ \AA}$, в которых реализуются более ковалентные однородные химические связи, а в ZnO также меньшее координационное число ($6 \rightarrow 4$). Таким образом, в рядах соединений $\text{HgS} - \text{CdS} - \text{ZnS}$ и $\text{HgO} - \text{CdO} - \text{ZnO}$ наиболее ионными представляются соединения кадмия, что обусловлено свой-

Т а б л и ц а 4

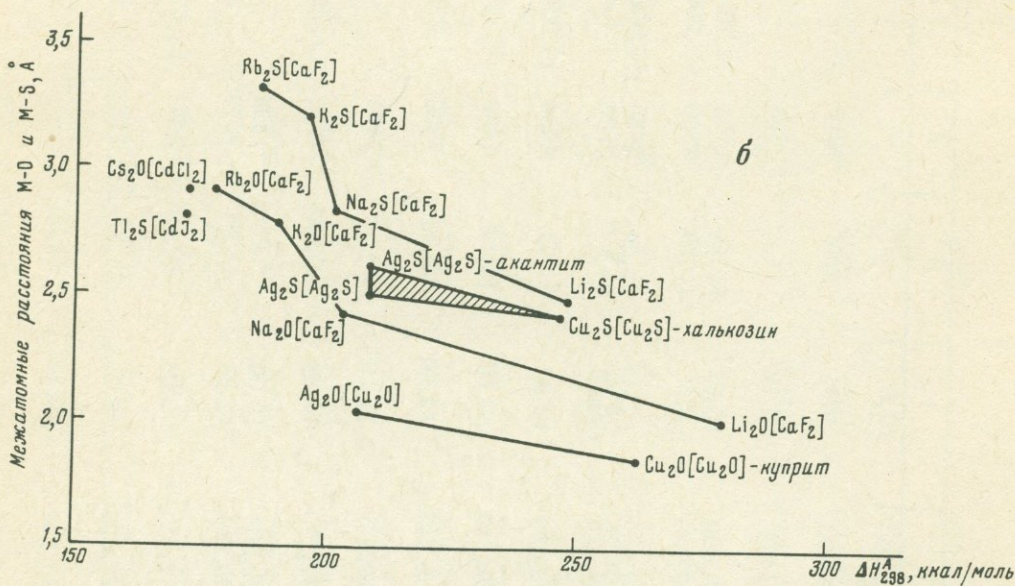
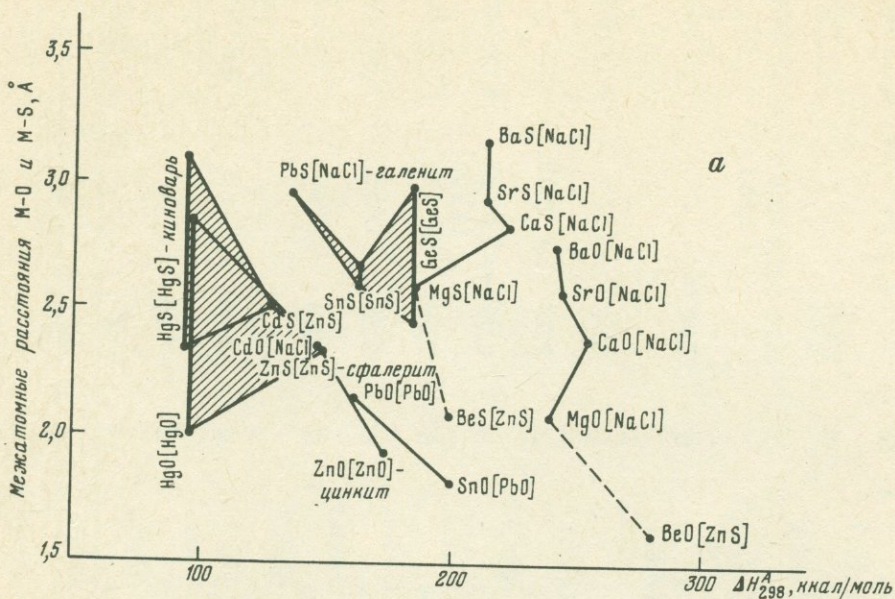
Стандартная энтальпия атомизации сульфидов и окислов двухвалентных металлов, их термодинамические, кристаллохимические и физические свойства

Формула	ΔH_{298}^A , ккал/моль	$-\Delta H_{298}^O$, ккал/моль	S_{298}^O , ккал/моль·град	C_{P298}^O , ккал/моль·град	$T_{пл}, ^\circ K$	ΔH_m , ккал/моль·град	Структурный тип, сингония	К. ч.	$\overset{I}{M}-O$, $\overset{I}{M}-S$, $\overset{O}{A}$	Твердость по Моосу	Растворимость при 25 $^\circ C$, г/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CuS	157,940	11,610	15,33	11,43	1383	-	CuS (гекс.)	3; 1	2,19-2,35 (2,27)	2,75-3,25 (3,00)	$2,44 \cdot 10^{-3}$
CuO	177,798	37,140	10,19	10,7	1609	8,900	CuO (монокл.)	4	1,95	4	=
$1/2 Ag_2O_2$	130,388	3,100	20,4	-	-	-	-	-	-	-	-
BeS	199,140	55,900	8,4	(10,54)	-	-	ZnS (куб.)	4	2,10	-	-
BeO	280,668	143,100	3,37	6,07	2530	-	ZnS (гекс.)	4	1,64	6,75-7,50 7,125	$2,30 \cdot 10^{-4}$
MgS	184,760	84,230	10,2	(10,91)	-	-	NaCl (куб.)	6	2,60	-	$2,00 \cdot 10^{-15}$
MgO	238,658	143,800	6,44	8,94	3075	18,500	NaCl (куб.)	6	2,10	6	$6,2 \cdot 10^{-3}$
CaS	221,695	114,265	13,54	11,33	-	-	NaCl (куб.)	6	2,84	3,75	0,212
CaO	253,548	151,790	9,5	10,23	2860	18,00	NaCl (куб.)	6	2,40	4	1,30
SrS	212,430	108,100	16,5	11,64	>2273	-	NaCl (куб.)	6	2,94	-	-
SrO	243,098	144,440	13,0	10,64	2703	16,700	NaCl (куб.)	6	2,57	-	-
BaS	212,930	106,000	22,0	11,700	>2473	-	NaCl (куб.)	6	3,18	-	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
BaO	240,318	139,060	16,80	11,29	2291	13,800	NaCl (куб.)	6	2,76	-	15,0
RaO	-	130,000	17,00	-	>2500	-	-	-	-	-	-
ZnS	146,160	49,750	13,77	11,44	1293	3,200	ZnS (куб.)	4	2,36	4,0	$1,2 \cdot 10^{-7}$
ZnO	173,988	83,250	10,43	9,62	2248	-	ZnS (гекс.)	4	1,95	4,5	$1,63 \cdot 10^{-3}$
CdS	127,735	35,755	16,80	13,2	1748	-	ZnS (куб.)	4	2,52	(3,5)	$2,2 \cdot 10^{-8}$
CdO	147,508	61,200	13,100	10,27	-	-	NaCl (куб.)	6	2,35	(4,5)	-
HgS	93,780	13,900	19,72	12,0	659	1,000	HgS (триг.)	-	2,36-3,1 (2,73)	2,5-3,0 (2,75)	$1,2 \cdot 10^{-20}$
HgO	95,919	21,711	16,80	10,93	-	-	HgO (ромб.)	-	2,02-2,85 (2,44)	3	$5,1 \cdot 10^{-2}$
GaS	170,430	46,400	-	-	-	-	GaS (гекс.)	-	-	-	-
InS	155,530	33,600	18,0	-	953	-	-	-	-	-	-
InS	181,258	65,000	14,500	10,95	1325	4,000	-	-	-	-	-
SiO	276,158	104,600	6,50	-	2550	12,000	SiO (куб.)	-	-	-	-
GeS	184,230	29,000	16,0	11,42	898	-	GeS (триг.)	-	2,47-3,00	-	2,40
GeO	210,558	61,000	12,5	-	983	-	-	-	-	-	-
SnS	162,694	25,464	18,36	11,77	1153	7,550	SnS (ромб.)	6	2,62-2,68 (2,65)	2,5-3,5 (3,0)	$2,18 \cdot 10^{-5}$
SnO	199,958	68,400	13,5	10,60	1315	6,400	PbO (тетр.)	4	1,84	-	-
PbS	135,423	23,353	21,84	11,83	1385	8,700	NaCl (куб.)	6	2,97	2,75-3,00	$8,0 \cdot 10^{-13}$
PbO	158,808	52,410	15,6	10,96	1170	6,400	PbO (тетр.)	4	2,18	2,0-2,5 (2,25)	$1,72 \cdot 10^{-2}$

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TiS	229,830	52,000	12,0	-	-	-	NiAs (гекс.)	6	-	-	-
TiO	296,058	123,900	8,31	9,56	2010	-	NaCl (куб.)	6	2,12	-	-
AsS	151,680	17,050	15,18	-	593	-	As ₄ S ₄ (монокл.)	2	2,24	2,0-2,5 (2,25)	-
BiO	157,058	50,000	15,00	10,59	1175	3,700	-	-	-	-	-
VO	282,058	100,000	9,3	10,86	2350	15,000	NaCl (куб.)	6	2,04	-	-
NbO	334,058	97,000	12,00	13,84	2650	16,000	-	-	-	-	-
MnS	183,045	51,115	18,69	11,97	1803	-	NaCl (куб.)	6	2,61	4	$4,7 \cdot 10^{-3}$
MnO	218,308	92,050	14,27	10,71	2054	13,000	NaCl (куб.)	6	2,22	5,25	-
FeS	189,190	24,130	16,10	13,10	1468	7,730	NiAs (гекс.)	6	2,45	4,0-4,25 (4,125)	$5,36 \cdot 10^{-8}$
FeO	223,237	63,849	12,90	12,20	1650	7,500	NaCl (куб.)	6	2,16	5,5	-
CoS	186,130	19,300	16,10	-	>1125	-	NiAs (гекс.)	6	2,33	(5,0)	$3,82 \cdot 10^{-3}$
CoO	218,258	57,100	12,66	10,46	2078	12,000	NaCl (куб.)	6	2,13	-	-
RhO	214,558	22,500	12,00	-	1394	-	-	-	-	-	-
NiS	186,774	20,284	15,80	13,07	> 1073	-	NiAs (гекс.)	6	2,38	3,5-4,5 (3,75)	$5,0 \cdot 10^{-9}$
NiO	218,118	57,300	9,08	10,58	2257	12,100	NaCl (куб.)	6	2,09	5,5	-
PdO	171,558	21,000	9,1	-	1150	-	PdO (тетр.)	4	-	-	-
PtS	218,060	17,630	13,16	12,25	-	-	PtS (тетр.)	4	2,32	5	-
PtO	211,758	17,000	13,5	10,91	780	-	PdO (тетр.)	4	-	-	-



Ф и г 5. Энергия атомизации ΔH_{298}^A и длины химических связей сульфидов и окислов двухвалентных (а) и одновалентных (б) металлов

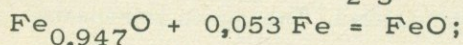
твами этого элемента (потенциалы ионизации: Hg^{II} - 18,65, Cd - 16,84, Zn - 17,89 эв). Переход $\text{CdS} \rightarrow \text{ZnS}$ и $\text{CdO} \rightarrow \text{ZnO}$, т.е. от соединений металла с большим радиусом к соединениям металла с меньшим радиусом, приводит к образованию более жестких координационных структур (в случае $\text{CdO} \rightarrow \text{ZnO}$ с понижением координационного числа). Усиление в общем степени ковалентности связей при переходе $\text{CdS} \rightarrow \text{HgS}$ и $\text{CdO} \rightarrow \text{HgO}$, т.е. с увеличением размера катиона, приводит к деформациям структуры и ее расслоению с образованием резко неоднородных связей с широкими вариациями их длины: $\text{Hg}-\text{S} = 2,36-3,10$, $\text{Hg}-\text{O} = 2,5-3,0$ Å. Структуры HgS [триг., HgS] и HgO [ромб., HgO] являются специфическими и не укладываются в общие структурные схемы (Брегг, Кларингбулл, 1967).

Очень интересны ряды сульфидов и окислов щелочноземельных металлов, в которых изменения энергии атомизации, энтальпии и свободной энергии образования переходят через максимум. Максимальной энергией характеризуются соединения кальция, затем энергия снижается с переходом, с одной стороны, к соединениям магния и бериллия (ряд ковалентного ослабления связей с изменением координационного числа с $6 \rightarrow 4$), с другой стороны, к соединениям стронция и бария (ряд ионного ослабления связей). Эти экстремальные соотношения хорошо выражаются цифрами стандартной энтальпии образования ΔH_{298}° , например, окислов: $\text{BaO} - 139\ 060$ кал, $\text{SrO} - 144\ 440$, $\text{CaO} - 151\ 790$ (максимум), $\text{MgO} - 143\ 800$, $\text{BeO} - 143\ 100$ кал. Но с переходом к энергиям атомизации из этих рядов выпадают соединения бериллия вследствие аномально высокой энергии сублимации этого металла, которая почти вдвое превышает энергию сублимации других щелочноземельных металлов: Ba - 41,7 ккал, Sr - 39,1, Ca - 42,2, Mg - 35,3, Be - 78,01 ккал. Высокое химическое сродство атомов бериллия друг к другу оказывает влияние на многие кристаллохимические и физические свойства его соединений. Сульфиды и окислы щелочноземельных металлов кристаллизуются в структуре $[\text{NaCl}]$ шестерной координацией металла, и только кубический BeS и гексагональный BeO имеют структуру $[\text{ZnS}]$ с четверной координацией. Твердость минералов возрастает в последовательности MgO (периклаз) - BeO (бромеллит), что соответствует порядку возрастания энергии атомизации этих соединений (см. фиг. 4).

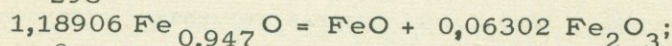
Две тенденции изменения характера химических связей, намеченные в ряду минералов щелочноземельных металлов, прослеживаются в соединениях других двухвалентных металлов (ряды ковалентного усиления связей $\text{HgS} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{ZnS}$, $\text{PbS} \rightarrow \text{SnS} \rightarrow \text{GeS}$ аналогичны

BaS → SrS → CaS ; NiS → PtS и др. аналогичный MgS → CaS).

Особенностью двухвалентного железа является то, что оно не образует стехиометрических соединений с серой и кислородом (FeS и FeO); в стабильном состоянии содержит избыток серы или кислорода (Fe_{Q,x}S, Fe_{O,x}O). Пирротины со значительным дефицитом железа имеют искаженную структуру с моноклинной элементарной ячейкой. При нагревании пирротин переходит в гексагональную модификацию. Нестехиометрическая формула пирротина объясняется дефектами структуры (удалением атомов железа), а не замещением атомов железа серой. Аналогичные соотношения устанавливаются в вюстите, в котором постоянная решетки почти линейно уменьшается с увеличением концентрации кислорода, что хорошо согласуется с моделью вюстита как твердого раствора вычитания (увеличение концентрации кислорода осуществляется путем накопления вакансий в катионной подрешетке). Так как минерал в целом электронейтрален, появление катионных вакансий сопровождается переходом части ионов Fe²⁺ в Fe³⁺. Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам вюстита относятся к стабильным нестехиометрическим составам (обычно к составу Fe_{0,947}O), и представляет интерес пересчет этих данных на состав стехиометрического окисла FeO, более удобного для термодинамических расчетов. В сводке термодинамических свойств минералов Р.А.Роби и Д.Р.Валдбаума определяется очень большое различие по термодинамическим свойствам нестехиометрического и стехиометрического окислов железа (Robie, Waldbaum, 1968, стр. 109 и 110): вюстит Fe_{0,947}O, S₂₉₈⁰ = 13,76 кал/град, ΔH₂₉₈⁰ = -63 640 кал, ΔZ₂₉₈⁰ = -58 599 кал; стехиометрический окисел FeO, S₂₉₈⁰ = 14,52 кал/град, ΔH₂₉₈⁰ = -65 020 кал, ΔZ₂₉₈⁰ = -60 101 кал. Такое соотношение термодинамических свойств этих соединений представляется совершенно невероятным, так как в этом случае вюстит должен реагировать с металлическим железом с образованием стехиометрического окисла FeO или распадаться на сумму стехиометрических окислов FeO + Fe₂O₃ в соответствии с реакциями:



$$\Delta Z_{298}^0 = -60\,101 - (-58\,599) = -1502 \text{ кал};$$



$$\Delta Z_{298}^0 = -60\,101 - 11\,200 - (-69\,678) = -1623 \text{ кал}.$$

Поскольку стабильной фазой является вюстит нестехиометрического состава, свободные энергии указанных реакций должны иметь положительное значение, т.е. свободная энергия образования стехиометрического окисла FeO должна быть не ниже, а выше свободной энергии реального вюстита

($\text{Fe}_{0,947}\text{O}$). Рассмотрим реакцию распада вюстита на сумму окислов: $1,18906 \text{Fe}_{0,947}\text{O} = \text{FeO} + 0,06302 \text{Fe}_2\text{O}_3$. Энтальпия этой реакции ($\Delta H_{\text{реак}}^0$ по экспериментальным данным С.М.Ария, цит. по: Третьяков, 1967) близка к нулю, и соответственно теплота образования вюстита любого состава практически не отличается от теплоты образования смесей $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ того же брутто-состава. Практическое равенство нулю теплоты смешения FeO и Fe_2O_3 в процессе образования вюститной фазы свидетельствует об объединении ионов Fe^{3+} в субмикронеоднородной структуре. В решетке вюстита имеет место связь металл - металл, которая в процессе последовательного присоединения кислорода к железу (с приближением к стехиометрическому составу) постепенно заменяется связями металл - кислород (Третьяков, 1967, стр. 26). Свободная энергия рассматриваемой реакции $\text{FeO} + x\text{Fe}_2\text{O}_3 = y\text{Fe}_{0,947}\text{O}$ ($\Delta Z_{\text{реак}}^0$) должна иметь отрицательное значение в широком температурном интервале, в котором устойчив вюстит (а не ассоциация стехиометрических окислов). Следовательно, свободная энергия стехиометрического окисла железа должна быть существенно выше величины $1,18906 \cdot \Delta Z_{\text{Fe}_{0,947}\text{O}}^0$.

Например, при стандартных $\Delta Z_{\text{Fe}_{0,947}\text{O}}^0 = -58\,599$ кал и $\Delta Z_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -177\,728$ кал получаем: $\Delta Z_{\text{FeO}}^0 = 1,18906 \cdot \Delta Z_{\text{Fe}_{0,947}\text{O}}^0 - 0,06302 \cdot \Delta Z_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - \Delta Z_{\text{реак}}^0 = -69\,678 + 11\,200 - \Delta Z_{\text{реак}}^0 = -58\,478 - \Delta Z_{\text{реак}}^0$, где $\Delta Z_{\text{реак}}^0$ - небольшое отрицательное число, которое при $\Delta H_{\text{реак}} \approx 0$ определяется приращением энтропии $\Delta Z_{\text{реак}}^0 \approx -T \cdot S_{\text{реак}}^0$.

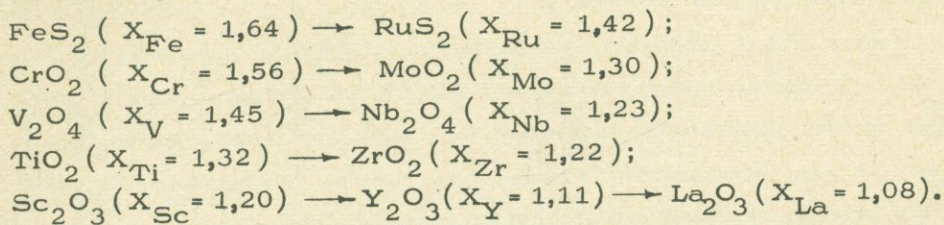
Табл. 5 и график на фиг.5 характеризуют зависимости энергии атомизации сульфидов и окислов одновалентных металлов от их кристаллохимических особенностей. Все это по преимуществу ионные соединения, и в них не наблюдается большого разнообразия структурно-энергетических взаимоотношений: во всех минеральных рядах этой группы прослеживается монотонное увеличение энергии атомизации с сокращением межатомных расстояний и соответствующим уменьшением степени ионности химических связей. В рудных месторождениях преимущественно распространены сульфиды серебра и меди: акантит Ag_2S [ромб., Ag_2S] - халькозин Cu_2S [ромб., Cu_2S]. Структура кристаллической решетки акантита неоднородна, так как атомы серебра занимают в ней положение двух типов: Ag_1 лежит почти в слоях из атомов серы, каждый в окружении трех атомов серы на среднем расстоянии $2,7 \text{ \AA}$; Ag_2 лежит приблизительно посередине между двумя атомами серы соседних слоев на расстоянии $2,5 \text{ \AA}$, связывая, таким образом, слои друг с другом (Брегг, Кларингбулл, 1967). Усиление химических связей и некоторое повышение степени их ковалентности при замене серебра медью ($\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$) приводит к образованию более однородной структуры, соответствующей меньшему

Т а б л и ц а 5

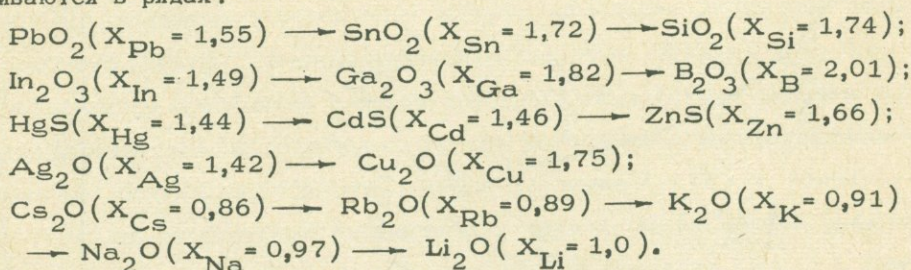
Стандартная энтальпия атомизации сульфидов и окислов одновалентных металлов в сравнении с их термодинамическими, кристаллохимическими и физическими свойствами

Формула	ΔH_{298}^A , ккал/моль	$-\Delta H_{298}^O$, ккал/моль	S_{298}^O , ккал/моль·град	C_{P298} , ккал/моль·град	$T_{пл}$, °K	ΔH_m , ккал/моль·град	Структурный тип, сингония	К.ч.	${}^1M-O$, ${}^1M-S, \text{A}$	Твердость по Моосу	Растворимость при 25°C, г/л
Li ₂ S	248,710	107,400	14,5	-	1223	-	CaF ₂	4	2,48	-	-
Li ₂ O	278,738	143,100	8,98	12,93	2000	14,000	CaF ₂	4	2,00	-	66,70
Na ₂ S	201,470	92,400	23,50	20,30	1223	1,600	CaF ₂	4	2,82	-	186,20
Na ₂ O	202,798	99,400	17,99	17,3	1190	7,100	CaF ₂	4	2,41	-	-
K ₂ S	196,790	88,380	26,60	-	1108	-	CaF ₂	4	3,20	-	-
K ₂ O	189,538	86,800	22,50	17,81	980	6,800	CaF ₂	4	2,79	-	-
Rb ₂ S	186,430	83,200	32,0	-	-	-	CaF ₂	4	3,32	-	-
Rb ₂ O	176,458	78,900	27,0	20,0	910	5,700	CaF ₂	4	2,92	-	-
Cs ₂ S	183,670	81,100	35,40	-	-	-	CaC ₂	-	-	-	-
Cs ₂ O	172,798	75,900	23,00	-	763	4,580	CdCl ₂	-	2,91	-	-
Cu ₂ S	246,578	19,148	28,86	18,62	1403	2,600	Cu ₂ S	3	2,41	2,75-3,0 (2,875)	1,89·10 ⁻¹²
Cu ₂ O	262,158	40,400	22,40	16,7	1509	13,400	Cu ₂ O	2	1,84	4	1,0·10 ⁻⁴
Ag ₂ S	208,421	7,731	34,14	18,21	1113	-	Ag ₂ S	2;3	2,51-2,60 (2,55)	2,0-2,5 (2,25)	3,29·10 ⁻³
Ag ₂ O	202,218	7,200	29,09	15,74	-	-	Cu ₂ O	2	2,05	-	2,3·10 ⁻²
Ba ₂ O	199,958	147,000	23,50	20,65	880	5,200	-	-	-	-	-
Ga ₂ O	259,158	82,000	22,50	-	925	8,500	-	-	-	-	-
In ₂ O	212,958	40,000	28,00	17,02	600	4,500	-	-	-	-	-
Tl ₂ S	172,030	20,800	39,00	-	723	3,000	CdJ ₂	6	2,85	-	0,22
Tl ₂ O	188,058	42,500	23,80	-	573	5,000	-	-	-	-	-

радиусу катиона. Ряды ионного и ковалентного усиления связей в минералах, выведенные выше при сопоставлении межатомных расстояний, хорошо коррелируются с величинами электроотрицательности металлов, как показано на графике, фиг. 6 (величины электроотрицательности взяты из работы К.Дея и Д.Селбина, 1969). Электроотрицательность металлов уменьшается в рядах:



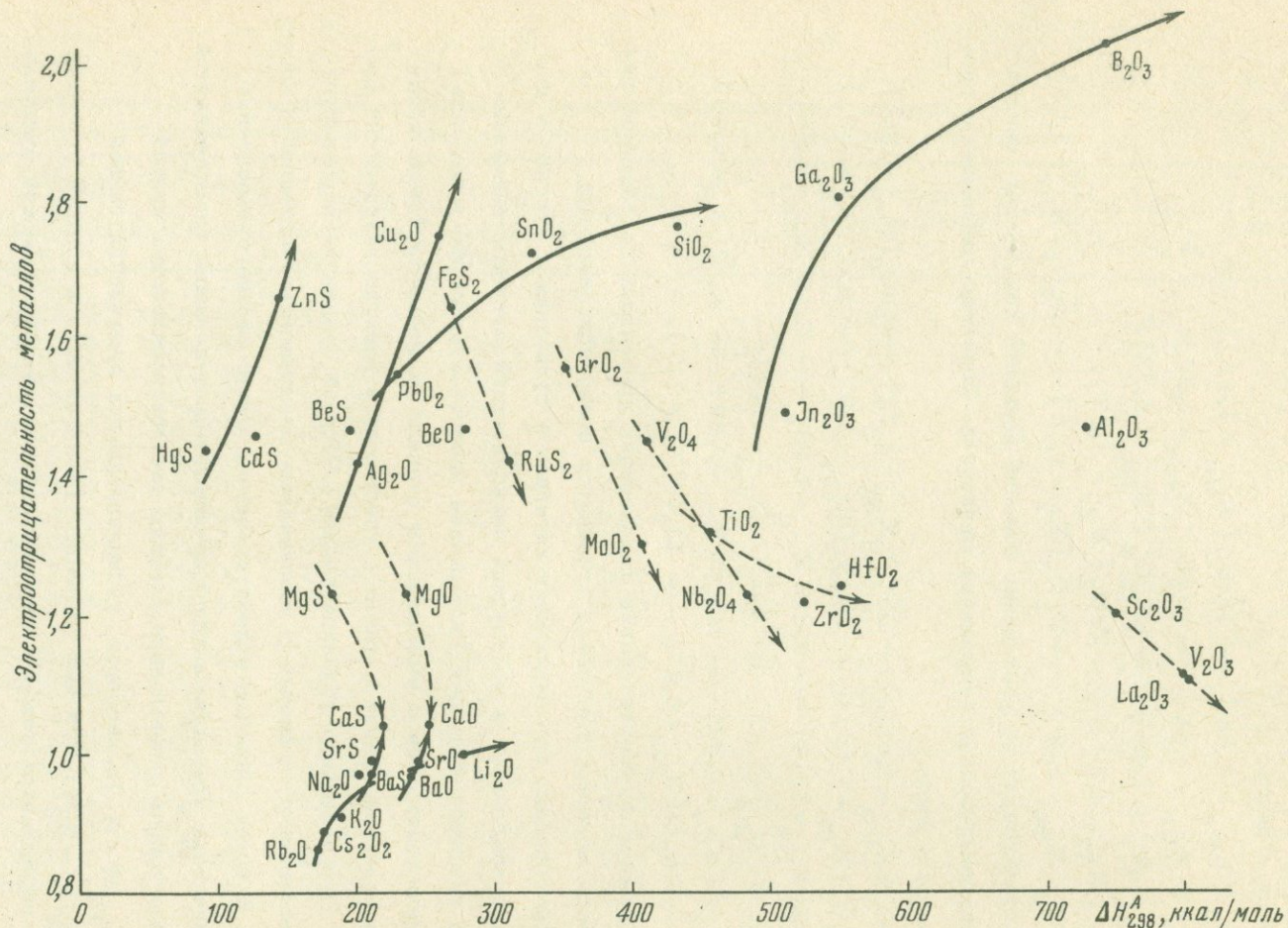
Это свидетельствует об увеличении степени ионности химических связей с возрастанием энергии атомизации минералов. Обратные соотношения прослеживаются в рядах:



С уменьшением прочности связей в минералах увеличивается электроотрицательность металла, т.е. связи становятся более ковалентными.

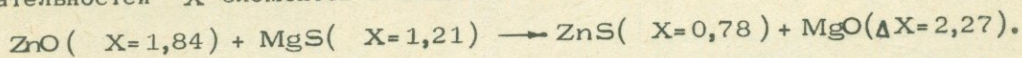
Таким образом, при замещении катионов в сульфидах и окислах в порядке расположения их в подгруппах периодической системы элементов усиление химических связей (повышение энергии атомизации минералов) может происходить как с уменьшением степени их ионности (ряды ковалентного усиления связей), так и с увеличением электростатического притяжения (ряды ионного усиления связей). Первая тенденция коррелируется с уменьшением, а вторая с увеличением межатомных расстояний в минералах. К более сложным относятся случаи очень сильного расслоения кристаллических структур, когда при катионном замещении прослеживается сокращение длины и повышение степени ковалентности одних связей ($M-O_1, M-S_1$) и, наоборот, удлинение других химических связей ($M-O_2, M-S_2$). Эти две тенденции (ковалентного и ионного усиления связей) наблюдается также в реакциях обмена катионами между сульфидами и окислами.

Смешение реакций обмена металлами типа $\text{ZnO} + \text{MgS} \rightarrow \text{ZnS} + \text{MgO}$ и др. с образованием в минералах относительно прочных связей сопровождается изменением промежуточных ионно-ковалентных связей на



Фиг. 6. Энергии атомизации сульфидов и окислов в связи с электроотрицательностью металлов. Пунктирными стрелками объединяются ряды минералов с ионным (электростатическим) усилением химических связей. Сплошные стрелки относятся к рядам минералов с ковалентным усилением химических связей

более "чистые": устойчивым является сочетание наиболее ионного и наиболее ковалентного минералов из участвующих в обменной реакции (Урусов, 1967). Об этом можно судить, например, по разностям электроотрицательностей X элементов в соединениях:



Следовательно, к повышению прочности связей ведет усиление: как ионной составляющей связи, так и ковалентной составляющей. О преобладании одной из этих тенденций в процессе образования стабильной комбинации можно судить по знаку эффекта изменения суммарного межатомного расстояния (Δl): отрицательное значение этой величины (сближение атомов при образовании более прочных связей в стабильной ассоциации) должно свидетельствовать в пользу преобладания ковалентного усиления связей, и, наоборот, положительное Δl в пользу преобладания электростатического притяжения. В табл. 6 приведены обменные реакции между простейшими окислами и сульфидами и вычислены эффекты изменения суммарной длины химических связей Δl . Реакции написаны так, что $\Delta Z_{298}^{\circ} < 0$, т.е. справа находятся соединения с более прочными химическими связями (стабильные ассоциации). В результате обмена катионами в преобладающем числе реакций происходит сближение атомов (реакции 1 - 10) и, вероятно, общее усиление ковалентных составляющих связей, но во многих реакциях имеет место увеличение межатомных расстояний (реакции 11 - 17). Привлекает внимание также то обстоятельство, что образование более прочных связей в минералах сопровождается снижением их суммарной теплоемкости (во всех реакциях, приведенных в табл. 6, $\Delta C_{p298}^{\circ} < 0$). Объясняется это тем, что в общем случае усиление связей ведет к повышению жесткости кристаллических структур, к "замораживанию" степеней свободы низкочастотных колебаний, которыми обуславливается теплоемкость минералов. Энергетически это проявляется в повышении силовых постоянных химических связей, которые, как можно судить по аналогии с газовыми молекулами (табл. 7, фиг. 7), в рядах однотипных соединений связаны прямой зависимостью с величинами энергии диссоциации химических связей. Эта зависимость имеет лишь отдельные исключения. К ним относится ряд соединений $\text{BeO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{BaO}$, в котором наиболее высока силовая постоянная в BeO . Это согласуется с данными о жестких ковалентных связях бериллия с кислородом и очень низкой теплоемкости этого соединения. Но в общем в окислах этой группы, в отличие от других групп, закономерное соотношение силовой постоянной и энергии диссоциации не прослеживается. В этом отношении окислы щелочноземельных металлов являются аномальными. Как уже отмечалось, и в кристал-

Т а б л и ц а 6

Измерение суммарных межатомных расстояний
в реакциях обмена металлами

Межатомное расстояние $l, \text{Å}$				Обменная реакция	$\Delta l, \text{Å}$	ΔZ_{298}° , ккал	ΔC_{P298}° кал/град
окис- лы	M-O	суль- фиды	M-S				
BaO	2,76	BaS	3,18	$\text{CdO} + \text{PbS} = \text{CdS} + \text{PbO}$	-0,48	-2,855	-
BeO	1,33	BeS	2,10	$\text{CaO} + \text{SnS} = \text{CaS} + \text{SnO}$	-0,39	-1,042	-0,07
CaO	2,40	CaS	2,83	$\text{BaO} + \text{BeS} = \text{BaS} + \text{BeO}$	-0,35	-54,189	-4,06
CdO	2,35	CdS	2,52	$\text{MgO} + \text{BeS} = \text{MgS} + \text{BeO}$	-0,27	-26,019	-2,50
CoO	2,13	CoS	2,33	$\text{PbO} + \text{SnS} = \text{PbS} + \text{SnO}$	-0,17	-19,442	-0,30
CuO	1,95	CuS	2,32	$\text{FeO} + \text{CaS} = \text{FeS} + \text{CaO}$	-0,14	-0,651	-0,40
FeO	2,16	FeS	2,45	$\text{CuO} + \text{MgS} = \text{CuS} + \text{MgO}$	-0,13	-35,863	-2,70
MgO	2,10	MgS	2,60	$\text{MnO} + \text{MgS} = \text{MnS} + \text{MgO}$	-0,13	-17,999	-0,71
MnO	2,22	MnS	2,59	$\text{CoO} + \text{FeS} = \text{CoS} + \text{FeO}$	-0,09	-3,171	-
NiO	2,09	NiS	2,38	$\text{NiO} + \text{SrS} = \text{NiS} + \text{SrO}$	-0,08	-0,136	-3,08
PbO	2,30	PbS	2,95	$\text{BaO} + \text{ZnS} = \text{BaS} + \text{ZnO} + 0,01$	-0,995	-1,41	-
SnO	1,84	SnS (2,66)		$\text{CuO} + \text{FeS} = \text{FeO} + \text{CuS} (+0,08)$	-16,129	-0,17	-
SrO	2,57	SrS	2,94	$\text{ZnO} + \text{NiS} = \text{ZnS} + \text{NiO} + 0,12$	-2,508	-0,67	-
				$\text{SrO} + \text{CoS} = \text{SrS} + \text{CoO} + 0,17$	-1,626	-	-
				$\text{CuO} + \text{CdS} = \text{CuS} + \text{CdO} + 0,20$	-0,526	-2,20	-
				$\text{PbO} + \text{BaS} = \text{PbS} + \text{BaO} + 0,23$	-4,312	-	-
				$\text{SnO} + \text{MnS} = \text{SnS} + \text{MnO} (+0,45)$	-0,040	-0,09	-

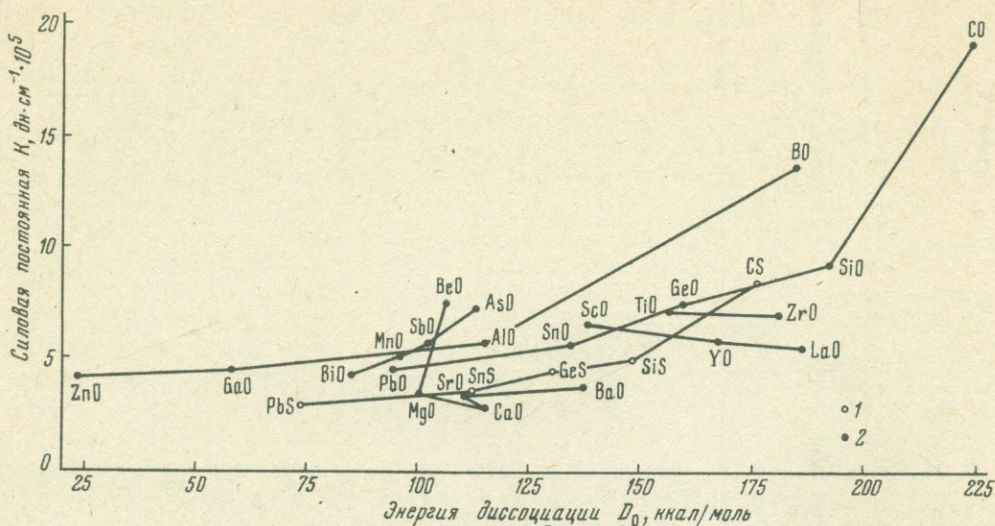
лических веществах этой группы наблюдаются аномалии, отличающие их от других рядов минералов. В ней отсутствует, в частности, однозначная корреляция величин энергии кристаллической решетки с межатомными расстояниями и ионностью-ковалентностью химических связей (см. фиг. 5, табл. 5).

Энергия атомизации является очень важной термодинамической характеристикой минералов. Ею определяются многие свойства минералов: твердость, коэффициенты изобарического расширения (α) и изотермической сжимаемости (β) и др. Соотношение величин энергии атомизации минералов и их твердости показано на диаграмме (фиг. 4), при рассмотрении которой отмечалось, что в общем твердость однотипных соединений находится в прямой зависимости от величины энергии атомизации. Исключение составляют минералы с резко неоднородными химическими связями, с дефектной (деформированной и расслоенной) координационной структурой (минералы висмута, сурьмы, мышьяка и др.). Увеличение энергии кристаллических решеток и твердости минералов может коррелироваться как с повышением степени ионности химических связей в минералах, так и с ее понижением. Поэтому имеющееся в минералогии мнение о большей твердости более ковалентных кристаллов по сравнению с относительно ионными (Поваренных, 1957) представляется несколько односторонним. Оно справедливо в прило-

Т а б л и ц а 7

Энергетическая характеристика химических связей металлов с кислородом и серой в газовых молекулах (Веденеев и др., 1962)

Связь	Энергия диссоциации D_0 , ккал/моль	Силовая постоянная K , дин·см ⁻¹ ·10 ⁵	Связь	Энергия диссоциации D_0 , ккал/моль	Силовая постоянная K , дин·см ⁻¹ ·10 ⁵
Ag - O	57	1,996	Si - S	148	4,937
Be - O	106	7,510	Si - O	192	9,247
Mg - S	67	2,24	Ge - S	130	4,359
Mg - O	100	3,484	Ge - O	159	7,525
Ca - O	115	2,84	Sn - S	112	3,536
Sr - O	110	3,40	Sn - O	134	5,615
Ba - O	137	3,786	Pb - S	73,5	2,992
B - O	184	13,65	Pb - O	94	4,557
Al - O	115	5,660	Ti - O	156	7,184
Ga - O	58	4,516	Zr - O	181	7,02
In - O	23	4,088	As - O	113	7,266
Sc - O	138	6,559	Sb - O	102	5,561
Y - O	167	5,803	Bi - O	85	4,314
La - O	186	5,565	V - O	147	7,353
C - O	224	19,02	Cr - O	101	5,821
C - S	175,8	8,488	Mn - O	96	5,157
			Fe - O	98	5,67



Фиг. 7. Соотношение силовой постоянной (K) и энергии диссоциации (D_0) химических связей в газовых молекулах (Коттрелл, 1956; Веденев и др., 1962)
1 - сульфиды, 2 - окислы

жении только к некоторым рядам минералов, например к соединениям щелочных металлов, энергия атомизации которых однозначно возрастает с понижением степени ионности их химических связей (см. фиг. 6), но для других минеральных групп соответствия может не быть. Так, периклаз (MgO) относительно извести (CaO) является более ковалентным соединением, но обладает более низкой твердостью (см. фиг. 4). Моносульфид кадмия CdS обладает более высокой твердостью по сравнению с HgS , но химические связи в нем в общем имеют более ионный характер и т.д.

ХИМИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

В этом разделе энергия атомизации сульфидов и окислов рассматривается в связи с их химической и термической устойчивостью. Намечаются следующие ряды сульфидов и окислов, расположенных в порядке убывания энергии атомизации, что соответствует ослаблению химических связей металлов с серой или кислородом

1. Соединения типа MS_2 и MO_2 :

$MoS_2 - WS_2 - LaS_2 - ReS_2 - TiS_2 - IrS_2 - RuS_2 - OsS_2 -$
 $- SiS_2 - PtS_2 - FeS_2 - NiS_2 - CoS_2 - MnS_2 - SnS_2;$
 $HfO_2 - ZrO_2 - NbO_2 - TiO_2 - WO_2 - SiO_2 - VO_2 - ReO_2 -$
 $- MoO_2 - TcO_2 - CrO_2 - OsO_2 - GeO_2 - SnO_2 - BaO_2 - CaO_2$
 $- RuO_2 - SrO_2 - MnO_2 - MgO_2 - SbO_2 - PtO_2 - AsO_2 - PbO_2.$

2. Соединения типа M_2S_3 и M_2O_3 :

$La_2S_3 - Mo_2S_3 - Ir_2S_3 - B_2S_3 - Ga_2S_3 - In_2S_3 - Al_2S_3 -$
 $As_2S_3 - Sb_2S_3 - Bi_2S_3; La_2O_3 - Y_2O_3 - Ti_2O_3 - Sc_2O_3 -$
 $B_2O_3 - Al_2O_3 - V_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3 - Ir_2O_3 - Ga_2O_3 - Mn_2O_3$
 $- In_2O_3 - Rh_2O_3 - As_2O_3 - Sb_2O_3 - Bi_2O_3 - Au_2O_3.$

3. Соединения типа MS и MO :

$TiS - CaS - SrS - BaS - BeS - FeS - NiS - CoS - MgS -$
 $GeS - MnS - GaS - SnS - CuS - InS - AsS - ZnS - CdS - PbS -$
 $Hg; NbO - TiO - VO - BeO - SiO - CaO - SrO - BaO - MgO - FeO -$
 $MnO - RhO - NiO - PtO - GeO - SnO - InO - CuO - ZnO - PdO - PbO -$
 $BiO - CdO - AgO - HgO.$

4. Соединения типа M_2S и M_2O :

$Li_2S - Cu_2S - Ag_2S - Na_2S - K_2S - Rb_2S - Cs_2S - Tl_2S;$
 $Li_2O - Cu_2O - Ga_2O - In_2O - Na_2O - Ag_2O - Ba_2O - K_2O - Tl_2O - Rb_2O -$
 $Cs_2O.$

Эти ряды показывают, что наиболее прочные связи с серой образуют молибден, вольфрам, лантан, рений, титан, литий и, наоборот, слабые связи - свинец, ртуть, олово, марганец, сурьма, висмут, рубидий, цезий и таллий. Прочными связями с кислородом характеризуются цирконий, гафний, титан, лантан, литий, слабые связи с кислородом образуются у свинца, платины, сурьмы, висмута, серебра, ртути, рубидия, цезия. Остальные элементы характеризуются промежуточной прочностью связей. Прежде всего привлекает внимание то обстоятельство, что эти ряды ни в коей мере не коррелируются с распространенностью сульфидов и окислов в природе. Так, практически одинаковыми очень прочными связями с серой характеризуются четырехвалентные молибден и вольфрам, но распространенность сульфидов этих металлов резко различна: молибденит (MoS_2) является одним из наиболее широко распространенных сульфидов, а тунгستنит (WS_2) крайне редок, и вольфрам обычно находится в рудах в соединениях с кислородом. С другой стороны, широко распространены сульфиды свинца, ртути, железа, цинка, в которых металл относительно слабо связан с серой. В группе окислов также отсутствует однозначная связь между энергией кристаллических решеток и распространенностью минералов. Такое положение неслучайно. Прочность химических связей в минералах не определяет их химической и термодинамической устойчивости. Чтобы показать это, рассмотрим соотношения стандартной энтальпии атомизации сульфидов и окислов с их растворимостью и температурами плавления. Ра-

створимость минералов (при 25°C) характеризуется следующими цифрами

	Растворимость минералов, г/л	Энергия кристалличес- кой решетки, ккал
1. Сульфиды MS ₂		
SnS	$2,18 \cdot 10^{-4}$	242,5
FeS ₂	$4,9 \cdot 10^{-3}$	271,3
2. Сульфиды M ₂ S ₃		
As ₂ S ₃	$5,18 \cdot 10^{-4}$	364,5
Bi ₂ S ₃	$1,82 \cdot 10^{-4}$	324,6
Sb ₂ S ₃	$1,72 \cdot 10^{-3}$	363,1
3. Окислы M ₂ O ₃		
Y ₂ O ₃	$1,83 \cdot 10^{-3}$	802,7
La ₂ O ₃	$4,29 \cdot 10^{-3}$	806,5
B ₂ O ₃	11,0	746,7
As ₂ O ₃	20,47	474,5
4. Сульфиды MS		
HgS	$1,20 \cdot 10^{-20}$	93,8
PbS	$8,0 \cdot 10^{-13}$	135,4
FeS	$5,36 \cdot 10^{-8}$	189,2
ZnS	$1,2 \cdot 10^{-7}$	146,2
SnS	$2,18 \cdot 10^{-5}$	162,7
MnS	$4,7 \cdot 10^{-3}$	183,0
GeS	2,40	184,2
5. Окислы MO		
MgO	$6,2 \cdot 10^{-3}$	238,7
ZnO	$1,63 \cdot 10^{-3}$	174,0
PbO	$1,72 \cdot 10^{-2}$	158,8
HgO	$5,1 \cdot 10^{-2}$	96,0
BaO	15,0	245,3
6. Сульфиды M ₂ S		
Cu ₂ S	$1,89 \cdot 10^{-12}$	246,6
Ag ₂ S	$3,29 \cdot 10^{-3}$	208,4

	Растворимость минералов, г/л	Энергия кристалличес- кой решетки, ккал
Tl_2S	0,22	172,0
Na_2S	186,2	201,5
7. Окислы M_2O		
Cu_2O	$1,0 \cdot 10^{-4}$	262,2
Ag_2O	$2,3 \cdot 10^{-2}$	202,2
Li_2O	66,7	278,7

Во всех этих рядах растворимость минералов в воде возрастает сверху вниз, но энергия кристаллических решеток изменяется при этом по-разному: она или возрастает ($SnS_2 - FeS_2, Bi_2S_3 - Sb_2S_3, HgS - PbS - FeS, Cu_2O - Li_2O$ и др.), или снижается ($La_2O_3 - B_2O_3 - As_2O_3, FeS - ZnS$ и др.), или изменяется незначительно ($As_2S_3 - Sb_2S_3, Ag_2S - Na_2S, Cu_2O - Li_2O$ и др.).

Термическая устойчивость минералов, показателем которой является температура их плавления, также независима от величин их энергии кристаллической решетки.

В некоторых рядах одноподобных соединений намечается прямая зависимость между величинами энергии кристаллической решетки и термической устойчивостью минералов, показателем которой служит температура плавления:

	$T_{пл}, ^\circ K$	Энергия кристаллической решетки, ккал		$T_{пл}, ^\circ K$	Энергия кристалличес- кой решетки, ккал
HfO_2	3063	553,2	Al_2O_3	2345	733,9
ZrO_2	2950	526,7	Ga_2O_3	2013	554,3
TiO_2	2103	457,5	In_2O_3	2000	513,3
BaO_2	723	318,8	Cu_2S	1403	246,6
SrO_2	488	311,8	Ag_2S	1113	208,4
MgO_2	361	303,3			

Но эта зависимость не является строгой, и намечаются ряды соединений, термическая устойчивость которых понижается с ростом энергии кристаллических решеток:

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$	Энергия кристаллической решетки, ккал		$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$	Энергия кристалличес- кой решетки, ккал
Al_2O_3	2345	733,9	CaO	2860	253,5
B_2O_3	723	746,7	MnS	1803	183,0
Al_2S_3	1373	380,9	FeS	1468	189,2
B_2S_3	583	515,1	CoS	>1125	186,1
Bi_2S_3	>1023	324,6	NiS	>1073	186,8
Sb_2S_3	819	363,1	Na_2S	1223	201,5
As_2S_3	580	364,5	Li_2S	1223	248,7
MgO	3075	238,7			

Можно привести много других примеров подобных соотношений. Они показывают, что сама по себе энергия решетки (прочность химических связей) не определяет устойчивости минерала. Эта величина характеризует химическое сродство атомов, составляющих минералы, причем при разрушении решетки атомы переходят в расплав (плавление) или раствор (растворение), и характер этого сродства атомов (высокое или низкое сродство) в общих чертах большей частью сохраняется или изменяется незакономерно. Поэтому для определения устойчивости кристалла энергия решетки должна рассматриваться относительно аналогичной величины энергии атомизации продуктов ее разрушения (раствора, расплава или новых минеральных образований). Можно полагать, что в первом приближении эту разность энергетических уровней характеризует тепловой эффект (энтальпия) растворения, плавления или превращения минералов. Действительно, как было показано выше (см. фиг.1), энтальпия реакций в общем сравнительно мало зависит от температуры, и характер ее изменения одинаков для однотипных реакций, так что в грубой схеме можно полагать:

$$\Delta Z_0^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} \approx \Delta H_m^{\circ},$$

где ΔH_m° - энтальпия плавления сульфидов или окислов (при $T_{\text{пл}}$).

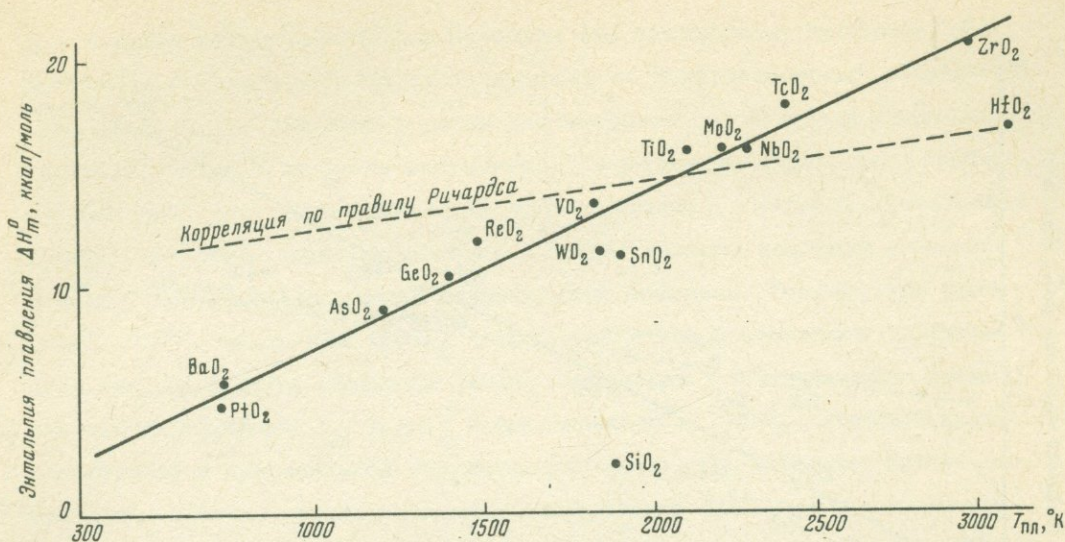
Эта величина для однотипных соединений должна быть тем выше, чем выше их термическая устойчивость (температура плавления).

Прямая связь между теплотой и температурой плавления простых соединений отмечалась Ричардсом, которым была выведена следующая эмпирическая константа пропорциональности (Свеллин, 1968):

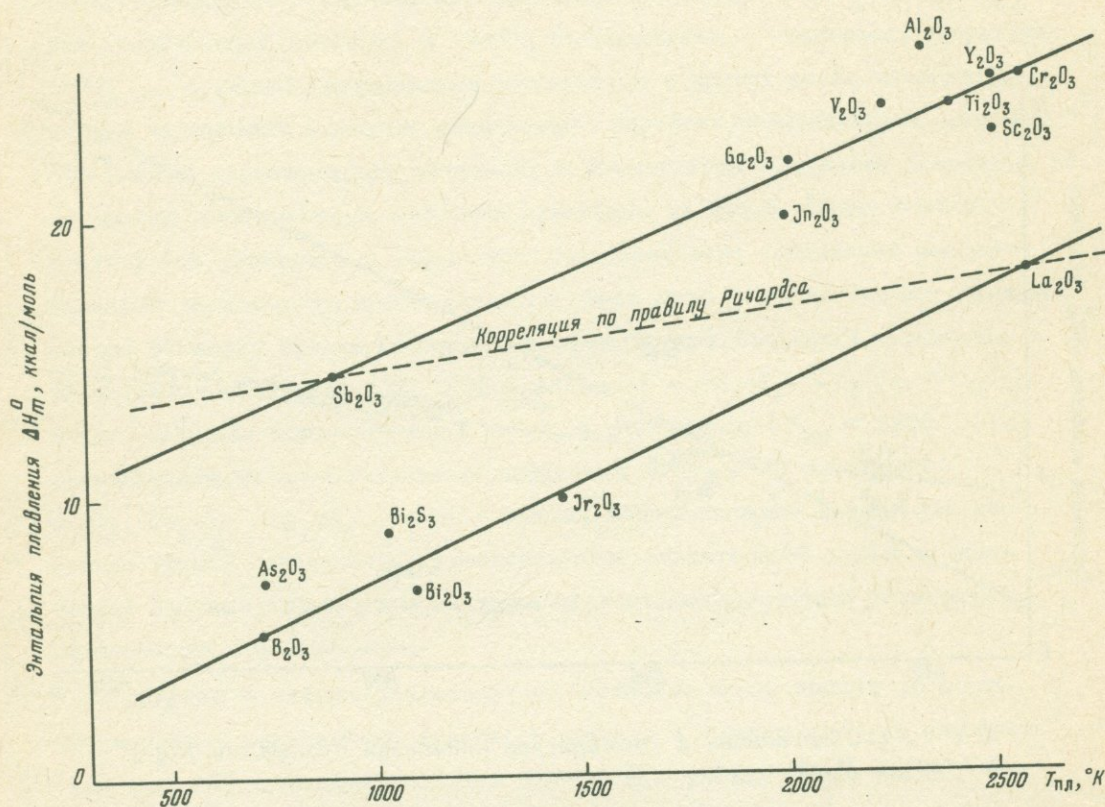
$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T} \approx 8,73 \text{ дж/град} \cdot \text{моль} = 2,086 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Но для сульфидов и окислов намечается более значительная прямая зависимость тепловых эффектов и температуры плавления (фиг. 8-11):

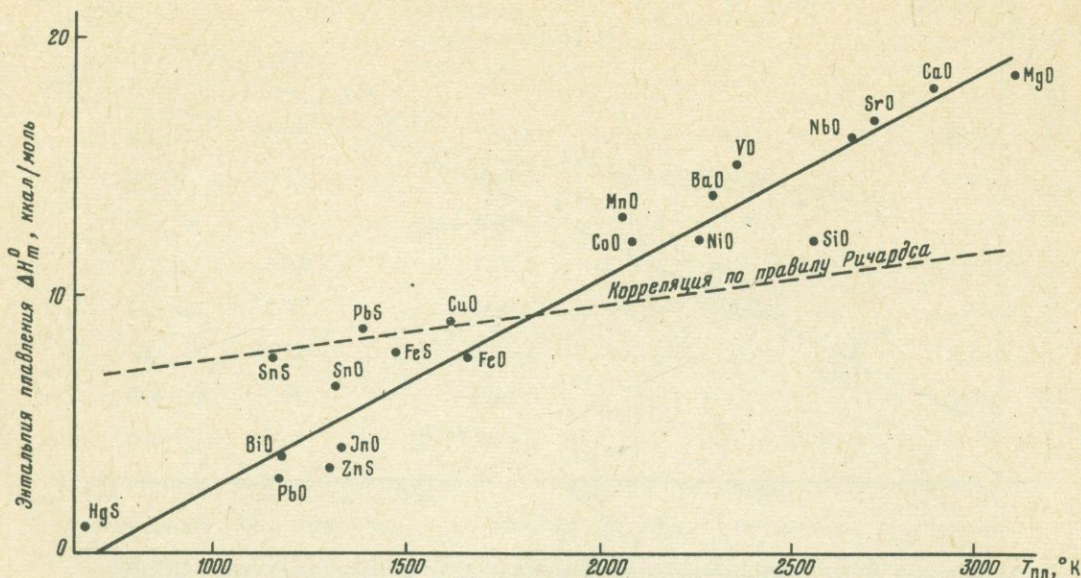
$$\left(\frac{\partial \Delta H_m}{\partial T} \right)_{P=1 \text{ атм}} \approx 7,2 \text{ кал/град}.$$



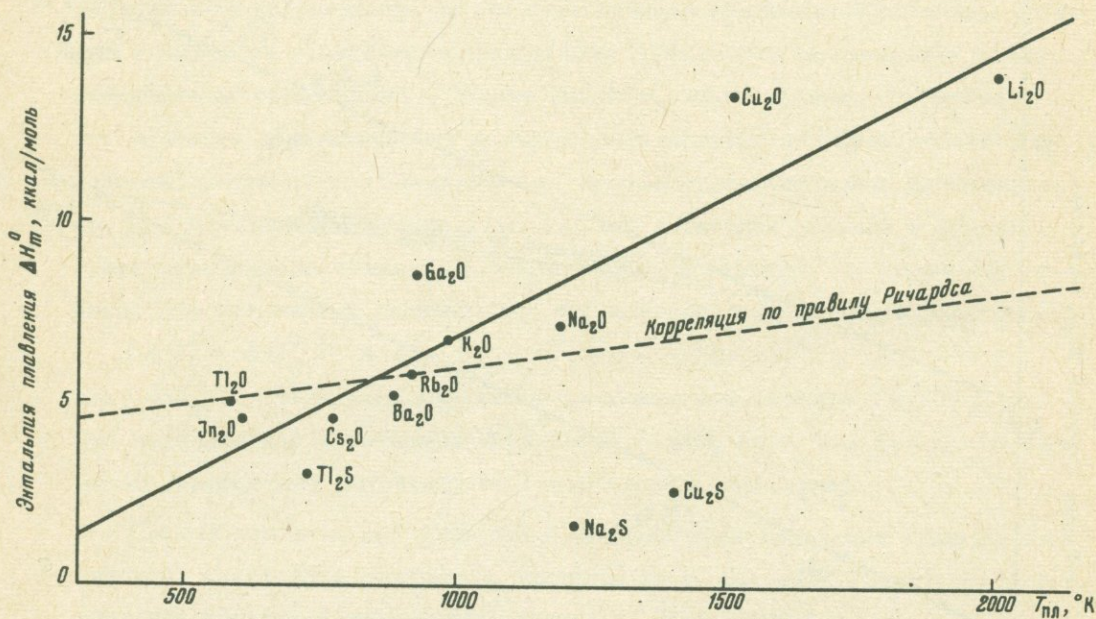
Ф и г. 8. Соотношение энтальпии ΔH_m и температуры (T, K) плавления окислов типа MO_2 (Берч и др., 1949; Справочник химика, 1964)



Ф и г. 9. Соотношение энтальпий ΔH_m и температуры (T, K) плавления сульфидов M_2S_3 и окислов M_2O_3



Ф и г. 10. Энтальпия и температура плавления сульфидов MS и окислов MO



Ф и г. 11. Энтальпия и температура плавления сульфидов M_2S и окислов M_2O

Для окислов четырехвалентных металлов эта зависимости тепловых эффектов от температуры плавления показана на корреляционном графике (см. фиг. 8). Она довольно строгая для соединений одинаковой кристаллической структуры, но резко нарушается с изменением структуры (особенно при изменении координационного числа металла). Например, соединений GeO_2 и SnO_2 кристаллизуются в тетрагональной сингонии и имеют структуру рутила с шестерной координацией металлов. Температура плавления SnO_2 выше, чем GeO_2 , в соответствии с различием тепловых эффектов, но теплота плавления резко снижается (с нарушением прямой зависимости величин T_m и ΔH_m^0) при переходе к SiO_2 , который кристаллизуется в тригональной сингонии. Основную роль в данном случае сыграло образование кремнекислородных тетраэдров с жесткими наполовину ковалентными химическими связями, которые полностью не разрушаются при плавлении (кремнекислородные группировки сохраняются и в расплаве; Белов, 1960), что и объясняет сравнительно небольшой тепловой эффект плавления (приблизительно в 5 раз меньше теплового эффекта плавления GeO_2 и SnO_2). Отсутствует прямая зависимость величин T_m и ΔH_m^0 также в парах HfO_2 (кубическая сингония, структура CaF_2 с восьмерной координацией металла) и ZrO_2 (моноклинная сингония, структура ZrO_2 с семерной координацией металла) и в других рядах неизоструктурных соединений металлов одинаковых подгрупп периодической системы.

Данные о зависимости энтальпии и температуры плавления окислов и сульфидов трехвалентных металлов приведены на фиг. 9. Ввиду большой структурной сложности и дефектного состояния этих соединений рассматриваемая зависимость прослеживается здесь лишь в общих чертах: намечается обширная группа минералов с относительно большими тепловыми эффектами плавления ($\Delta H_m > 20$ ккал/моль) - Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 и др. - верхняя корреляционная линия, и соединения ($T_{\text{пл}} < 1500^\circ \text{K}$) со сравнительно малыми тепловыми эффектами ($H_m < 10$ ккал/моль) - V_2O_3 , Bi_2O_3 , Bi_2S_3 и др. - нижняя корреляционная линия. Эта последняя группа соединений характеризуется значительной ролью в кристаллах прочных ковалентных связей между атомами, которые не полностью разрушаются при плавлении.

Сульфиды и окислы двухвалентных металлов более просты по строению и прямая зависимость теплового эффекта и температуры их плавления (см. фиг. 10) выражена довольно строго. На графике также видно, что сульфиды этой группы плавятся в общем при более низкой температуре даже при близких величинах тепловых эффектов плавления (см. FeS и FeO , SnS и SnO и др.). Особое положение занимает окисел кремния

SiO_2 , отличающийся относительно небольшой теплотой плавления.

Сульфиды и окислы одновалентных металлов в отношении их термической устойчивости характеризуются графиком (см. фиг. 11). Они являются однородными соединениями с существенно ионными химическими связями, и поэтому рассматриваемая корреляция проявлена в них довольно отчетливо, но она неодинакова для окислов и сульфидов: сульфиды в этой группе имеют приблизительно такую же термическую устойчивость, как и окислы, но отличаются значительно более низким тепловым эффектом плавления (см. на графике Cu_2O и Cu_2S , Na_2O и Na_2S , Tl_2O и Tl_2S). Корреляционная линия на фиг. 11 относится к окислам.

Таким образом, в этой части на примере простых сульфидов и окислов была показана исключительная важность термодинамической характеристики минералов, в частности энергии кристаллической решетки минералов, в исследовании их кристаллохимического строения и физических свойств. В то же время необходимо подчеркнуть, что энергия кристаллической решетки не связана однозначно с термической, динамической или химической устойчивостью минералов, и попытки отыскания такой связи, которые настойчиво ведутся в минералогии со времени работ А.Е.Ферсмана, представляются мало оправданными. Устойчивость определяется разностью энергетических уровней минерала и продуктов его разрушения (расплава, новых минеральных фаз или раствора).

ДИАГРАММЫ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ КИСЛОРОДА
И СЕРЫ

Различия металлов по химическому сродству к кислороду и сере давно привлекают внимание исследователей (Летников, 1965; Лебедев, 1957; Щербина, 1969). Уже на ранних этапах развития геохимии (Гольдшмидт, 1933; Ферсман, 1937 и др.) оно явилось основой разделения элементов на две основные группы - литофильные (Si, Al, Be, Mg, Ca и др.) и халькофильные (Cu, Zn, Pb и др.), чем подчеркивалась общая закономерность геохимической дифференциации вещества Земли.

Режим серы и кислорода имеет основное значение и в процессах рудообразования, что особенно подчеркивалось А.Г.Бетехтиным (1953). В методическом отношении анализу режима серы и кислорода способствовало введение Д.С.Коржинским (1948) качественных диаграмм химических потенциалов кислорода и серы. В настоящей работе эти диаграммы используются в исследовании химического сродства металлов к кислороду и сере, но для этого оказалось необходимым перейти к построению их на количественной основе.

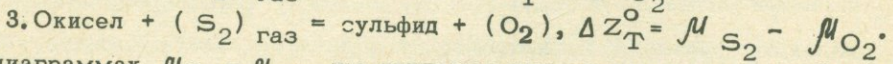
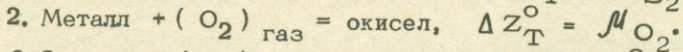
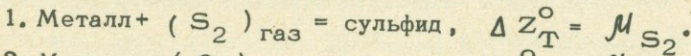
Химические потенциалы газобразных кислорода μ_{O_2} и серы μ_{S_2} слагаются из величин молярной свободной энергии при $0^\circ K$ и $P = 1$ атм, которые невозможно вычислить или определить экспериментально (μ_o^o - остаточная энергия), и приращений их при нагревании ($\mu_T^o \approx - \int_0^T S_{газ} dT$) и понижении давления ($\mu_P = \int_1^P V_{газ} dP \approx RT \ln P$); $\mu_{O_2} = \mu_o^o + \mu_T^o + \mu_P$; $\mu_{S_2} = \mu_o^o + \mu_T^o + \mu_P$. Величины $\mu_{O_2} - \mu_o^o = \mu_P + \mu_T^o$ принято называть эффективными химическими потенциалами, а значения ($\mu_{O_2})_P = \mu_{O_2} - \mu_o^o - \mu_T^o$ ($\mu_{S_2})_P = \mu_{S_2} - \mu_o^o - \mu_T^o$) относительными химическими потенциалами этих компонентов. Эффективные потенциалы при стандартном давлении ($\mu_o^o - \mu_T^o$) определяются спектроскопически (отрицательные значения, в кал/моль; Краткий справочник..., 1967):

Кислород (O_2) - 12537 (298,15 $^\circ K$), 22 832 (500 $^\circ K$), 39 229 (800 $^\circ K$), 50 691 (1000 $^\circ K$), 80 704 (1500 $^\circ K$).

Сера (S_2) - 14 382 (298,15 $^\circ K$), 25 837 (500 $^\circ K$), 44 091 (800 $^\circ K$), 56 830 (1000 $^\circ K$), 90 157 (1500 $^\circ K$).

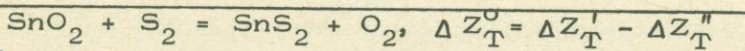
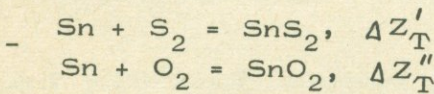
Этими цифрами определяется связь между указанными двумя формами выражения химических потенциалов. Ниже используются относительные химические потенциалы, непосредственно связанные с парциальным давлением кислорода и серы (индекс "P" у знака химического потенциала $(\mu_{O_2})_P$ и $(\mu_{S_2})_P$ в дальнейшем может опускаться).

В исследовании химического сродства металлов к сере и кислороду основное значение имеют три типа реакций:

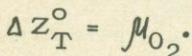
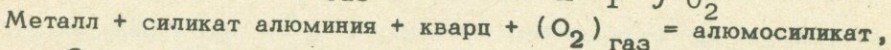
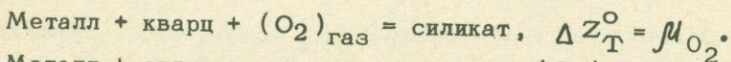


На диаграммах $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$ им отвечают три системы равновесий: вертикальные линии $(\partial \mu_{O_2} / \partial \mu_{S_2})_T = \infty$, горизонтальные линии $(\partial \mu_{O_2} / \partial \mu_{S_2})_T = 0$ и под углом 45° , $(\partial \mu_{O_2} / \partial \mu_{S_2})_T = 1$.

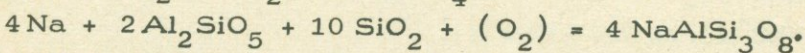
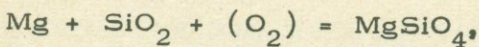
Диаграммы позволяют непосредственно судить о химическом сродстве металлов к кислороду и сере: чем выше для данного металла химические потенциалы серы или кислорода, необходимые для достижения равновесия реакций первого и второго типов (при постоянстве температуры), тем ниже химическое сродство этого металла к кислороду или сере. Системы равновесий третьего типа определяют химическое сродство металлов к сере относительно сродства к кислороду. Соответствующие реакции вытеснения кислорода серой могут получаться как разность реакций первых двух типов, например:



Рассмотрение химического сродства металлов к сере и кислороду было бы неполным без учета других геохимических особенностей минералообразования, и прежде всего наличия или отсутствия в системе кварца или силикатов алюминия, с участием которых реакции, ограничивающие области устойчивости металлов по давлению кислорода, приобретают следующий вид:



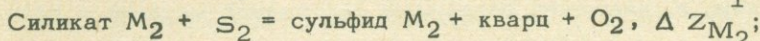
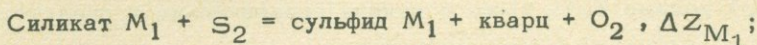
Например,



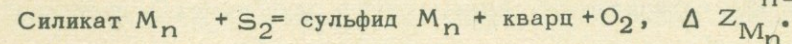
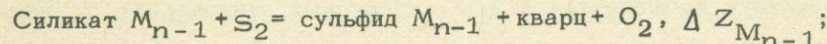
В дальнейшем обсуждаются также реакции, связывающие силикат - сульфид (+ кварц) и окисел - сульфид, определяющие ряды металлов одинаковой

валентности $M_1, M_2, \dots, M_{n-1}, M_n$ по их способности образовывать сульфиды или кислородные соединения:

1. Силикат - сульфид:

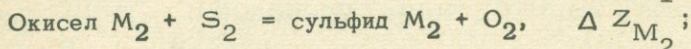
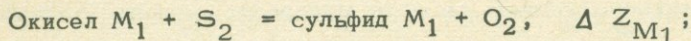


.....

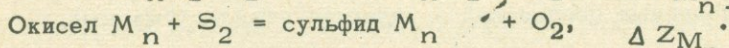
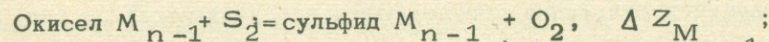


Например, $Fe_2SiO_4 + S_2 = 2FeS + SiO_2 + O_2$ и др.

2. Окисел сульфид:



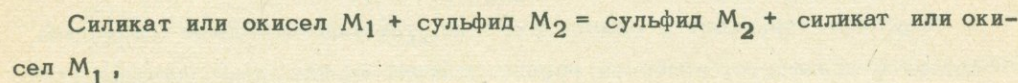
.....



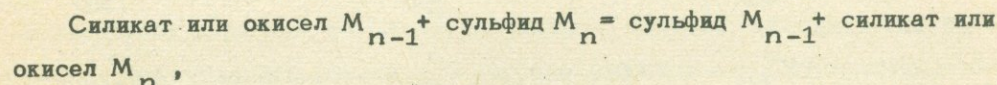
Например, $SnO_2 + S_2 = SnS_2 + O_2, SiO_2 + S_2 = SiS_2 + O_2$ и т.д.

Значения свободных энергий подобных реакций ($\Delta Z_{M_1}, \Delta Z_{M_2}, \dots, \Delta Z_{M_{n-1}}, \Delta Z_{M_n}$) при каждой данной температуре находятся в обратной зависимости от величин химического сродства металлов к сере относительно их сродства к кислороду при наличии кварца (равновесия с силикатами) или в его отсутствие (равновесие с окислами): с возрастанием ΔZ при постоянстве μ_{O_2} требуется все более высокий химический потенциал серы во флюидах для превращения силиката или окисла металла в сульфид ($\mu_{S_2} = \Delta Z_T + \mu_{O_2}$).

Допустим, что свободные энергии рассматриваемых реакций увеличиваются в последовательности $\Delta Z_{M_1} < \Delta Z_{M_2} < \dots < \Delta Z_{M_{n-1}} < \Delta Z_{M_n}$. Этим намечается ряд убывающего сродства металлов к сере относительно сродства к кислороду: $M_1 - M_2 - \dots - M_{n-1}, M_n$. Этот ряд показывает, что устойчивым парагенезисом при каждой данной температуре является сульфид металла (например, сульфид M_2) с силикатами или окислами всех последующих в ряду металлов (с окислами M_{n-1}, M_n) и силикат или окисел этого металла (окисел M_2) с сульфидами всех предыдущих металлов (с сульфидом M_1). Свободные энергии обменных реакций:



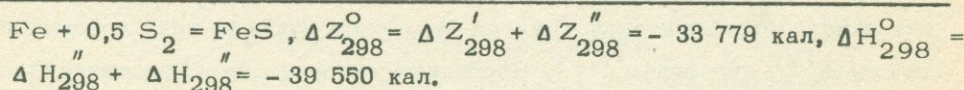
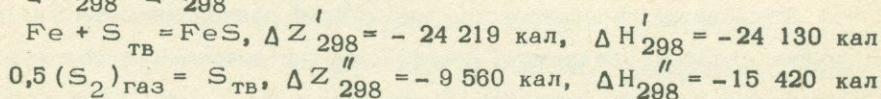
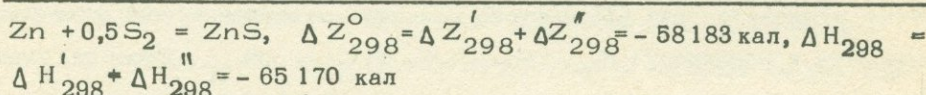
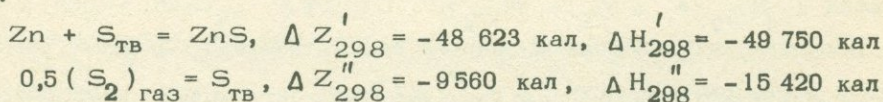
.....



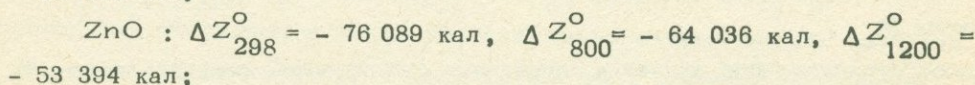
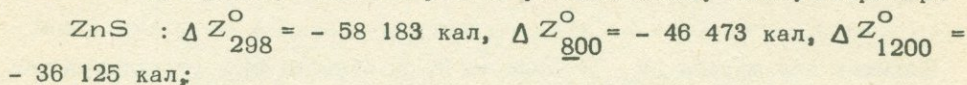
имеют отрицательное значение, определяя смещенность реакций вправо. В случаях, когда рассматриваемые металлы $M_1, M_2, \dots, M_{n-1}, M_n$

не дают самостоятельных минералов, а образуют примеси в других силикатах или окислах и сульфидах, отношение содержания металла (например, M_2) к содержаниям всех последующих по ряду металлов ($M_2:M_{n-1}$, $M_2:M_n$ и др.) должно быть выше в окисле сравнительно с равновесным с ним сульфидом, и, наоборот, отношение содержания металла к содержаниям предыдущих металлов ($M_2:M_1$ и др.) более высокое в сульфиде. Перераспределение компонентов в этих сульфидных равновесиях с изменением температуры определяется температурной зависимостью свободной энергии обменных реакций, что в дальнейшем рассматривается на конкретных примерах.

В сводках термодинамических свойств минералов, использованных в этой работе (Верятин и др., 1965; Robie, Waldbaum, 1968), свободные энергии и энтальпии образования минералов (ΔZ^O и ΔH^O) кислородных соединений и сульфидов определяются неодинаковыми по типу реакциями. Для кислородных соединений в качестве стандартных выбраны реакции твердых металлов с газообразным кислородом ($M_{ТВ} + nO_2 = MO_{2n}$ и др.), а образование сульфидов стандартизировано твердофазовыми реакциями ($M_{ТВ} + nS_{ТВ} = MS_n$). Поэтому стандартные величины ΔZ_{298}^O характеризуют химическое сродство металлов к кислороду и сере, которые находятся в различном агрегатном состоянии (к молекулярному газу O_2 и к кристаллической сере S ромбической сингонии). В табл. 9 - 11 изобарные потенциалы образования сульфидов пересчитаны на новую реакцию $nM_{ТВ} + S_2 = M_nS_2$. Это поясняется ниже на примере сфалерита и пирротина:



Пересчет приводит к единой системе термодинамические свойства окислов и сульфидов, облегчая расчет реакций между ними, например:



$\text{FeS} : \Delta Z_{298}^{\circ} = -33\,779$ кал, $\Delta Z_{800}^{\circ} = -26\,999$ кал, $\Delta Z_{1200}^{\circ} = -20\,419$ кал;

$\text{FeO} : \Delta Z_{298}^{\circ} = -58\,750$ кал, $\Delta Z_{800}^{\circ} = -50\,889$ кал, $\Delta Z_{1200}^{\circ} = -44\,772$ кал.

Эти величины непосредственно сопоставимы. Они показывают, что и у цинка, и у железа химические связи с кислородом прочнее, чем связи с серой, но по соотношению химического сродства с серой и кислородом эти металлы резко различны, что следует из реакций вытеснения кислорода серой:

1. $\text{ZnO} + 0,5 \text{S}_2 = \text{ZnS} + 0,5 \text{O}_2$, $\Delta Z_{298}^{\circ} = 17\,906$ кал, $\Delta Z_{800}^{\circ} = 17\,563$ кал, $\Delta Z_{1200}^{\circ} = 17\,269$ кал.

2. $\text{FeO} + 0,5 \text{S}_2 = \text{FeS} + 0,5 \text{O}_2$, $\Delta Z_{298}^{\circ} = 24\,271$ кал, $\Delta Z_{800}^{\circ} = 24\,890$ кал, $\Delta Z_{1200}^{\circ} = 24\,353$ кал.

Сопоставление полученных цифр свидетельствует об относительно большем химическом сродстве к сере цинка по сравнению с железом в широком температурном интервале. Количественно это различие элементов по химическому сродству определяется разностью величин свободных энергий первой и второй реакций $\Delta Z^{\circ} = \Delta Z_1^{\circ} - \Delta Z_2^{\circ}$, что определяет приращение свободной энергии обменной реакции:

$\text{ZnO} + \text{FeS} = \text{ZnS} + \text{FeO}$, $\Delta Z_{298}^{\circ} = -6365$ кал, $\Delta Z_{800}^{\circ} = -7327$ кал, $Z_{1200}^{\circ} = -7084$ кал.

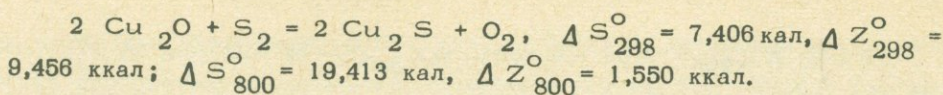
Эти соотношения в широком температурном интервале (298–1300°K) подробно рассматриваются в разделе, посвященном равновесиям твердых растворов сульфидов и окислов.

Основные тенденции температурных зависимостей сводятся к следующему. Реакции типа металл + S_2 = сульфид и металл + O_2 = окисел, как и другие любые реакции с поглощением летучих компонентов, в общем случае являются экзотермическими (имеют отрицательную энтропию и энтальпию), и, следовательно, возрастание температуры должно понижать химическое сродство металлов к газообразным сере и кислороду $(\partial \Delta Z / \partial T)_P = -\Delta S$. Например:

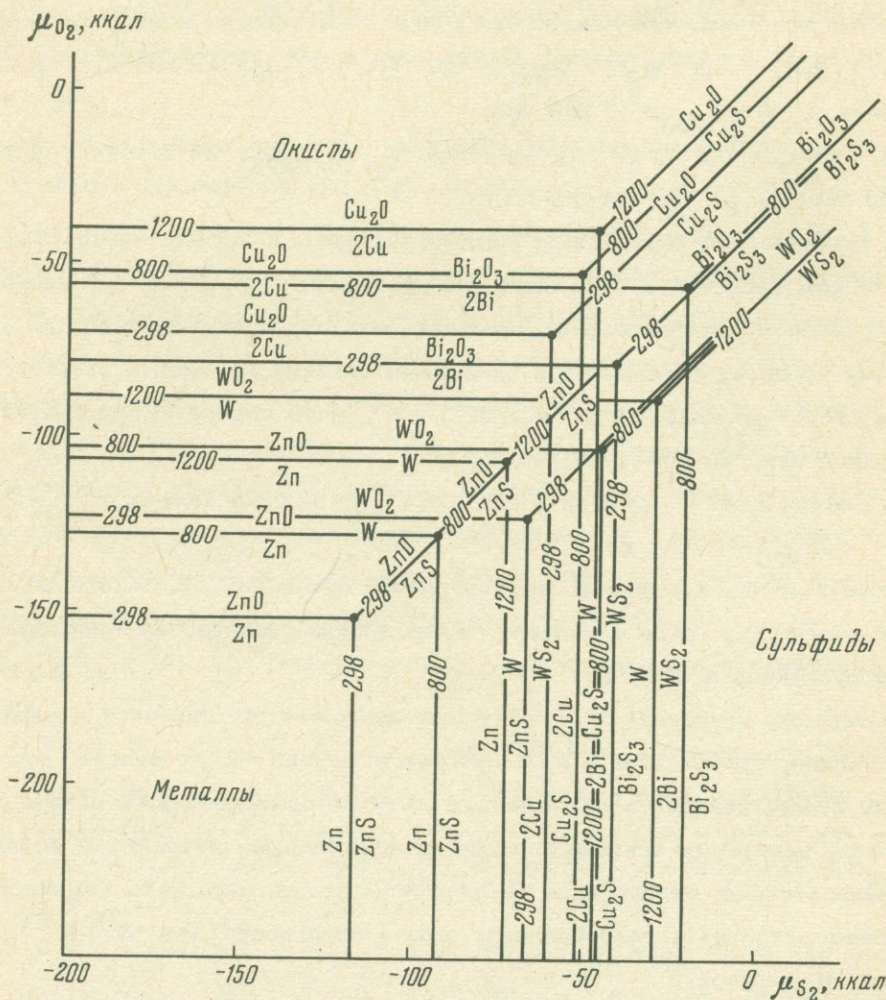
1. $4 \text{Cu} + \text{S}_2 = 2 \text{Cu}_2\text{S}$, $\Delta S_{298}^{\circ} = -28,67$ кал, $\Delta Z_{298}^{\circ} = -60,588$ ккал;
 $\Delta S_{800}^{\circ} = -13,05$ кал, $\Delta Z_{800}^{\circ} = -51,478$ ккал.

2. $4 \text{Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{Cu}_2\text{O}$, $\Delta S_{298}^{\circ} = -36,076$ кал, $\Delta Z_{298}^{\circ} = -70,044$ ккал;
 $\Delta S_{800}^{\circ} = -32,463$ кал, $\Delta Z_{800}^{\circ} = -53,028$ ккал.

Но энтропийный эффект реакций окисления по абсолютной величине обычно выше, чем эффект реакций образования сульфидов (т.е. сродство металлов к кислороду с ростом температуры убывает быстрее, чем сродство к сере), и поэтому относительное химическое сродство металлов к газообразной сере (относительно сродства к кислороду) с ростом температуры возрастает:

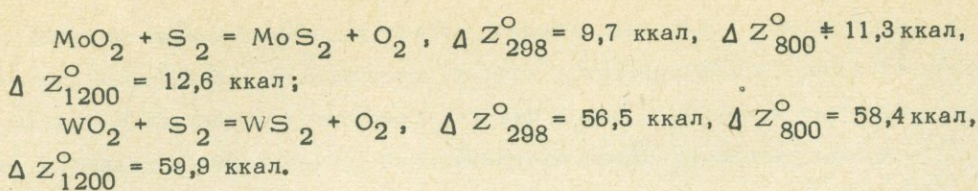


Эти соотношения наглядно вырисовываются на диаграмме химических потенциалов $\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{S}_2}$ (фиг. 12) по взаимному расположению изотерм 298, 800 и 1200°K, относящихся к реакциям различного типа. С возрастанием температуры на диаграмме расширяются поля устойчивости элементов в металлическом состоянии за счет полей окислов и сульфидов.

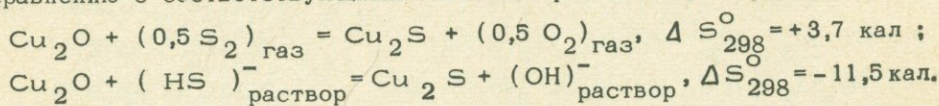


Ф и г. 12. Изотермы $T^\circ\text{K}$ равновесий металлов, сульфидов и окислов на диаграмме относительных химических потенциалов газообразных кислорода (O_2) и серы (S_2).

При этом сродство металлов к кислороду в общем случае снижается быстрее, чем сродство их к сере, так что поля устойчивости сульфидов увеличиваются за счет полей окислов. Из этой закономерности выпадают лантан, индий, галлий, молибден и вольфрам, окислы которых вытесняются сульфидами с понижением температуры. Например:



Возрастание положительной свободной энергии этих реакций с повышением температуры свидетельствует о все большем смещении реакций влево, в сторону образования окислов. Но такие соотношения необычны, в подавляющем большинстве подобных реакций повышение температуры сопровождается уменьшением величины свободной энергии (ΔZ_T°), т.е. проявляется тенденция замещения окислов сульфидами. На первый взгляд, это противоречит опыту изучения рудных месторождений, на которых смена окисного оруденения сульфидным обычно происходит не с повышением, а с понижением температуры (смена магнетита пиритом, касситерита сульфидами олова и т.д.). Но в этом случае температурная зависимость осложняется наличием гидротермальных растворов и взаимодействием сульфидов и окислов с ионами серы (S^{2-} , HS^- , HSO_4^- и др.) и кислорода (O^{2-} , OH^-), находящимися в растворах. Энтропийный эффект реакций между сульфидами и окислами с участием ионов, как правило, имеет противоположный знак по сравнению с соответствующими газовыми реакциями, например:



Окисная форма металла в случае ионного равновесия при участии водного раствора является более высокотемпературной и при повышении температуры должна вытеснять сульфидную форму, что соответствует наблюдаемым соотношениям. В табл. 8 приводится сопоставление ряда сульфидно-окисных равновесий, рассчитанных, с одной стороны, при участии газов S_2 и O_2 и, с другой стороны - ионов в водных растворах (HS^- и OH^-), данные по которым заимствованы из работы В.М. Латимера (1954). Температурная зависимость ионных равновесий показана на диаграмме относительных химических потенциалов $\int \mu(\text{OH}^-)$ и $\int \mu(\text{HS}^-)$ (фиг. 13). Она рассчитана при допущении постоянства энтропийных эффектов реакций, т.е. очень приблизительно, и отражает только общую тенденцию температурного смещения окисно-сульфидных равновесий при участии водных растворов.

Ионные равновесия при высоких температурах очень сложны, и точные расчеты их сопряжены с большими трудностями (в настоящей работе ионные равновесия детально не рассматриваются).

Диаграммы химических потенциалов кислорода и серы ($\int \mu_{\text{O}_2} - \int \mu_{\text{S}_2}$) представляются наиболее удобной основой сопоставления металлов в отношении химического сродства к кислороду и сере и общей индифферентности их к этим элементам, характеризующей тенденцию металлов выделять-

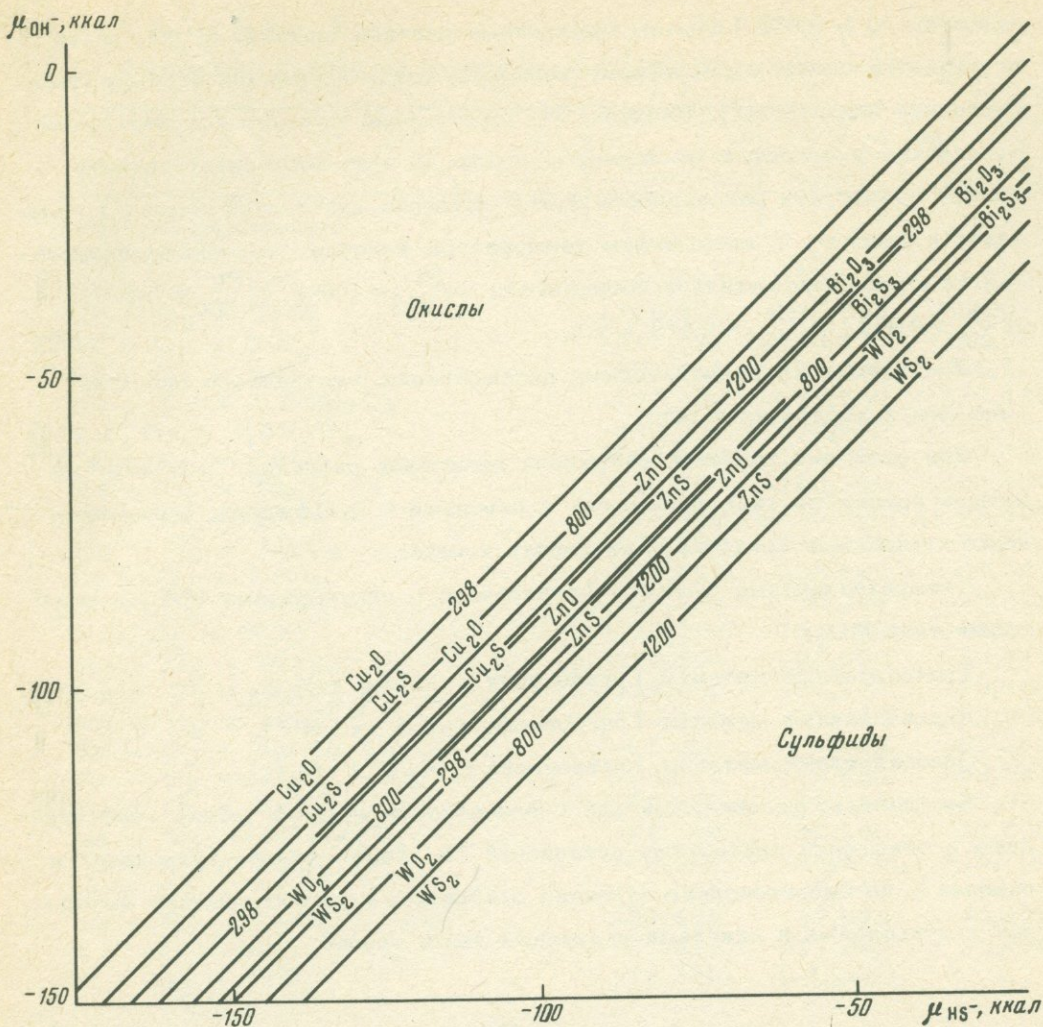
ся в самородном состоянии. Каждый металл на этих диаграммах (см. фиг. 12 и др.) характеризуется полями устойчивости его в форме сульфида (сродство к сере), в форме окисла (сродство к кислороду) и в металлическом состоянии. Поля металлической устойчивости и являются геометрическим выражением тенденции самородности металлов. Размеры этих полей зависят от суммарного сродства металлов к кислороду и сере, и равняются произведениям химических потенциалов кислорода и серы в равновесиях их с окислами ($M + O_2 = MO_2$) и сульфидами ($M + S_2 = MS_2$).

Т а б л и ц а 8

Сопоставление свободной энергии ΔZ_T^0 некоторых окисно-сульфидных реакций (в температурном интервале 298-1200°K) с участием газов O_2 и S_2 и ионов $(HS)^-$ и $(OH)^-$ в водных растворах

Реакция	ΔZ_T , ккал		
	298	800	1200
$2 Cu_2O + S_2 = 2 Cu_2S + O_2$	9,456	1,550	-6,214
$Cu_2O + HS^- = Cu_2S + OH^-$	-26,308	-20,957	-16,693
$2 ZnO + S_2 = 2 ZnS + O_2$	35,812	35,126	34,538
$ZnO + HS^- = ZnS + OH^-$	-13,131	-6,214	-0,701
$2/3 Bi_2O_3 + S_2 = 2/3 Bi_2S_3 + O_2$	37,312	35,758	-
$1/3 Bi_2O_3 + HS^- = 1/3 Bi_2S_3 + OH^-$	-12,377	-5,741	-
$WO_2 + S_2 = WS_2 + O_2$	56,534	58,400	59,900
$1/2 WO_2 + HS^- = 1/2 WS_2 + OH^-$	-2,430	4,909	10,757

Эти равновесные потенциалы имеют отрицательные значения для большинства металлов (с повышением потенциалов абсолютные величины их уменьшаются). Поэтому размеры полей находятся в обратной зависимости от величин произведений потенциалов серы и кислорода: $(\mu_{O_2} \cdot \mu_{S_2})_{Pt} = 739$; $(\mu_{O_2} \cdot \mu_{S_2})_{Ir} = 1559$; $(\mu_{O_2} \cdot \mu_{S_2})_{Os} = 2087$; $(\mu_{O_2} \cdot \mu_{S_2})_{Mo} = 12\ 919$. Кроме того, возможны положительные величины равновесных относительных химических потенциалов серы и кислорода. Чтобы унифицировать отсчет химических потенциалов, примем за условный нуль отсчета химические потенциалы серы и кислорода $\mu_{O_2} = \mu_{S_2} = -400$ ккал, что определяет размер площадей устойчивости любого элемента (M) в металлическом состоянии произведением $[(400 + \mu_{S_2})(400 + \mu_{O_2})]^M$. В дальнейшем будет показано, что наиболее высоким значением этой величины в стандартных условиях отличается серебро, относительно которого $[N_T]^{Ag} = 1$, и определим показатель самородности (степень индиффе-



Фиг. 13. Изотермы равновесий сульфидов и окислов на диаграмме относительных химических потенциалов ионов $[\text{OH}^- \text{ и } \text{HS}^-]$ в водных растворах

рентности к кислороду и сере) других металлов:

$$N_T = \frac{[(400 + \mu_{\text{S}_2}) \cdot (400 + \mu_{\text{O}_2})]^M}{[(400 + \mu_{\text{S}_2}) \cdot (400 + \mu_{\text{O}_2})]^{Ag}}$$

Например, четырехвалентные элементы образуют следующий ряд в порядке понижения этой величины (при 298°K): Pt (0,961) - Ir (0,902) - Os (0,875) - Ru (0,861) - Re (0,756) - Sn (0,660) - W (0,645) - Mo (0,572) - Si (0,453) - Ti (0,395). В этом ряду каждый металл устойчив в самородном состоянии с окислами и сульфидами последующих элементов (Pt + IrS_2 , Sn + MoS_2 , Pt + WO_2 и т.д.), но практически нахождение в рудах металлов в самородном состоянии определяется

условием $N > 0,850$ (обычны самородные платина, иридий, осмий, редко встречается олово, но вольфрам, молибден, титан и кремний в самородном состоянии неизвестны). Величина N закономерно снижается с переходом от платины к иридию и от иридия к осмию. В этой последовательности должна возрастая рассеянность этих металлов платиновой группы в сульфидах и окислах. С повышением температуры величины условных показателей самородности металлов возрастают: $N_{298}^{Pt} = 0,961$, $N_{800}^{Pt} = 0,976$, $N_{298}^{Si} = 0,453$, $N_{800}^{Si} = 0,512$ и т.д..

Перейдем к систематическому рассмотрению химического сродства металлов к кислороду и сере.

При этом для удобства изложения материала разделим металлы на четыре группы по типу равновесий с окислами и сульфидами, определяющими химическое сродство к кислороду и сере:

Четырехвалентные металлы (равновесия с дисульфидами MS_2 и окислами типа MO_2).

Трехвалентные металлы (равновесия с M_2S_3 и M_2O_3).

Двухвалентные металлы (равновесия с MS и MO).

Одновалентные металлы (равновесия с M_2S и M_2O).

Это деление условно, так как о валентности металла можно говорить лишь в отношении конкретных соединений (в данном случае сульфидов и окислов), но оно позволяет наглядно отобразить взаимоотношения металлов с сульфидами и окислами указанных выше типов.

ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В этом разделе рассматривается химическое сродство металлов к кислороду и сере, определяемое их реакциями с окислами типа MO_2 и дисульфидами MS_2 . Название "четырехвалентные металлы" в данном случае условно. Если в окислах этой группы, кроме некоторых перекисей, металлы действительно находятся в четырехвалентном состоянии, то во многих дисульфидах, как отмечалось, сера связывается в комплексный ион $(S_2)^{2-}$ и валентность металла равна 2. Но чтобы унифицировать рассматриваемые равновесия, валентность кислорода и серы будем полагать равной 2, что определяет условное четырехвалентное состояние металлов в соединениях MO_2 и MS_2 .

В табл. 9 приведены результаты расчета в широком температурном интервале (298 - 1200 °К) основных равновесий рассматриваемой группы металлов. Они отвечают реакциям образования окислов $M + O_2 = MO_2$ и

Т а б л и ц а 9

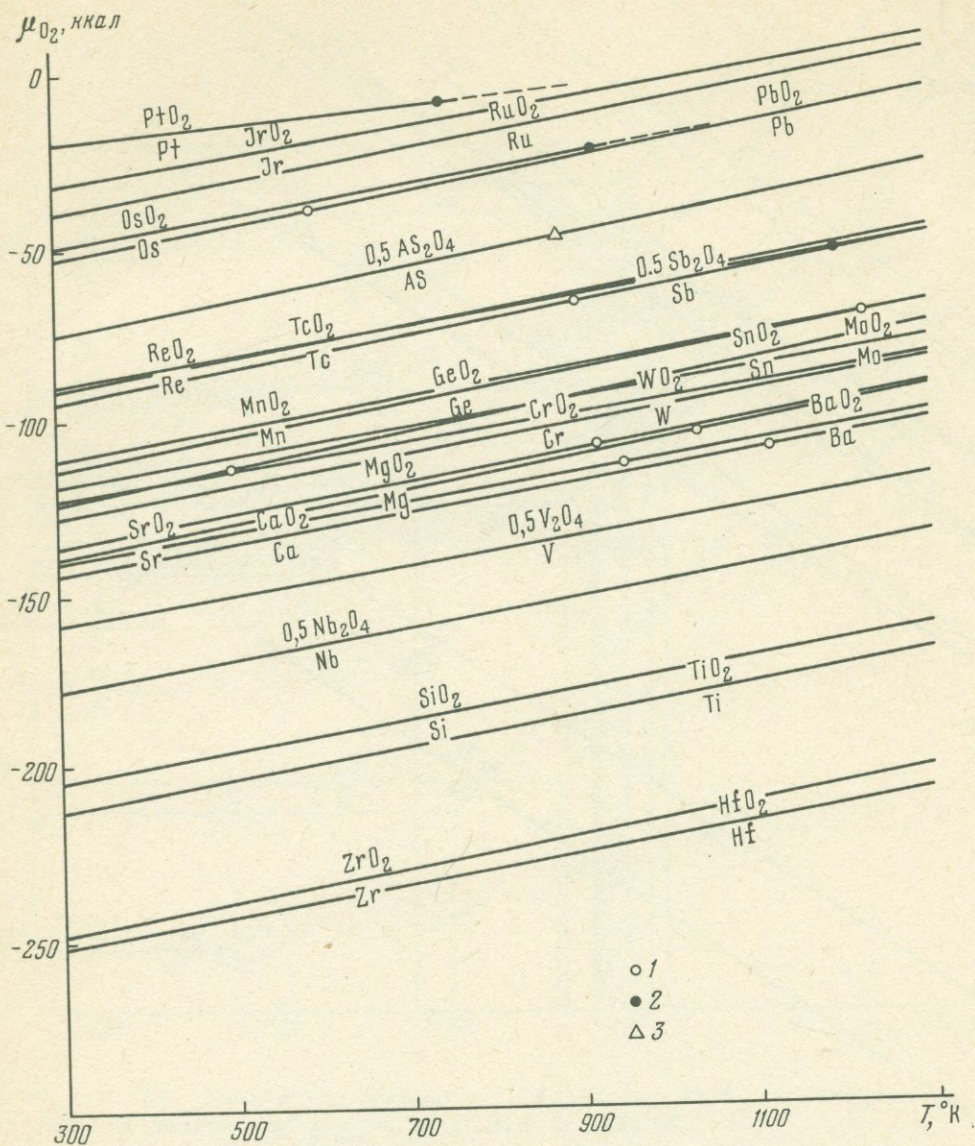
Равновесия металлов с сульфидами (MS_2) и окислами (MO_2)

Реакция образования	ΔZ_T , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
окислов			
Hf + O ₂ = HfO ₂	-252,566	-230,548	-213,828
Zr + O ₂ = ZrO ₂	-248,505	-225,699	-207,977
Ti + O ₂ = TiO ₂	-212,626	-190,899	-174,082
Si + O ₂ = SiO ₂	-204,646	-182,905	-166,175
Nb + O ₂ = 0,5Nb ₂ O ₄	-177,250	-155,750	-139,150
V + O ₂ = 0,5V ₂ O ₄	-158,000	-138,000	-123,250
Ca + O ₂ = CaO ₂	-143,500	-123,000	-107,000
Ba + O ₂ = BaO ₂	-140,500	-120,200	-104,500
Sr + O ₂ = SrO ₂	-139,600	(-116,600)	(-98,400)
Mg + O ₂ = MgO ₂	-135,700	-114,100	-96,800
Cr + O ₂ = CrO ₂	-126,900	-105,900	-89,000
Sn + O ₂ = SnO ₂	-124,266	-99,224	-79,525
W + O ₂ = WO ₂	-123,100	-103,600	-88,100
Mo + O ₂ = MoO ₂	-118,694	-98,590	-83,472
Ge + O ₂ = GeO ₂	-114,800	-91,372	-73,189
Mn + O ₂ = MnO ₂	-111,350	-89,600	-72,900
Sb + O ₂ = 0,5Sb ₂ O ₄	-94,000	-71,985	-53,351
Tc + O ₂ = TcO ₂	-90,900	-68,923	-52,047
Re + O ₂ = ReO ₂	-90,620	-69,444	-53,251
As + O ₂ = 0,5As ₂ O ₄	-74,500	-52,500	-33,500
Pb + O ₂ = PbO ₂	-52,300	-29,400	-11,400
Os + O ₂ = OsO ₂	-49,396	-28,349	-
Ru + O ₂ = RuO ₂	-39,568	-17,898	-0,698
Ir + O ₂ = IrO ₂	-31,545	-11,260	3,520
Pt + O ₂ = PtO ₂	-19,336	(-7,800)	-
Реакция образования сульфидов			
La + S ₂ = LaS ₂	-161,116	(-136,313)	(-116,548)
Mo + S ₂ = MoS ₂	-108,947	-87,280	-70,922
Ti + S ₂ = TiS ₂	-97,991	-77,119	-
Si + S ₂ = SiS ₂	-67,970	-48,132	-32,932
W + S ₂ = WS ₂	-66,566	-45,200	-28,200
Ru + S ₂ = RuS ₂	-57,755	-35,827	-
Fe + S ₂ = FeS ₂	-57,416	-33,655	-
Sn + S ₂ = SnS ₂	-57,148	-33,768	-15,347
Co + S ₂ = CoS ₂	(-52,966)	(-28,466)	-
Re + S ₂ = ReS ₂	-50,000	-30,066	-14,867
Ir + S ₂ = IrS ₂	-49,513	-	-
Os + S ₂ = OsS ₂	-42,261	-21,257	-
Pt + S ₂ = PtS ₂	-38,236	-16,646	-
Обменная реакция			
PtO ₂ + S ₂ = PtS ₂ + O ₂	-18,900	-	-
RuO ₂ + S ₂ = RuS ₂ + O ₂	-18,187	-17,929	-
IrO ₂ + S ₂ = IrS ₂ + O ₂	-17,968	-	-

Т а б л и ц а 9 (окончание)

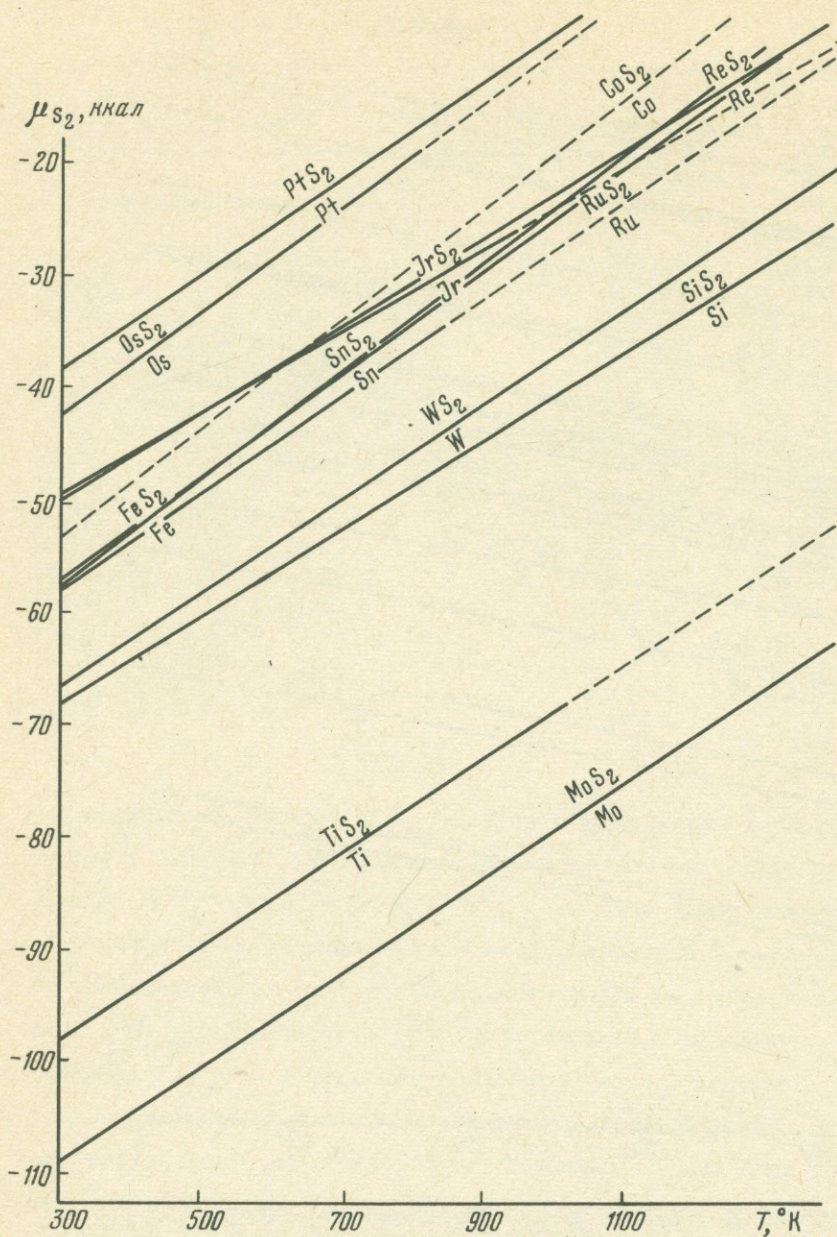
Обменная реакция	ΔZ_T , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
$\text{OsO}_2 + \text{S}_2 = \text{OsS}_2 + \text{O}_2$	7,135	7,092	-
$\text{MoO}_2 + \text{S}_2 = \text{MoS}_2 + \text{O}_2$	9,747	11,310	12,550
$\text{ReO}_2 + \text{S}_2 = \text{ReS}_2 + \text{O}_2$	40,620	39,378	38,384
$\text{WO}_2 + \text{S}_2 = \text{WS}_2 + \text{O}_2$	56,534	58,400	59,900
$\text{SnO}_2 + \text{S}_2 = \text{SnS}_2 + \text{O}_2$	67,118	65,456	64,178
$\text{TiO}_2 + \text{S}_2 = \text{TiS}_2 + \text{O}_2$	114,635	113,780	-
$\text{SiO}_2 + \text{S}_2 = \text{SiS}_2 + \text{O}_2$	136,676	134,773	133,243
$\text{PtO}_2 + \text{IrS}_2 = \text{PtS}_2 + \text{IrO}_2$	-0,932	-	-
$\text{PtO}_2 + \text{RuS}_2 = \text{PtS}_2 + \text{RuO}_2$	-0,713	-	-
$\text{RuO}_2 + \text{IrS}_2 = \text{RuS}_2 + \text{IrO}_2$	-0,219	1,939	-
$\text{IrO}_2 + \text{MoS}_2 = \text{IrS}_2 + \text{MoO}_2$	-27,715	-31,178	-
$\text{MoO}_2 + \text{ReS}_2 = \text{MoS}_2 + \text{ReO}_2$	-30,873	-28,068	-25,834
$\text{ReO}_2 + \text{WS}_2 = \text{ReS}_2 + \text{WO}_2$	-15,914	-19,022	-21,516
$\text{WO}_2 + \text{SnS}_2 = \text{WS}_2 + \text{SnO}_2$	-10,584	-7,056	-4,278
$\text{SnO}_2 + \text{TiS}_2 = \text{SnS}_2 + \text{TiO}_2$	-47,517	-48,324	-
$\text{TiO}_2 + \text{SiS}_2 = \text{TiS}_2 + \text{SiO}_2$	-22,041	-20,993	-

дисульфидов $M + S_2 = MS_2$, реакциям вытеснения кислорода серой $MO_2 + S_2 = MS_2 + O_2$ и реакциям обмена металлами между окислами и сульфидами $M'O_2 + M''S_2 = M''O_2 + M'S_2$. Первым типом реакций определяется ряд металлов по величине химического сродства к кислороду, что наглядно представлено на диаграмме относительный химический потенциал кислорода (μ_{O_2}) - температура ($T, ^\circ K$) (фиг. 14). Наиболее высоким химическим сродством к кислороду обладают гафний, цирконий, титан, кремний, т.е. элементы, никогда не встречающиеся в самородном состоянии; наиболее низкое сродство обнаруживают самородные элементы - платина, иридий, рутений, осмий. Остальные металлы занимают промежуточное положение, так что имеет место следующий ряд понижения химического сродства металлов к кислороду (для стандартной температуры): Hf - Zr - Ti - Si - Nb - V - Ca^{1Y} - Ba^{1Y} - Sr^{1Y} - Mg^{1Y} - Cr^{1Y} - Sn - W - Mo - Ge - Mn - Sb - Tc - Re - As - Pb - Os - Ru - Ir - Pt. Повышение температуры изменяет этот порядок металлов в части олова, сродство которого к кислороду становится ниже сродства вольфрама и молибдена (при $T=1200^\circ K$: W - Mo - Sn - Mn). Установление этой последовательности имеет большое значение, определяя устойчивые ассоциации металлов и окислов типа MO_2 : каждый элемент выведенного ряда устойчив в металлическом состоянии с окислами всех предыдущих по ряду элементов и в окисной



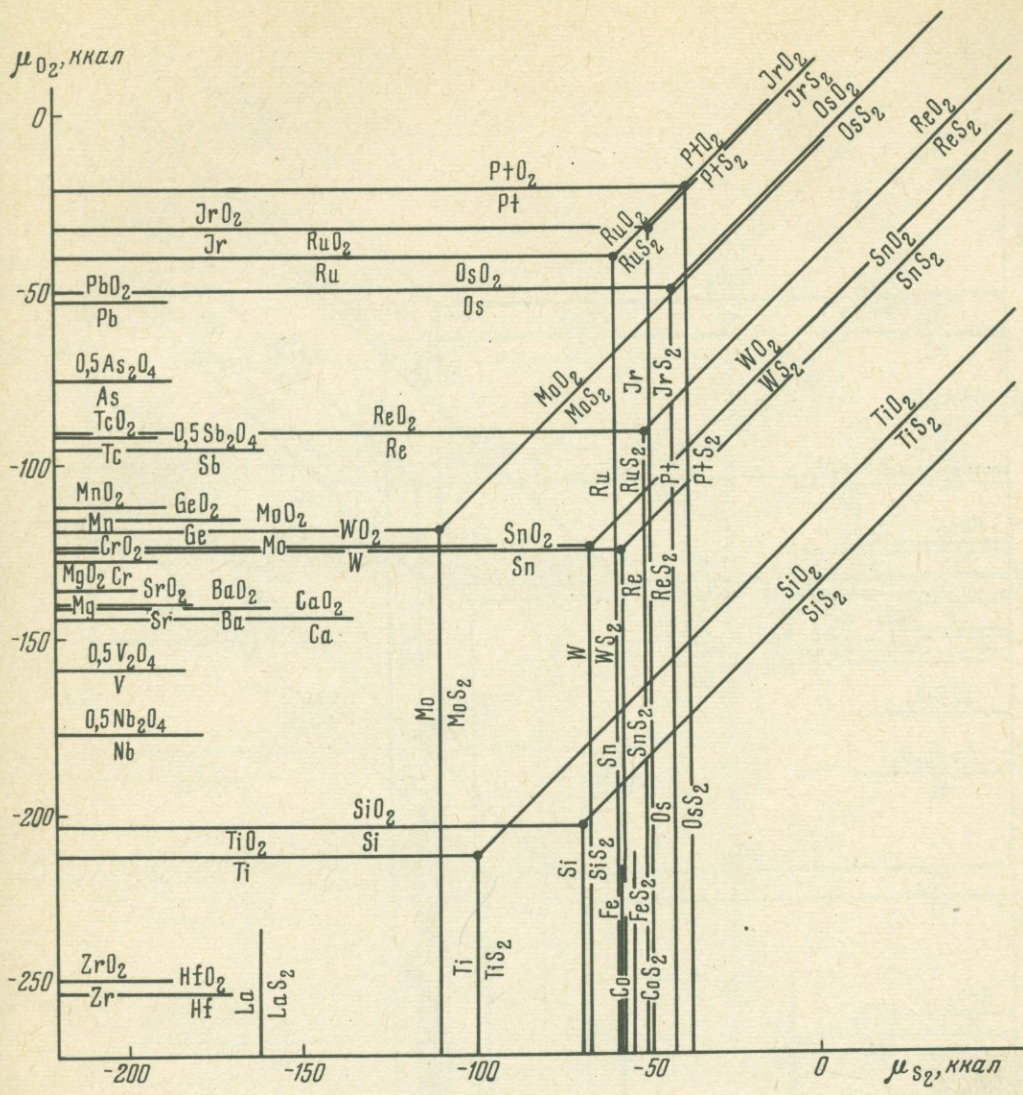
Ф и г. 14. Диаграмма $\mu_{O_2} - T$ для окислов MO₂

форме MO₂ со всеми последующими металлами. Платина устойчива с окислами всех перечисленных металлов (Pt + Ir O₂, Pt + Ru O₂, Pt + OsO₂, Pt + Pb O₂ и т.д.). С другой стороны, гафний, цирконий, титан, кремний в металлическом состоянии неустойчивы и должны окисляться при взаимодействии с окислами всех других металлов (Ti + MnO₂ → TiO₂ + Mn и т.д.). В экспериментальной технике обычно использование металлов платиновой группы, устойчивость которых определяется низким химическим сродством их к кислороду, а также сплавы из титана, которые устойчивы благодаря легкому образованию прочной защитной окисной пленки TiO₂.



Ф и г. 15. Диаграмма $\mu_{S_2} - T$ для сульфидов MS_2

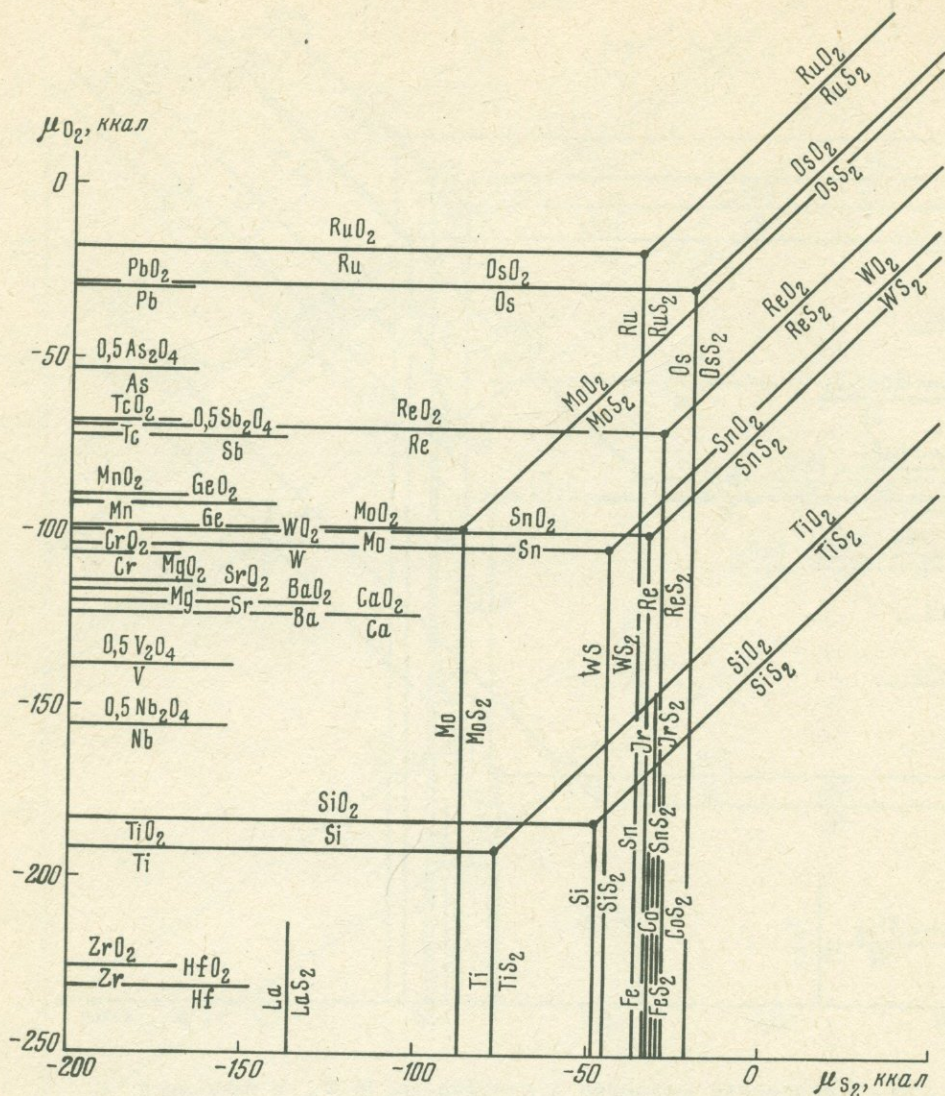
Химическое сродство металлов к сере, определяемое реакциями их с дисульфидами, характеризует диаграмма относительный химический потенциал серы (μ_{S_2}) - температура (фиг.15). Наиболее высокое сродство имеют лантан, молибден и титан, и крайне низкое - платина и осмий (при $T = 298^\circ K$): La - Mo - Ti - Si - W - Ru - Fe - Sn - Co - Re - Ir - Os - Pt . Повышение температуры резко понижает устойчивость сульфидов (расширяются поля металлического состояния элементов), и для ряда металлов меняется порядок понижения их сродства к сере (при



Ф и г. 16. Равновесия металлов с сульфидами MS_2 и оксидами MO_2 на диаграмме $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$ при $T = 298^\circ K$

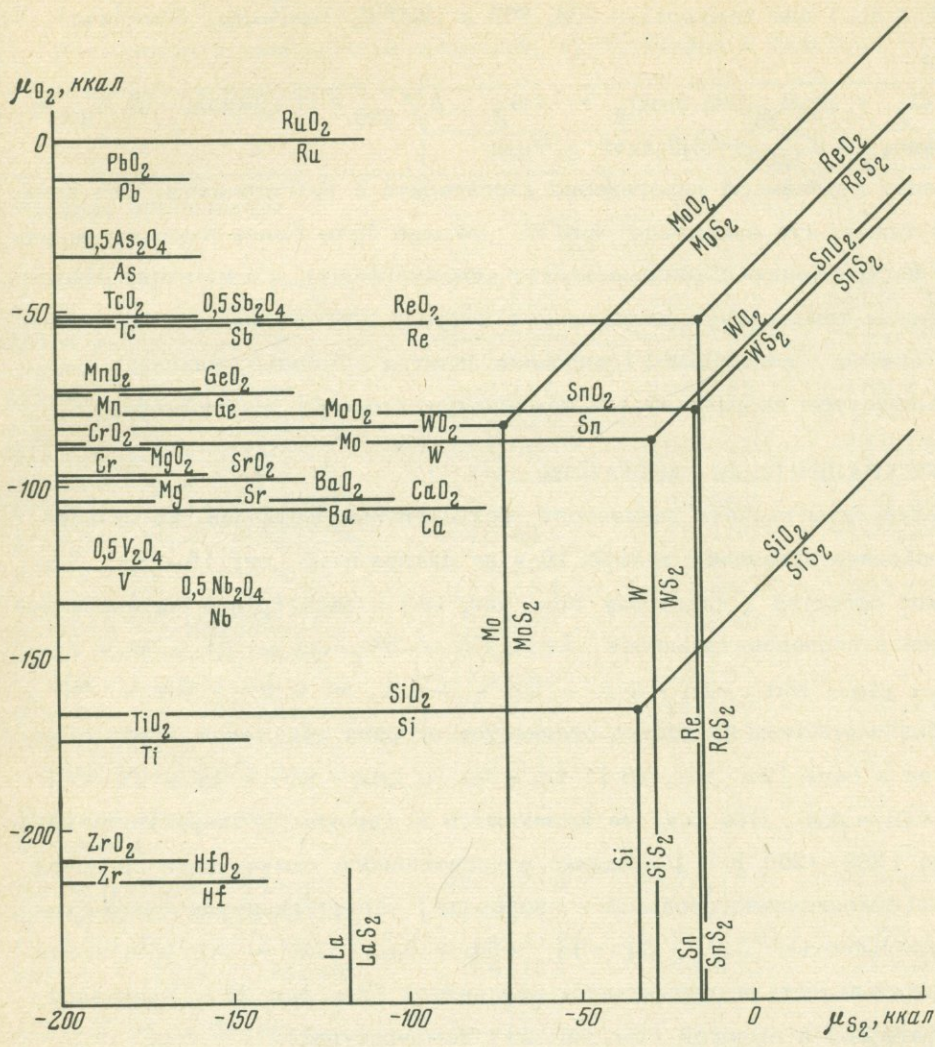
$T = 1300^\circ K$): Ru - Ir - Re - Sn - Fe - Co - Os - Pt. Этим рядом определяются устойчивые ассоциации дисульфидов с элементами в металлическом состоянии: любой металл ряда устойчив с дисульфидами всех предыдущих металлов и в дисульфидной форме - с последующими элементами в металлическом состоянии. Низкое сродство к сере металлов платиновой группы соответствует их ярко выраженной тенденции образования в самородном состоянии, причем повышение этого сродства в последовательности Pt - Os - Ir - Re соответствует увеличению рассеянности их в дисульфидах.

На изотермических диаграммах химических потенциалов кислорода и серы $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$ (фиг. 16 - 18) наглядно выражены для температур



Ф и г. 17. Среднетемпературные равновесия металлов с сульфидами MS_2 и оксидами MO_2 ($T = 800^\circ K$)

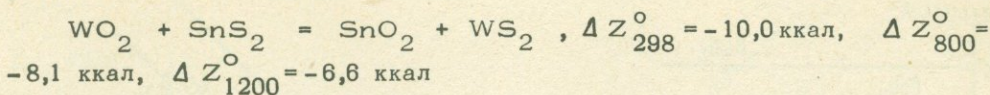
298, 800, 1200 °K относительное химическое сродство металлов к сере и кислороду, определяемое реакциями $MO_2 + S_2 = MS_2 + O_2$, и общая индифферентность металлов к кислороду и сере ("степень самородности"), характеризуемая размерами полей устойчивости элементов в металлическом состоянии. Относительное сродство к сере рассматриваемых металлов повышается в порядке: Si - Ti - Sn - W - Re - Mo - Os - Ir - Ru - Pt. Эта последовательность с повышением температуры не изменяется. Крайние положения в этом ряду занимают, с одной стороны, платина, кислородные соединения которой в природе не образуются, и, с другой стороны - кремний природные сульфиды которого неизвестны. Осталь-



Ф и г. 18. Высокотемпературные ($T = 1200^{\circ}\text{K}$) равновесия металлов, окислов MO_2 и сульфидов MS_2

ные металлы занимают промежуточное положение, в соответствии с которым склонность образовывать сульфиды проявляет молибден (молибденит, иордизит), тогда как титан и олово более склонны образовывать окислы. (рутил, касситерит). Сульфид любого металла в этом ряду устойчив с окислами всех последующих металлов ($\text{MoS}_2 + \text{SnO}_2$, $\text{SnS}_2 + \text{TiO}_2$, $\text{TiS}_2 + \text{SiO}_2$ и т.д.), а его окисел - с сульфидами предыдущих по ряду металлов ($\text{SnO}_2 + \text{WS}_2$, $\text{MoO}_2 + \text{OsS}_2$ и т.д.). Этот и подобные ряды, рассматриваемые в дальнейшем, позволяют судить также о соотношениях компонентов-примесей в равновесиях сульфидов с кислородными соединениями и о зависимости их от температуры, которая определяется изменением свободной энергии реакций обмена металлами (см.

табл. 1 и др.) для температур 298, 800 и 1200°K. Например, обменная реакция



определяет стабильный парагенезис касситерита с тунгستنитом. Она показывает также, что отношение Sn/W должно быть более высоким в окисле по сравнению с равновесным с ним сульфидом, и изменение его с повышением температуры направлено в сторону обогащения сульфида оловом, а окисла - вольфрамом (свободная энергия обменной реакции с ростом температуры возрастает, т.е. температура смещает реакцию влево).

ТРЕХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Результаты расчета равновесий трехвалентных металлов, их сульфидов и окислов приведены в табл. 10 и на диаграммах (фиг. 19-23). Химическое сродство к кислороду (см. фиг. 19) в этой группе металлов понижается в последовательности: La - Y - Sc - Al - Ti - В - V - Cr - Ga - Mn - In - Fe - Sb - As - Bi - Ir - Rh - Au. Этот ряд элементов несколько отличается от ряда понижения химического сродства к сере (см. фиг. 20): La - Al - Ga - Mo - In - В - Sb - Ir - Bi - As. Оба ряда не изменяются в широком температурном интервале (298-1200°K). Понижение относительного химического сродства к сере (относительно сродства к кислороду) характеризуется такой последовательностью: Ir - Bi - In - Sb - As - La - Al - В. Эта последовательность выдерживается при низкой (см. фиг. 21), умеренной (см. фиг. 22) и высокой (см. фиг. 23) температурах.

Элементы правой части ряда (В, Al) встречаются в природе только в форме окислов, тогда как металлы левой части ряда образуют сульфиды (Ir, Bi). Иридий и лантан - типичные рассеянные элементы, но в соответствии с их положением в ряду первый концентрируется в сульфиде, а второй более характерен для окислов.

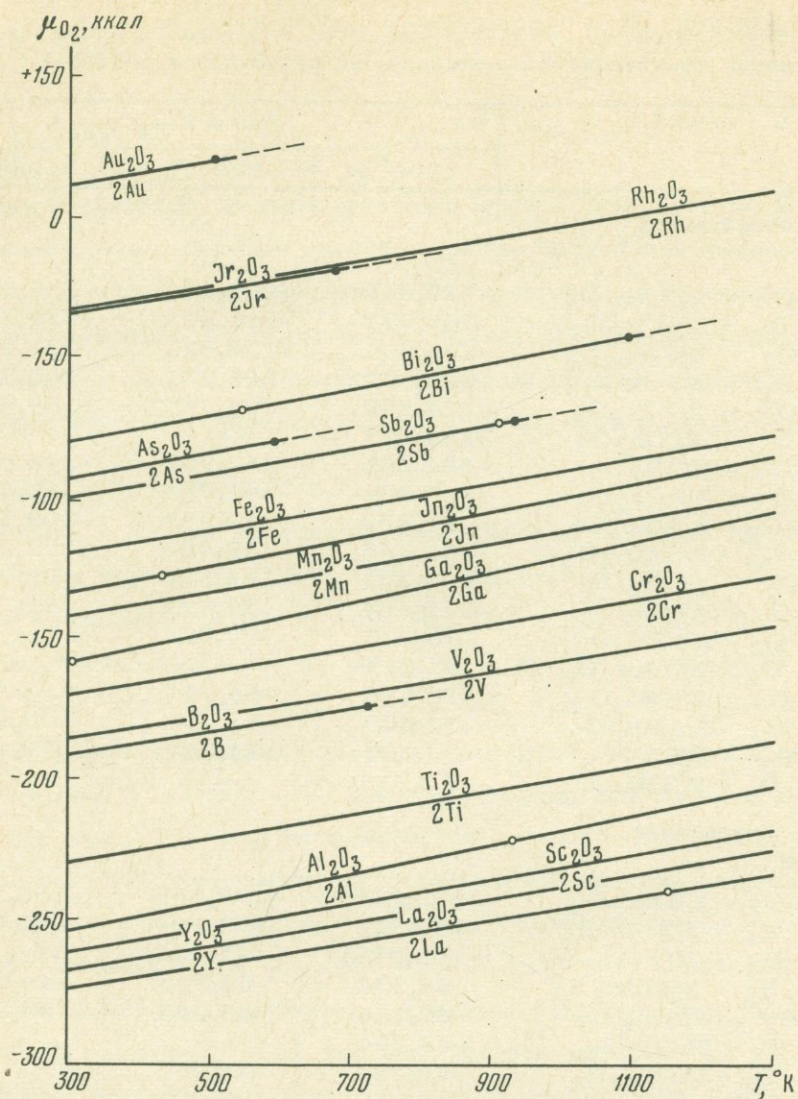
Показатели самородности элементов, вычисленные относительно одновалентного серебра, характеризуются следующими цифрами: Ir (0,909) - Bi (0,805) - As (0,777) - Sb (0,743) - In (0,591) - В (0,507) - Al (0,277) - La (0,175).

Они уменьшаются с переходом от иридия к висмуту и от висмута к сурьме, что хорошо согласуется с распространенностью этих металлов на рудных месторождениях в самородном состоянии. Низкие значе-

Т а б л и ц а 10

Равновесия трехвалентных металлов, их сульфидов и окислов

	ΔZ_T , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
Реакция образования окислов			
$4/3 \text{La} + \text{O}_2 = 2/3 \text{La}_2\text{O}_3$	-272,648	-252,222	-235,800
$4/3 \text{Y} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Y}_2\text{O}_3$	-266,997	-245,800	-229,717
$4/3 \text{Sc} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Sc}_2\text{O}_3$	-260,664	-238,872	-221,484
$4/3 \text{Al} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Al}_2\text{O}_3$	-252,052	-226,984	-206,302
$4/3 \text{Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Ti}_2\text{O}_3$	-228,500	-206,365	-189,931
$4/3 \text{V} + \text{O}_2 = 2/3 \text{V}_2\text{O}_3$	-189,817	-	-
$4/3 \text{V} + \text{O}_2 = 2/3 \text{V}_2\text{O}_3$	-184,665	-163,998	-148,665
$4/3 \text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Cr}_2\text{O}_3$	-168,800	-147,781	-131,606
$4/3 \text{Ga} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Ga}_2\text{O}_3$	-157,332	-129,965	-109,348
$4/3 \text{Mn} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Mn}_2\text{O}_3$	-140,645	-119,466	-103,264
$4/3 \text{In} + \text{O}_2 = 2/3 \text{In}_2\text{O}_3$	-133,364	-108,806	-88,945
$4/3 \text{Fe} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Fe}_2\text{O}_3$	-118,484	-97,493	-81,707
$4/3 \text{Sb} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Sb}_2\text{O}_3$	-98,530	-77,066	-
$4/3 \text{As} + \text{O}_2 = 2/3 \text{As}_2\text{O}_3$	-91,819	-	-
$4/3 \text{Bi} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Bi}_2\text{O}_3$	-78,628	-56,151	-
$4/3 \text{Rh} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Rh}_2\text{O}_3$	-32,600	-11,109	5,177
$4/3 \text{Ir} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Ir}_2\text{O}_3$	-32,435	-11,827	3,425
$4/3 \text{Au} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Au}_2\text{O}_3$	+12,533	-	-
Реакция образования сульфидов			
$4/3 \text{La} + \text{S}_2 = 2/3 \text{La}_2\text{S}_3$	-203,216	-179,158	-158,391
$4/3 \text{Al} + \text{S}_2 = 2/3 \text{Al}_2\text{S}_3$	-131,623	-105,784	-85,678
$4/3 \text{Ga} + \text{S}_2 = 2/3 \text{Ga}_2\text{S}_3$	(-106,379)	(-77,338)	(-55,388)
$4/3 \text{Mo} + \text{S}_2 = 2/3 \text{Mo}_2\text{S}_3$	-84,332	-63,333	-46,666
$4/3 \text{In} + \text{S}_2 = 2/3 \text{In}_2\text{S}_3$	-82,748	-55,355	-33,235
$4/3 \text{V} + \text{S}_2 = 2/3 \text{V}_2\text{S}_3$	-54,754	-	-
$4/3 \text{Sb} + \text{S}_2 = 2/3 \text{Sb}_2\text{S}_3$	-46,760	-28,266	-
$4/3 \text{Ir} + \text{S}_2 = 2/3 \text{Ir}_2\text{S}_3$	-45,930	-25,031	-9,626
$4/3 \text{Bi} + \text{S}_2 = 2/3 \text{Bi}_2\text{S}_3$	-41,316	-20,393	-
$4/3 \text{As} + \text{S}_2 = 2/3 \text{As}_2\text{S}_3$	-39,039	-	-
Обменная реакция			
$2/3 \text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{Ir}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	-13,495	-13,204	-13,051
$2/3 \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	37,312	35,758	-
$2/3 \text{In}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{In}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	50,616	53,451	55,710
$2/3 \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	(50,953)	(52,627)	(53,960)
$2/3 \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	51,770	48,800	-
$2/3 \text{As}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{As}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	52,780	-	-
$2/3 \text{La}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{La}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	69,432	73,072	77,409
$2/3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{Al}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	120,429	121,200	120,624
$2/3 \text{B}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 = 2/3 \text{B}_2\text{S}_3 + \text{O}_2$	135,063	-	-
$\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 = \text{Ir}_2\text{S}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$	-76,211	-73,443	-
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{In}_2\text{S}_3 = \text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{In}_2\text{O}_3$	-19,956	-26,539	-
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3 = \text{In}_2\text{S}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$	-0,506	1,236	-
$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	-1,226	5,741	-
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{S}_3 = \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$	-1,515	-	-
$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{S}_3 = \text{As}_2\text{S}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	-24,978	-	-
$\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{S}_3 = \text{La}_2\text{S}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	-76,496	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{S}_3 = \text{Al}_2\text{S}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$	-21,951	-72,192	-64,833

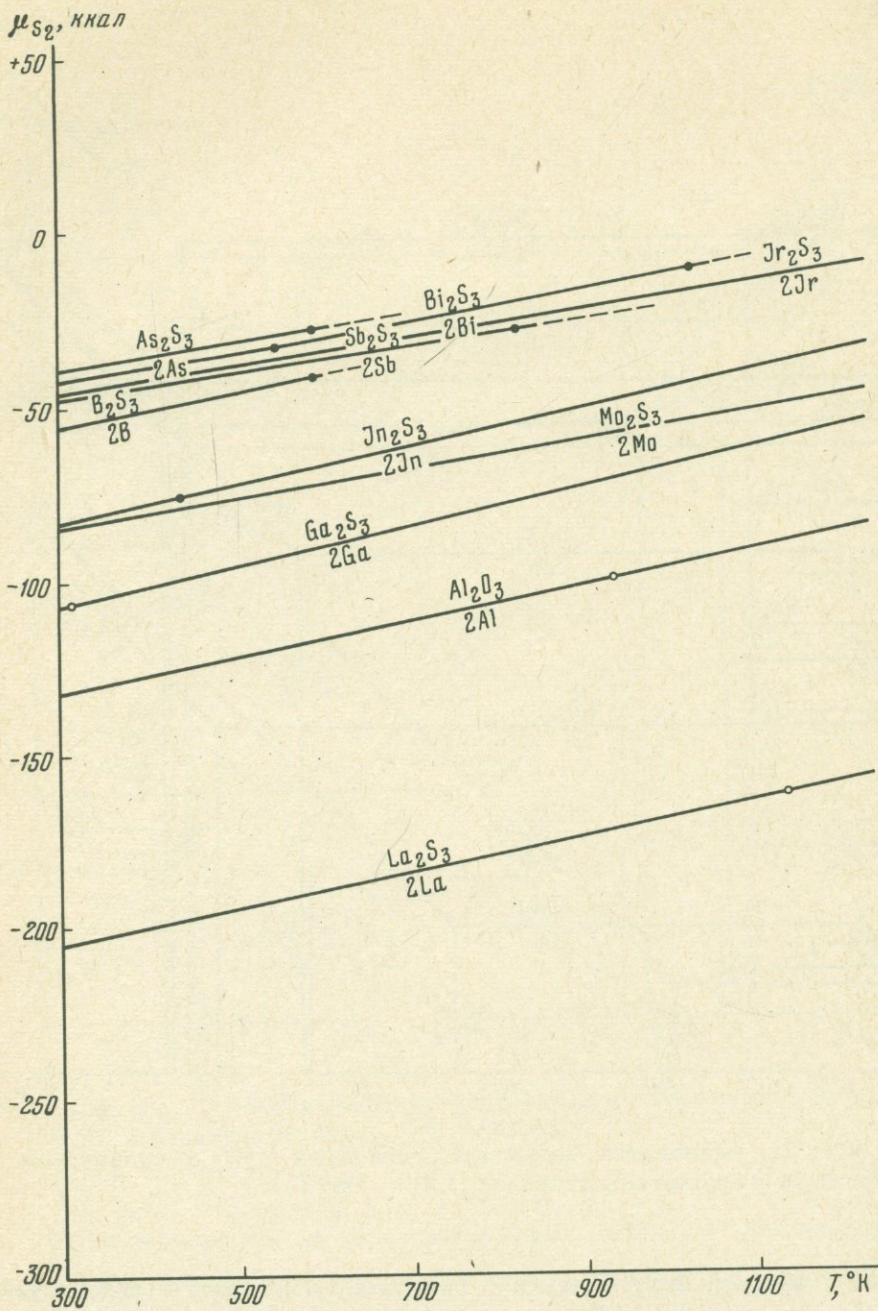


Ф и г. 19. Диаграмма $\mu_{O_2} - T$ окислов M_2O_3

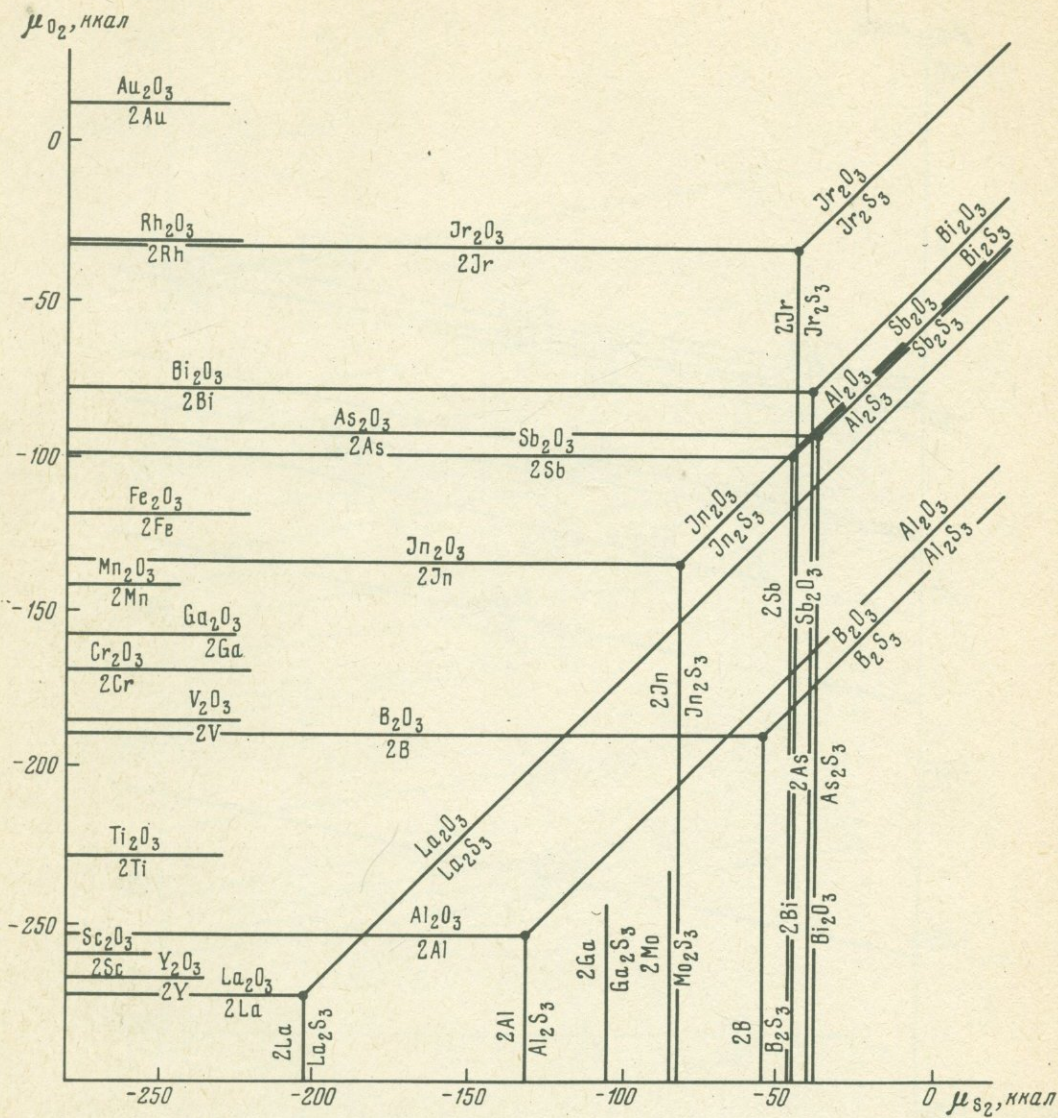
ния $< N$ 0,1 индия, бора, алюминия и лантана, убывающие в перечисленной последовательности, исключают возможность нахождения их в природе в виде самородных металлов.

ДВУХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Исключительно разнообразны сульфиды и кислородные соединения двухвалентных металлов. Вначале рассмотрим взаимоотношения их с сульфидами и окислами, а затем примем во внимание и силикаты. Результаты расчета равновесий сульфидов и окислов приведены в табл. 11 и на

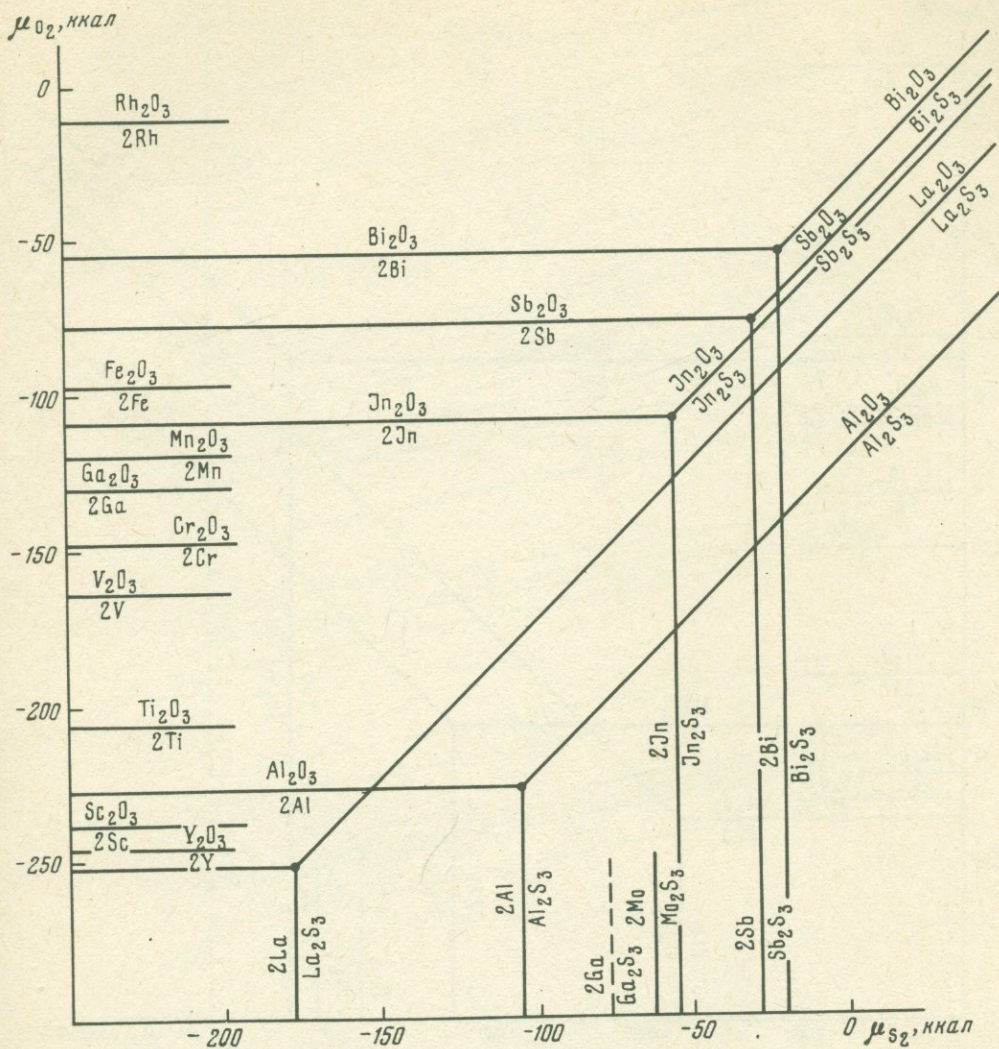


Фиг. 20. Диаграмма $\mu_{S_2} - T$ сульфидов M_2S_3



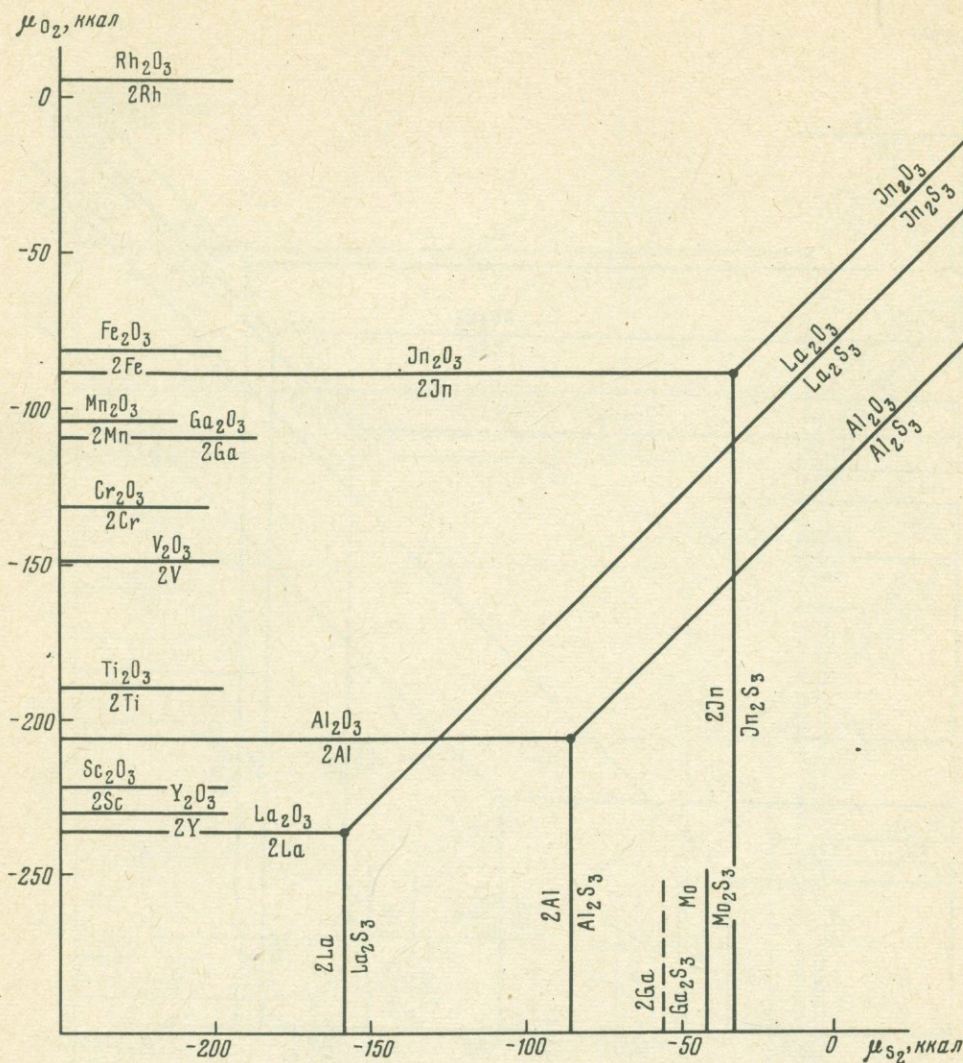
Ф и г. 21. Равновесия металлов с окислами M_2O_3 и сульфидами M_2S_3 в стандартных условиях ($T = 298^\circ K$)

графиках (фиг. 24-28). Понижение сродства к кислороду в ряду двухвалентных металлов происходит в такой последовательности (см. фиг. 24): Ca - Sr - Be - Mg - Ba - Ra - Ti - Si - V - Nb - Mn - Zn - Ge - Sn (Fe при $T = 700^\circ$) - In - Cd (Co при $T > 680^\circ$) - Ni - (Cd при $T > 900^\circ$) - Ni - Pb - Bi - Cu - Rh - Hg - Pt - Ag. Ряд уменьшения сродства к сере: Ca - Sr - Ba - Mg - Be (Mn при $T = 900^\circ$) - Ti - Cd - In - Ge - Sn (Fe при $T = 450^\circ$) - Pb - Ni - Co - As - Pt - Hg (Cu при $T > 350^\circ$).



Ф и г. 22. Среднетемпературные равновесия металлов с оксидами M_2O_3 и сульфидами M_2S_3 ($T = 800^\circ K$)

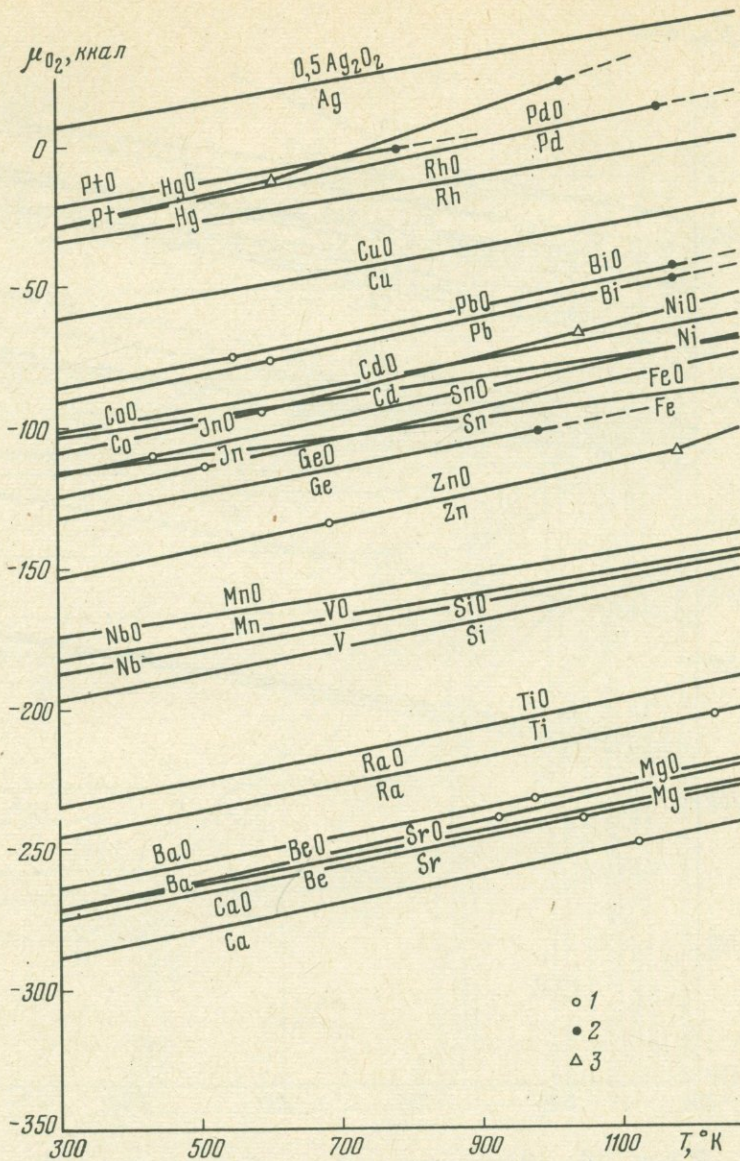
Ряды начинаются со щелочноземельных металлов, обладающих самым высоким химическим сродством как к сере, так и к кислороду. В подгруппе щелочноземельных металлов максимальным химическим сродством к рассматриваемым элементам обладает кальций: $Be \rightarrow Mg \rightarrow Ca$ (максимальное сродство) $\leftarrow Sr \leftarrow Ba$. В этом ряду прочность соединений металлов с кислородом и серой увеличивается с повышением степени ионности химических связей, достигает максимума в соединениях с кальцием, и затем повышение ионности связей сопровождается их ослаблением. Таким образом, здесь вновь прослеживаются рассмотренные выше две тенденции изменения характера химических связей — ряды ионного и ковалентного



Ф и г. 23. Высокотемпературные равновесия металлов с окислами M_2O_3 и сульфидами M_2S_3 ($T = 1200^\circ K$)

их усиления. Ряд относительного сродства к сере определяется графиками (фиг. 26-28): Pt - Hg - Cu - Cd - Pb - In - Ba - Zn - Sr - Ni - Co - Fe - Mn - Ca - Sn - Ge - Mg - Ti - Be. В этом ряду сульфид каждого металла устойчив с окислами всех последующих металлов ($CuS + PbO$, $PbS + ZnO$, $ZnS + FeO$, $SnS + MgO$, $MgS + BeO$ и т.д.), и любой окисел металла стабилен с сульфидами всех предыдущих по ряду металлов ($MnO + FeS$, $NiO + ZnS$, $PbO + CuS$, $CuO + HgS$ и т.д.). Этим рядом определяются и закономерности распределения элементов в равновесия окисел - сульфид.

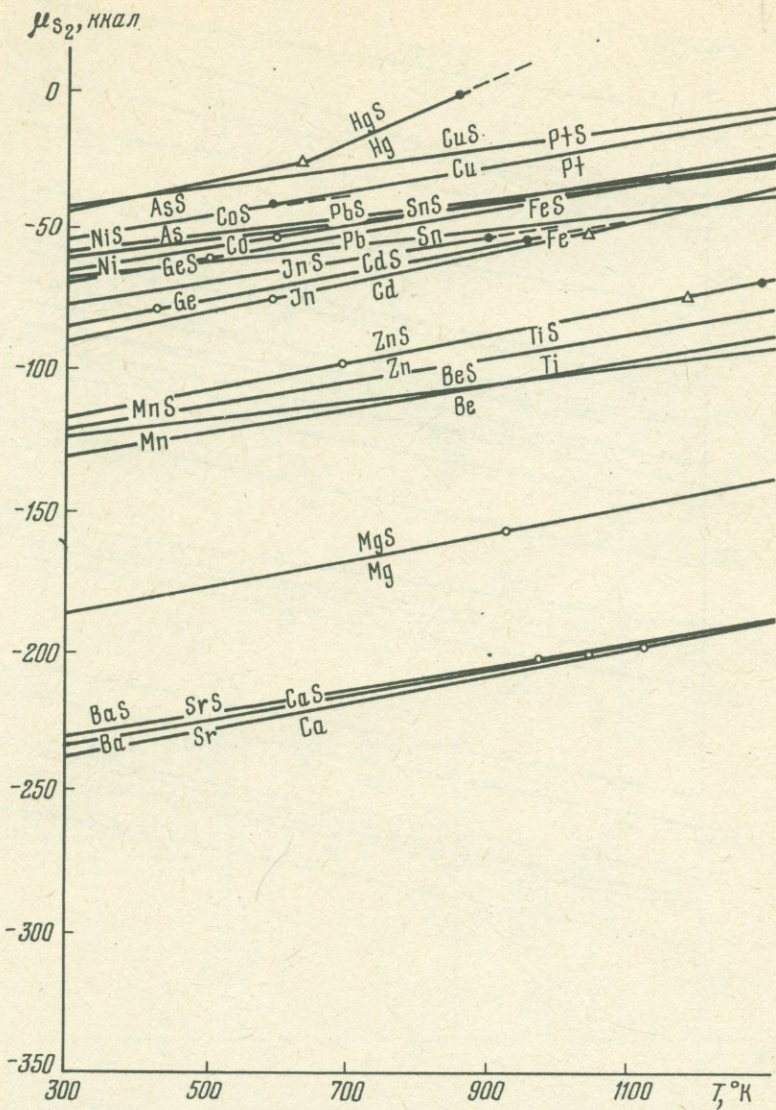
Рассматриваемые двухвалентные металлы по их кристаллохимическому значению подразделяются на щелочноземельные элементы (Be, Mg,



Ф и г. 24. Диаграмма μ_{O_2} - T окислов MO

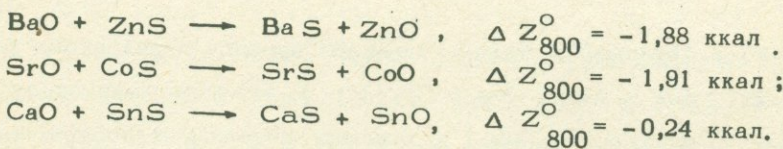
1 - плавление металла; 2 - плавление минерала; 3 - сублимация металла

Ca, Sr, Ba) и "рудные" металлы: металлы первого переходного периода (Cu, Zn, Ti, Mn, Fe, Co, Ni), тяжелые переходные металлы (Ag, Cd, Au, Hg) и тяжелые металлы четвертой группы (Sn, Pb). Взаимоотношения щелочноземельных элементов с "рудными" металлами имеет особое значение в проблемах рудогенеза. Как следует из табл. 11, относительное сродство к сере быстрее повышается с увеличением размера атомов в последовательности Be - Hg - Ca - Sr - Ba и у кальция, стронция, бария становится настолько высоким,

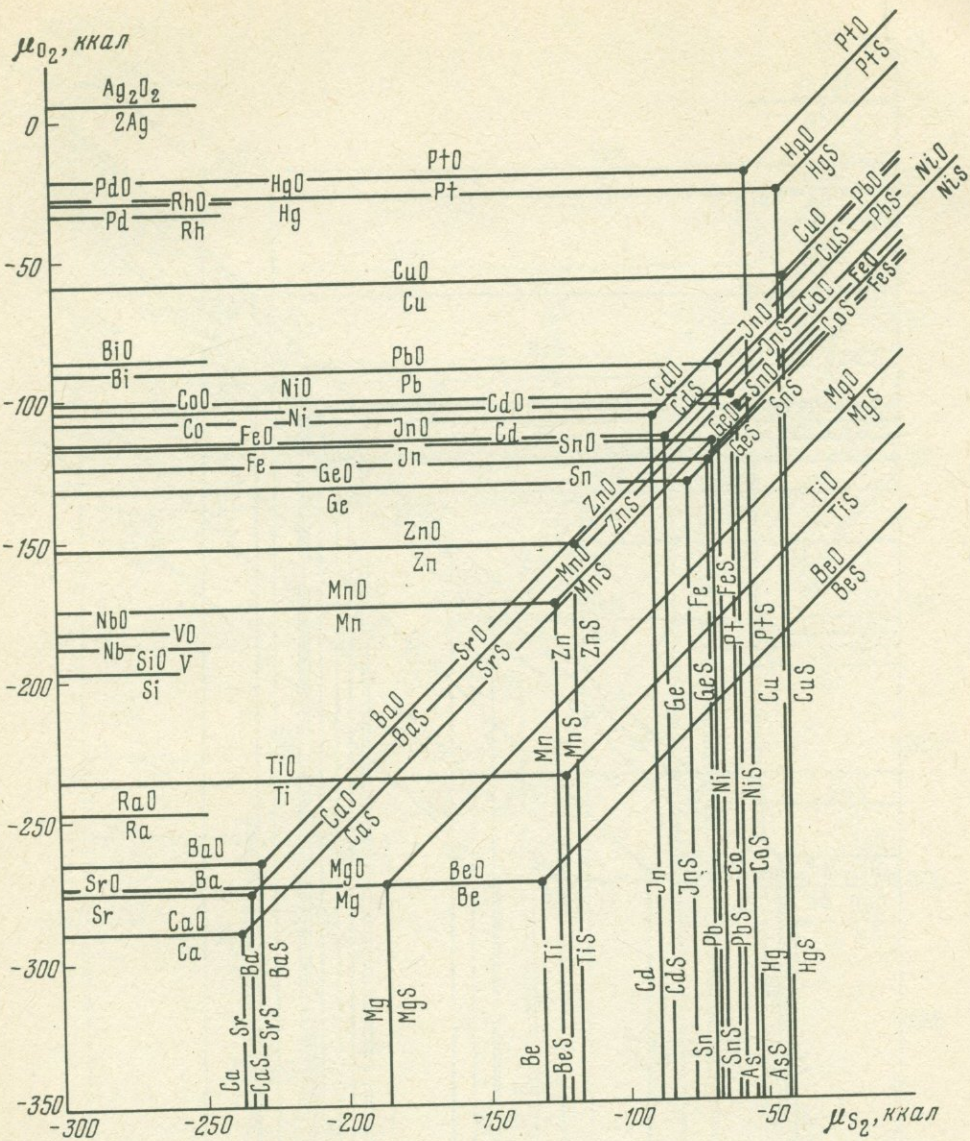


Ф и г. 25. Диаграмма $\mu_{S_2} - T$ сульфидов MS

что эти элементы вытесняют из сульфидов многие типичные рудные металлы:

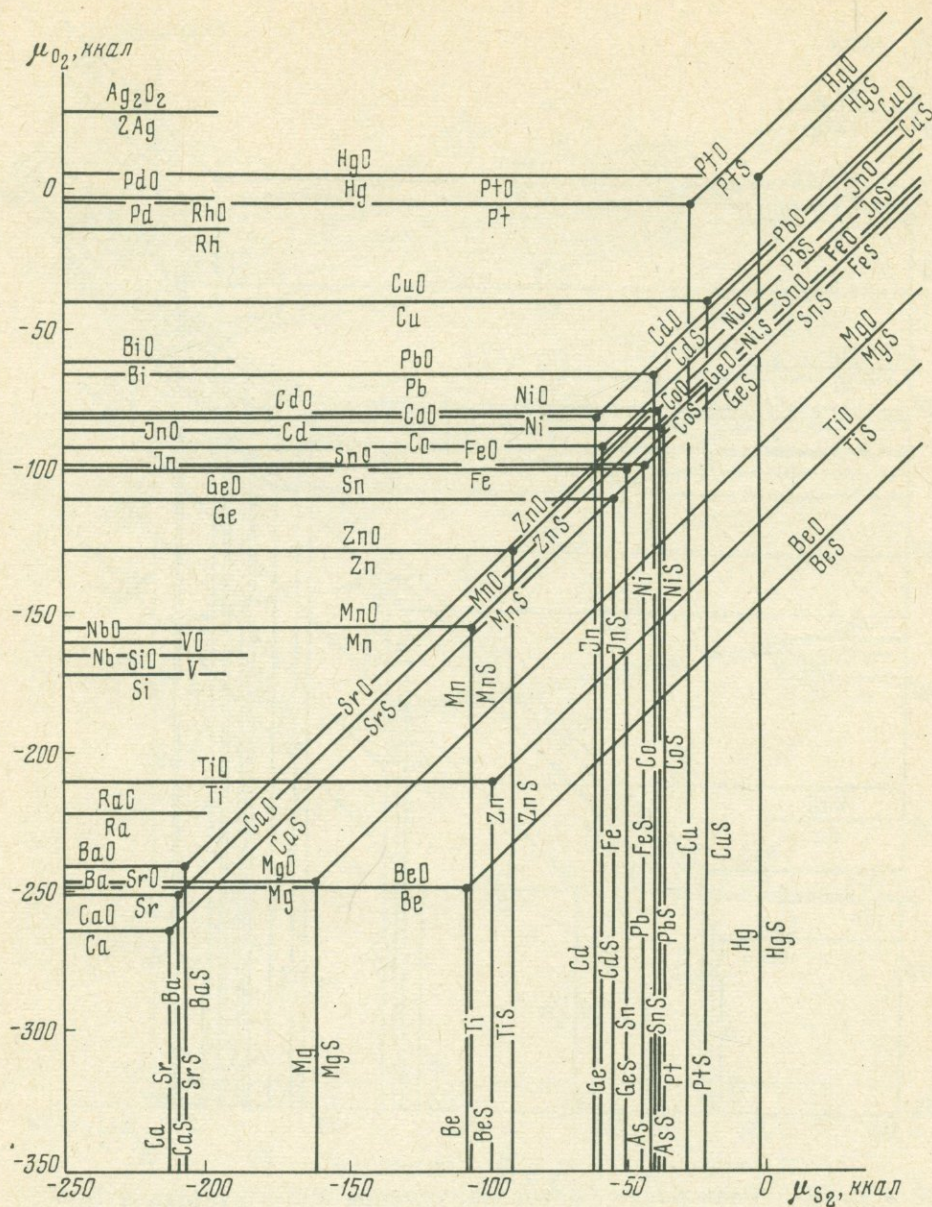


На первый взгляд, это противоречит данным по минералогии рудных месторождений, в которых обычно сульфиды цинка, кобальта, олова и других тяжелых металлов, но никогда не встречаются сульфиды бария и стронция, а сульфид кальция (ольдгамит) встречается очень редко в составе метеоритов (Минералы, 1960). Чтобы объяснить это, необходимо рассмотреть



Ф и г. 26. Равновесия металлов, окислов MO и сульфидов MS в стандартных условиях ($T = 298^{\circ}\text{K}$)

взаимоотношения металлов при наличии в породах кварца и силикатов. Соответствующие равновесия, по данным табл. 12, приведены на диаграммах (фиг. 29, 30). Сопоставление этих диаграмм с рассмотренными выше (см. фиг. 26, 27) показывает, что насыщение кремнеземом мало влияет на устойчивость сульфидов тяжелых металлов, но области стабильности щелочноземельных элементов при этом резко сокращаются. При избытке кварца намечается совершенно иной ряд изменения химического сродства металлов к кислороду: Ba - Sr - Ca - Mg - Be - Mn - Zn - Fe - Pb. В нем уже отсутствуют экстремальные соотношения, наглядно выраженные



Ф и г. 27. Среднетемпературные равновесия металлов, окислов MO и сульфидов MS ($T = 800^{\circ}\text{K}$)

при отсутствии кремнезема, и снижение степени ионности химических связей однозначно коррелируется с их ослаблением. Объясняется это сильным химическим сродством к кремнезему наиболее щелочных металлов (бария и стронция), которым перекрывается уменьшение их сродства к кислороду в ряду $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$. Химическое сродство элементов к кремнезему падает по мере усиления их кислотных свойств, и при избытке кремнезема намечается иной ряд понижения относительного химического сродства металлов к сере: $\text{Pt} - \text{Hg} - \text{Cu} - \text{Cd} - \text{Pb} - \text{In} - \text{Zn} - \text{Ni}$

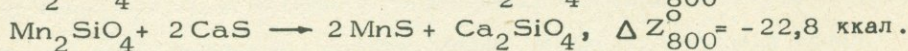
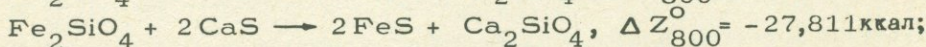
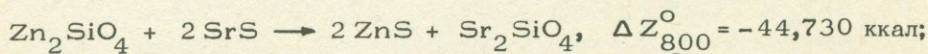
Т а б л и ц а 11

Равновесия двухвалентных металлов, их сульфидов и окислов

Реакция образования окислов	ΔZ_T , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
2Ca + O ₂ = 2CaO	-288,704	-264,108	-244,264
2Sr + O ₂ = 2SrO	-274,570	-251,236	-232,244
2Be + O ₂ = 2BeO	-272,242	-248,652	-230,226
2Mg + O ₂ = 2MgO	-272,174	-246,374	-224,786
2Ba + O ₂ = 2BaO	-263,996	-241,052	-222,558
2Ra + O ₂ = 2RaO	-246,000	-222,214	-204,200
2Ti + O ₂ = 2TiO	-234,300	-211,400	-193,800
2Si + O ₂ = 2SiO	-196,000	-173,374	-154,530
2V + O ₂ = 2VO	-187,000	-166,000	-150,000
2Nb + O ₂ = 2NbO	-182,000	-161,890	-147,310
2Mn + O ₂ = 2MnO	-173,440	-155,954	-141,930
2Zn + O ₂ = 2ZnO	-152,178	-128,072	-106,788
2Ge + O ₂ = 2GeO	-131,000	-109,720	-
2Sn + O ₂ = 2SnO	-123,200	- 97,786	- 77,300
2Fe + O ₂ = 2FeO	-117,500	-101,778	- 89,544
2In + O ₂ = 2InO	-115,769	- 91,386	- 71,898
2Cd + O ₂ = 2CdO	-108,222	- 80,744	- 55,738
2Co + O ₂ = 2CoO	-102,860	- 85,260	- 71,956
2Ni + O ₂ = 2NiO	-101,148	- 79,594	- 63,168
2Pb + O ₂ = 2PbO	- 90,242	- 65,972	-
2Bi + O ₂ = 2BiO	- 86,000	- 61,316	-
2Cu + O ₂ = 2CuO	- 60,996	- 39,596	- 23,662
2Rh + O ₂ = 2RhO	- 33,200	- 14,148	- 0,484
2Pd + O ₂ = 2PdO	- 28,000	- 3,366	-
2Hg + O ₂ = 2HgO	- 27,996	+ 4,654	-
2Pt + O ₂ = 2PtO	- 21,485	- 5,032	-
2Ag + O ₂ = 2AgO	- 6,600	27,800	44,800
Реакция образования сульфидов			
2Ca + S ₂ = 2CaS	-236,706	-213,478	-194,200
2Sr + S ₂ = 2SrS	-233,470	-211,384	-193,386
2Ba + S ₂ = 2BaS	-230,173	-209,684	-193,146
2Mg + S ₂ = 2MgS	-185,800	-162,800	-143,200
2Be + S ₂ = 2BeS	-130,041	-108,733	- 92,125
2Mn + S ₂ = 2MnS	-123,402	-107,763	- 95,298
2Ti + S ₂ = 2TiS	-121,367	- 99,909	- 83,069
2Zn + S ₂ = 2ZnS	-116,366	- 92,946	- 72,250
2Cd + S ₂ = 2CdS	- 88,734	- 63,282	- 40,846
2In + S ₂ = 2InS	- 84,222	- 60,534	-
2Ge + S ₂ = 2GeS	(-76,700)	(-56,869)	-
2Sn + S ₂ = 2SnS	- 69,118	- 46,674	-
2Fe + S ₂ = 2FeS	- 67,558	- 51,998	- 40,838
2Pb + S ₂ = 2PbS	- 65,044	- 44,168	- 27,720
2Ni + S ₂ = 2NiS	- 60,320	- 41,320	- 29,920
2Co + S ₂ = 2CoS	- 58,508	- 41,594	- 28,836
2Pt + S ₂ = 2PtS	- 53,200	- 31,200	- 13,800
2As + S ₂ = 2AsS	- 52,732	- 44,480	-
2Hg + S ₂ = 2HgS	- 43,312	- 7,404	-
2Cu + S ₂ = 2CuS	- 42,560	- 24,026	- 10,152

Т а б л и ц а 11 (окончание)

	ΔZ_T , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
Реакция вытеснения кислорода серой			
$2 \text{PtO} + \text{S}_2 = 2 \text{PtS} + \text{O}_2$	-31,715	-26,168	-
$2 \text{HgO} + \text{S}_2 = 2 \text{HgS} + \text{O}_2$	-15,316	-12,058	-
$2 \text{CuO} + \text{S}_2 = 2 \text{CuS} + \text{O}_2$	18,436	15,570	13,510
$2 \text{CdO} + \text{S}_2 = 2 \text{CdS} + \text{O}_2$	19,488	17,462	14,892
$2 \text{PbO} + \text{S}_2 = 2 \text{PbS} + \text{O}_2$	25,198	21,804	-
$2 \text{InO} + \text{S}_2 = 2 \text{InS} + \text{O}_2$	31,547	30,852	-
$2 \text{BaO} + \text{S}_2 = 2 \text{BaS} + \text{O}_2$	33,824	31,368	29,412
$2 \text{ZnO} + \text{S}_2 = 2 \text{ZnS} + \text{O}_2$	35,812	35,126	34,538
$2 \text{NiO} + \text{S}_2 = 2 \text{NiS} + \text{O}_2$	40,828	38,274	33,248
$2 \text{SrO} + \text{S}_2 = 2 \text{SrS} + \text{O}_2$	41,100	39,852	38,858
$2 \text{CoO} + \text{S}_2 = 2 \text{CoS} + \text{O}_2$	44,352	43,666	43,120
$2 \text{FeO} + \text{S}_2 = 2 \text{FeS} + \text{O}_2$	49,942	49,780	48,706
$2 \text{MnO} + \text{S}_2 = 2 \text{MnS} + \text{O}_2$	50,038	48,192	46,632
$2 \text{CaO} + \text{S}_2 = 2 \text{CaS} + \text{O}_2$	51,998	50,630	50,064
$2 \text{SnO} + \text{S}_2 = 2 \text{SnS} + \text{O}_2$	54,082	51,112	-
$2 \text{GeO} + \text{S}_2 = 2 \text{GeS} + \text{O}_2$	(54,300)	(52,851)	-
$2 \text{MgO} + \text{S}_2 = 2 \text{MgS} + \text{O}_2$	86,374	83,574	81,586
$2 \text{TiO} + \text{S}_2 = 2 \text{TiS} + \text{O}_2$	112,933	111,491	110,731
$2 \text{BeO} + \text{S}_2 = 2 \text{BeS} + \text{O}_2$	142,201	139,919	138,101
Реакция обмена металлами			
$\text{PtO} + \text{HgS} = \text{PtS} + \text{HgO}$	-8,199	-7,055	-
$\text{HgO} + \text{CuS} = \text{HgS} + \text{CuO}$	-16,876	-13,814	-
$\text{CuO} + \text{CdS} = \text{CuS} + \text{CdO}$	-0,526	-0,946	-0,691
$\text{CdO} + \text{PbS} = \text{CdS} + \text{PbO}$	-2,855	-2,171	-
$\text{PbO} + \text{InS} = \text{PbS} + \text{InO}$	-3,175	-4,524	-
$\text{InO} + \text{BaS} = \text{InS} + \text{BaO}$	-1,138	-0,258	-
$\text{BaO} + \text{ZnS} = \text{BaS} + \text{ZnO}$	-0,995	-1,879	-0,429
$\text{ZnO} + \text{NiS} = \text{ZnS} + \text{NiO}$	-2,508	-1,574	1,145
$\text{NiO} + \text{SrS} = \text{NiS} + \text{SrO}$	-0,136	-1,329	-3,345
$\text{SrO} + \text{CoS} = \text{SrS} + \text{CoO}$	-1,626	-1,907	-2,131
$\text{CoO} + \text{FeS} = \text{CoS} + \text{FeO}$	-2,795	-3,057	-2,794
$\text{FeO} + \text{MnS} = \text{FeS} + \text{MnO}$	-0,048	0,785	1,038
$\text{MnO} + \text{CaS} = \text{MnS} + \text{CaO}$	-0,980	-1,219	-1,716
$\text{CaO} + \text{SnS} = \text{CaS} + \text{SnO}$	-1,542	-0,241	-
$\text{SnO} + \text{GeS} = \text{SnS} + \text{GeO}$	(-0,109)	(-0,869)	-
$\text{GeO} + \text{MgS} = \text{GeS} + \text{MgO}$	(-16,037)	(-10,453)	-
$\text{MgO} + \text{TiS} = \text{MgS} + \text{TiO}$	-13,279	-13,958	-14,573
$\text{TiO} + \text{BeS} = \text{TiS} + \text{BeO}$	-14,634	-14,214	-13,685

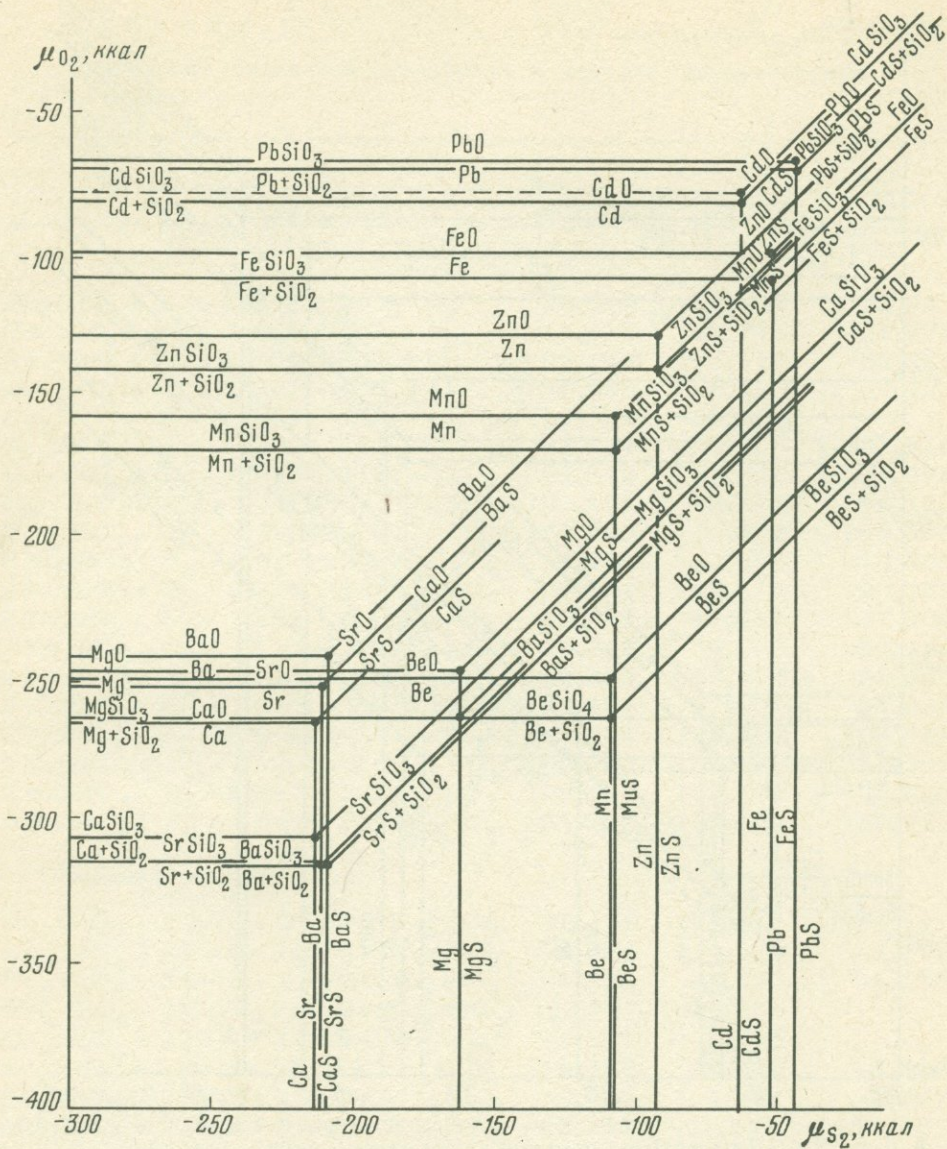


Показатели самородности металлов, вычисленные, как и в других группах,

Т а б л и ц а 12

Равновесия силикатов, сульфидов и окислов двухвалентных металлов

	ΔZ_T , ккал		
	298°K	300°K	1200°K
Равновесие			
$Pb_2SiO_4 + S_2 = 2PbS + SiO_2 + O_2$	28,360	25,064	20,947
$Zn_2SiO_4 + S_2 = 2ZnS + SiO_2 + O_2$	47,510	44,775	44,973
$Fe_2SiO_4 + S_2 = 2FeS + SiO_2 + O_2$	57,142	55,149	52,251
$Mn_2SiO_4 + S_2 = 2MnS + SiO_2 + O_2$	61,980	60,169	53,421
$Ca_2SiO_4 + S_2 = 2CaS + SiO_2 + O_2$	84,717	82,960	-
$Sr_2SiO_4 + S_2 = 2SrS + SiO_2 + O_2$	91,114	89,505	88,219
$Ba_2SiO_4 + S_2 = 2BaS + SiO_2 + O_2$	97,842	95,312	93,296
$Mg_2SiO_4 + S_2 = 2MgS + SiO_2 + O_2$	101,492	98,513	96,193
$Be_2SiO_4 + S_2 = 2BeS + SiO_2 + O_2$	153,783	150,938	148,500
$2CdSiO_3 + S_2 = 2CdS + 2SiO_2 + O_2$	14,950	13,954	13,455
$2PbSiO_3 + S_2 = 2PbS + 2SiO_2 + O_2$	27,764	25,312	23,357
$2ZnSiO_3 + S_2 = 2ZnS + 2SiO_2 + O_2$	48,442	47,867	47,904
$2FeSiO_3 + S_2 = 2FeS + 2SiO_2 + O_2$	56,444	54,190	51,120
$2MnSiO_3 + S_2 = 2MnS + 2SiO_2 + O_2$	62,086	60,462	58,664
$2CaSiO_3 + S_2 = 2CaS + 2SiO_2 + O_2$	92,164	92,104	94,638
$2SrSiO_3 + S_2 = 2SrS + 2SiO_2 + O_2$	103,414	103,509	103,574
$2MgSiO_3 + S_2 = 2MgS + 2SiO_2 + O_2$	103,696	100,380	97,368
$2BaSiO_3 + S_2 = 2BaS + 2SiO_2 + O_2$	109,576	107,000	104,995
$2BeSiO_3 + S_2 = 2BeS + 2SiO_2 + O_2$	154,967	152,334	150,225
Обменная реакция			
$Pb_2SiO_4 + 2ZnS = 2PbS + Zn_2SiO_4$	-19,150	-19,711	-24,031
$Zn_2SiO_4 + 2FeS = 2ZnS + Fe_2SiO_4$	-9,634	-10,374	-7,273
$Fe_2SiO_4 + 2MnS = 2FeS + Mn_2SiO_4$	-4,838	-5,020	-6,170
$Mn_2SiO_4 + 2CaS = 2MnS + Ca_2SiO_4$	-22,737	-22,791	-
$Ca_2SiO_4 + 2SrS = 2CaS + Sr_2SiO_4$	-6,397	-6,545	-
$Sr_2SiO_4 + 2BaS = 2SrS + Ba_2SiO_4$	-6,728	-5,807	-5,077
$Ba_2SiO_4 + 2MgS = 2BaS + Mg_2SiO_4$	-3,650	-3,201	-2,897
$Mg_2SiO_4 + 2BeS = 2MgS + Be_2SiO_4$	-52,291	-52,425	-52,307
$CdSiO_3 + PbS = CdS + PbSiO_3$	-6,407	-5,679	-4,951
$PbSiO_3 + ZnS = PbS + ZnSiO_3$	-10,339	-11,273	-12,273
$ZnSiO_3 + FeS = ZnS + FeSiO_3$	-4,001	-3,162	-1,608
$FeSiO_3 + MnS = FeS + MnSiO_3$	-2,821	-3,136	-3,772
$MnSiO_3 + CaS = MnS + CaSiO_3$	-15,039	-15,821	-17,987
$CaSiO_3 + SrS = CaS + SrSiO_3$	-5,625	-5,703	-4,468
$SrSiO_3 + MgS = SrS + MgSiO_3$	-0,141	1,565	3,103
$MgSiO_3 + BaS = MgS + BaSiO_3$	-2,910	-3,310	-3,814
$BaSiO_3 + BeS = BaS + BeSiO_3$	-22,726	-22,667	-22,615
$Pb_2SiO_4 + 2BaS = 2PbS + Ba_2SiO_4$	-69,482	-70,248	-72,349
$Zn_2SiO_4 + 2SrS = 2ZnS + Sr_2SiO_4$	-43,604	-44,730	-43,241
$Fe_2SiO_4 + 2CaS = 2FeS + Ca_2SiO_4$	-27,575	-27,311	-



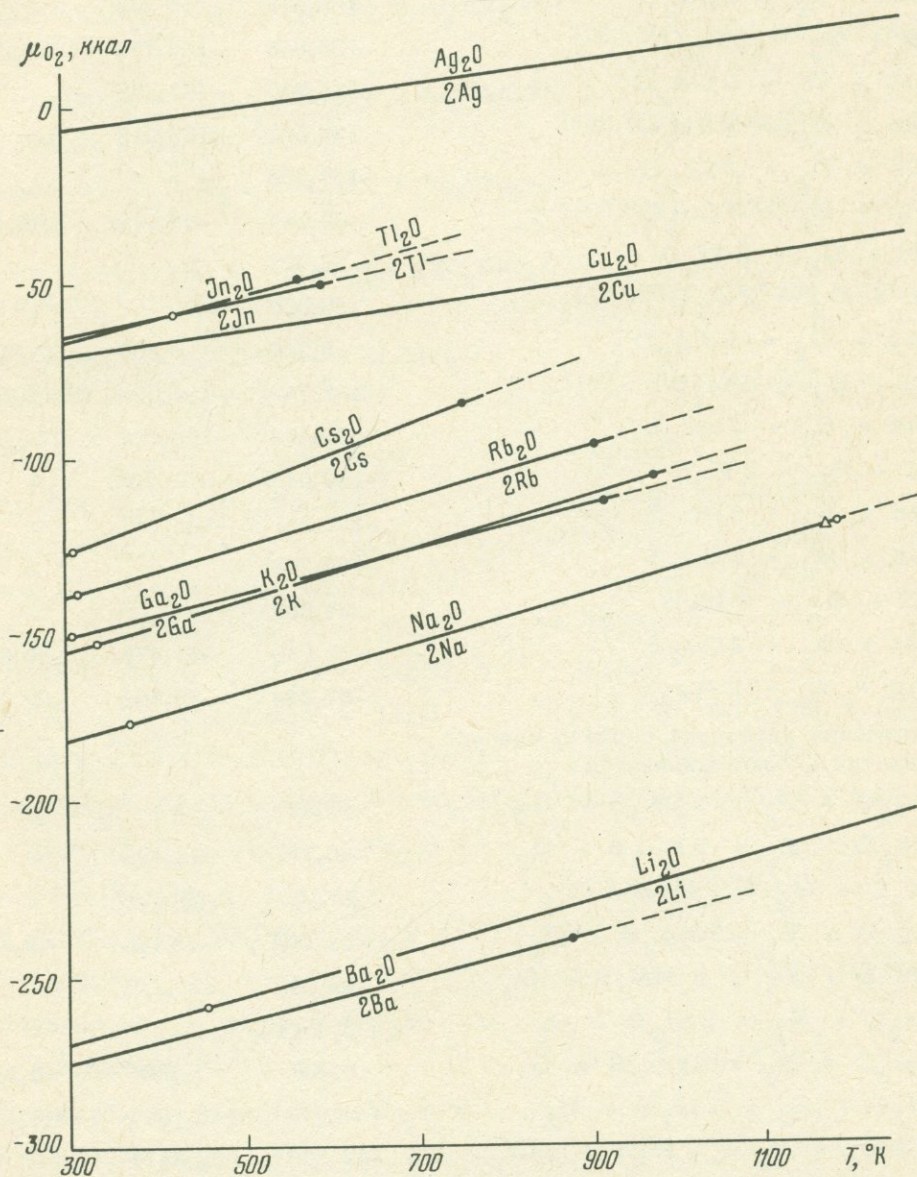
Ф и г. 30. Среднетемпературные равновесия металлов с окислами MO, сульфидами MS и силикатами MSiO₃ (T = 800 °K)

с особыми условиями, остальные элементы в самородном состоянии не встречаются. Исключение составляет цинк, для которого определяется низкая величина $N_{298}^{\text{Zn}} = 0,487$, хотя известны редкие случаи образования его в самородном состоянии. Этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении (возможно, использованы ошибочные данные по термодинамическим свойствам сульфида или окисла цинка).

ОДНОВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В табл. 13 приведены результаты расчета равновесий одновалентных металлов, их сульфидов, окислов, силикатов и алюмосиликатов. Они иллюстрируются также диаграммами химических потенциалов кислорода и серы (фиг. 31 - 34).

Понижение химического сродства одновалентных металлов к кислороду (см. фиг. 31): $\text{Li} - \text{Na} - \text{K} - \text{Rb} - \text{Cs} - \text{Cu} - \text{Ag}$ соответствует ряду понижения сродства к сере (см. фиг. 32): $\text{Li} - \text{Na} - \text{K} - \text{Rb}$



Фиг. 31. Диаграмма μ_{O_2} - T окислов M_2O

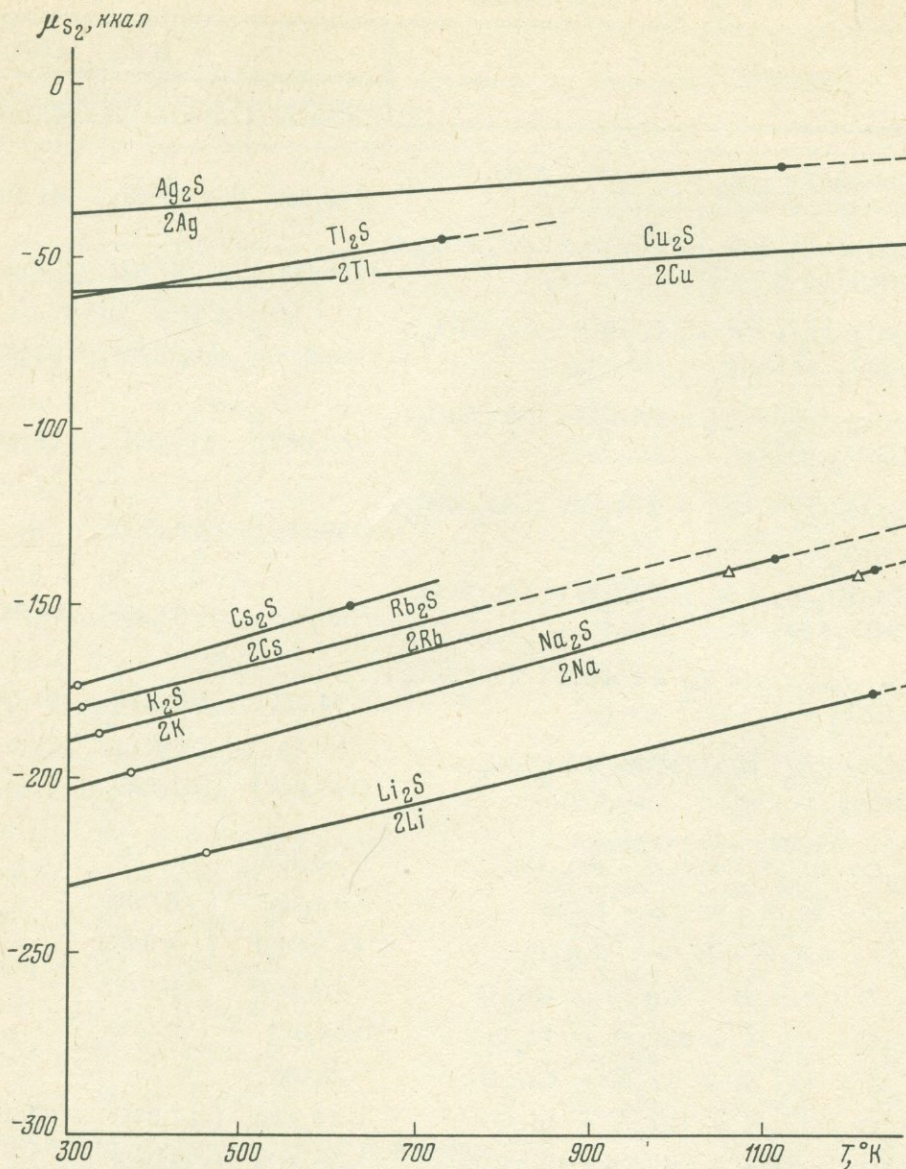
Т а б л и ц а 13

Равновесия одновалентных металлов, их сульфидов, окислов, силикатов и алюмосиликатов

Реакции	ΔZ_T , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
Образования окислов			
$4 \text{Ba} + \text{O}_2 = 2 \text{Ba}_2\text{O}$	-274,000	-244,712	-
$4 \text{Li} + \text{O}_2 = 2 \text{Li}_2\text{O}$	-268,658	-236,138	-209,742
$4 \text{Na} + \text{O}_2 = 2 \text{Na}_2\text{O}$	-180,322	-146,832	-
$4 \text{K} + \text{O}_2 = 2 \text{K}_2\text{O}$	-153,948	-119,760	-84,066
$4 \text{Ga} + \text{O}_2 = 2 \text{Ga}_2\text{O}$	-151,200	-121,256	-
$4 \text{Rb} + \text{O}_2 = 2 \text{Rb}_2\text{O}$	-139,504	-105,218	-
$4 \text{Cs} + \text{O}_2 = 2 \text{Cs}_2\text{O}$	-127,306	-	-
$4 \text{Cu} + \text{O}_2 = 2 \text{Cu}_2\text{O}$	-70,044	-53,028	-40,420
$4 \text{Tl} + \text{O}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{O}$	-66,227	-	-
$4 \text{In} + \text{O}_2 = 2 \text{In}_2\text{O}$	-66,000	-	-
$4 \text{Ag} + \text{O}_2 = 2 \text{Ag}_2\text{O}$	-5,240	9,800	21,000
$4 \text{Li} + \text{S}_2 = 2 \text{Li}_2\text{S}$	(-229,745)	(-199,999)	(-175,813)
$4 \text{Na} + \text{S}_2 = 2 \text{Na}_2\text{S}$	-202,404	-168,708	-151,310
$4 \text{K} + \text{S}_2 = 2 \text{K}_2\text{S}$	(-189,048)	(-156,208)	-
$4 \text{Rb} + \text{S}_2 = 2 \text{Rb}_2\text{S}$	-180,281	-148,247	-
$4 \text{Cs} + \text{S}_2 = 2 \text{Cs}_2\text{S}$	-174,293	-	-
$4 \text{Tl} + \text{S}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{S}$	-61,083	-	-
$4 \text{Cu} + \text{S}_2 = 2 \text{Cu}_2\text{S}$	-60,588	-51,478	-46,634
$4 \text{Ag} + \text{S}_2 = 2 \text{Ag}_2\text{S}$	-37,244	-35,558	-28,484
Вытеснения кислорода серой в окислах, силикатах и алюмосиликатах			
$2 \text{Cs}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2 \text{Cs}_2\text{S} + \text{O}_2$	-46,987	-	-
$2 \text{Rb}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2 \text{Rb}_2\text{S} + \text{O}_2$	-40,777	-43,029	-
$2 \text{K}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2 \text{K}_2\text{S} + \text{O}_2$	(-35,100)	(-36,448)	-
$2 \text{Ag}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2 \text{Ag}_2\text{S} + \text{O}_2$	-32,004	-45,358	-49,484
$2 \text{Na}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2 \text{Na}_2\text{S} + \text{O}_2$	-22,082	-21,876	-
$2 \text{Tl}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2 \text{Tl}_2\text{S} + \text{O}_2$	5,144	-	-
$2 \text{Cu}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2 \text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2$	9,456	1,550	-6,214
$2 \text{Li}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2 \text{Li}_2\text{S} + \text{O}_2$	(38,913)	(36,139)	(33,929)
$\text{K}_4\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2 \text{K}_2\text{S} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	(42,836)	(38,837)	-
$\text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2 \text{Na}_2\text{S} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	63,149	60,857	59,030
$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2 \text{Li}_2\text{S} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	(88,207)	(86,517)	(85,171)

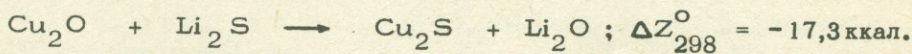
Т а б л и ц а 13 (окончание)

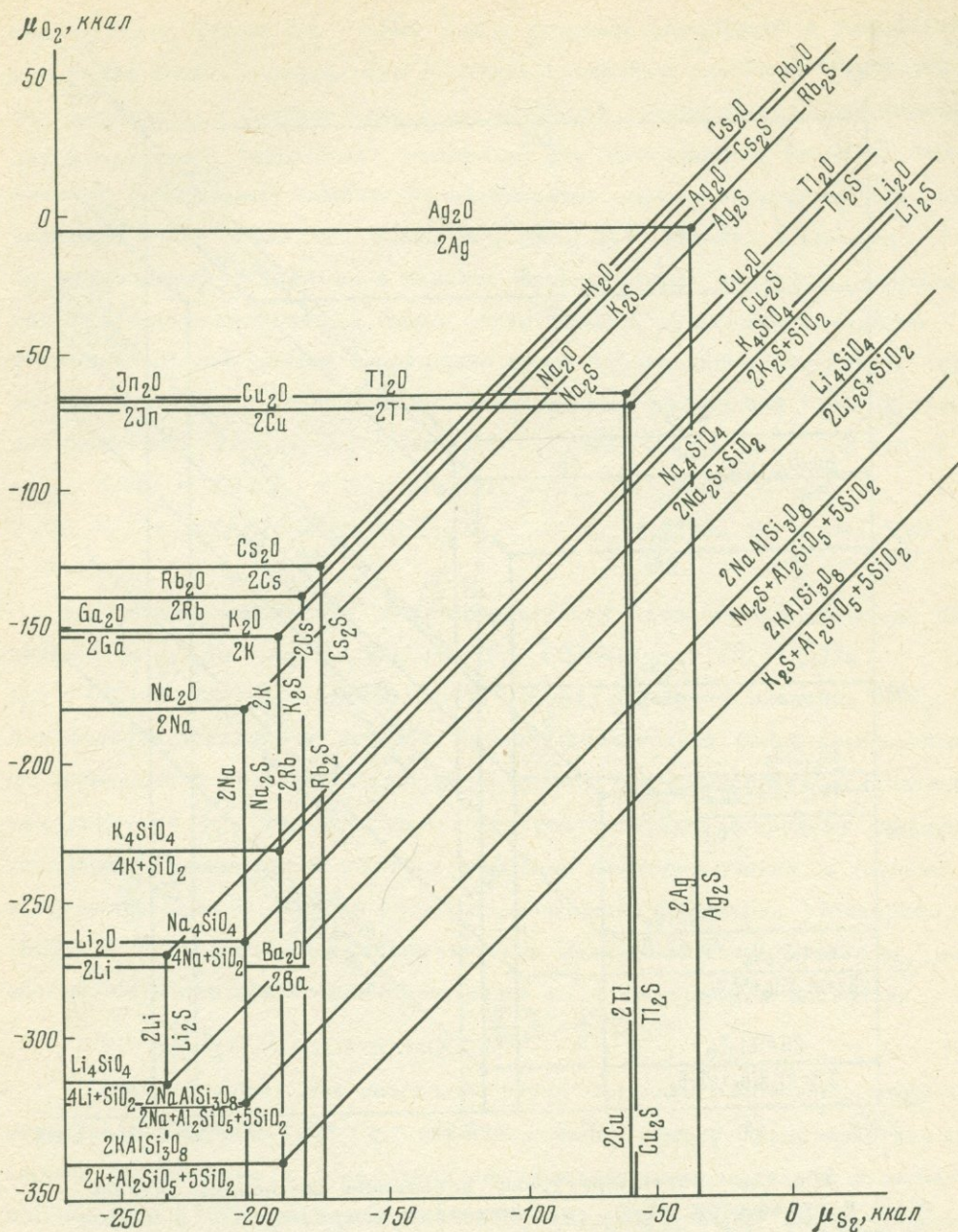
Реакции	ΔZ_T , ккал		
	298° K	800° K	1200° K
$4 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{S}_2 = 2 \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 10 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	122,685	132,963	141,153
$4 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{S}_2 = 2 \text{K}_2\text{S} + 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 10 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	(168,060)	(179,793)	-
$4 \text{LiAlSiO}_4 + \text{S}_2 = 2 \text{Li}_2\text{S} + 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	(86,974)	(95,779)	(102,817)
$4 \text{NaAlSiO}_4 + \text{S}_2 = 2 \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	102,559	111,391	118,429
$4 \text{KAlSiO}_4 + \text{S}_2 = 2 \text{K}_2\text{S} + 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	(136,878)	(146,875)	-
$4 \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{S}_2 = 2 \text{Li}_2\text{S} + 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 6 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	(105,890)	(82,895)	(64,573)
$4 \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{S}_2 = 2 \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 6 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	114,355	107,224	101,541
$4 \text{KAlSi}_2\text{O}_6 + \text{S}_2 = 2 \text{K}_2\text{S} + 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 6 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$	(142,940)	(157,595)	-
Обмена металлами			
$\text{Cs}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{S} = \text{Cs}_2\text{S} + \text{Rb}_2\text{O}$	-3,105	-	-
$\text{Rb}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S} = \text{Rb}_2\text{S} + \text{K}_2\text{O}$	(-2,839)	(-3,791)	-
$\text{K}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S} = \text{K}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{O}$	(-1,548)	(4,555)	-
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{O}$	-4,961	-6,741	-
$\text{Na}_2\text{O} + \text{Tl}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{Tl}_2\text{O}$	-13,613	-	-
$\text{Tl}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} = \text{Tl}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{O}$	-2,156	-	-
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Li}_2\text{O}$	(-14,728)	(-17,279)	(-20,071)
$\text{K}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{Na}_2\text{S} = 2 \text{K}_2\text{S} + \text{Na}_4\text{SiO}_4$	(-20,313)	(-22,020)	-
$\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{Li}_2\text{S} = 2 \text{Na}_2\text{S} + \text{Li}_4\text{SiO}_4$	(-25,058)	(-25,660)	(-26,141)
$2 \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{K}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{KAlSi}_3\text{O}_8$	(-22,683)	(-23,415)	-
$2 \text{LiAlSiO}_4 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Li}_2\text{S} + \text{NaAlSiO}_4$	(-7,792)	(-7,806)	(-7,806)
$2 \text{NaAlSiO}_4 + \text{K}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{KAlSiO}_4$	(-17,159)	(-17,742)	-
$2 \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Li}_2\text{S} + 2 \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	(-4,232)	(-12,164)	(-18,484)
$2 \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{K}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{KAlSi}_2\text{O}_6$	-14,297	(-25,185)	-



Ф и г. 32. Диаграмма: $\mu_{S_2} - T$ сульфидов M_2S

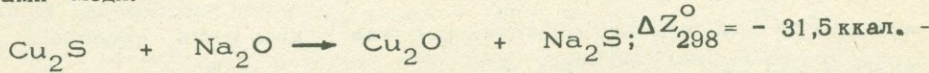
- Cs - Cu - Ag. Особенно интересно положение щелочных металлов, химическое сродство которых к сере выше, чем к кислороду, что характеризуется следующим рядом понижения относительного сродства к сере (относительно кислорода): Cs - Rb - K - Ag - Na - Cu - Li. Только у лития относительное сродство к сере ниже, чем у меди, так что сульфид меди устойчив с окислом лития:



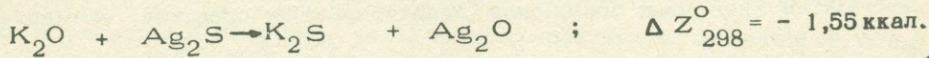


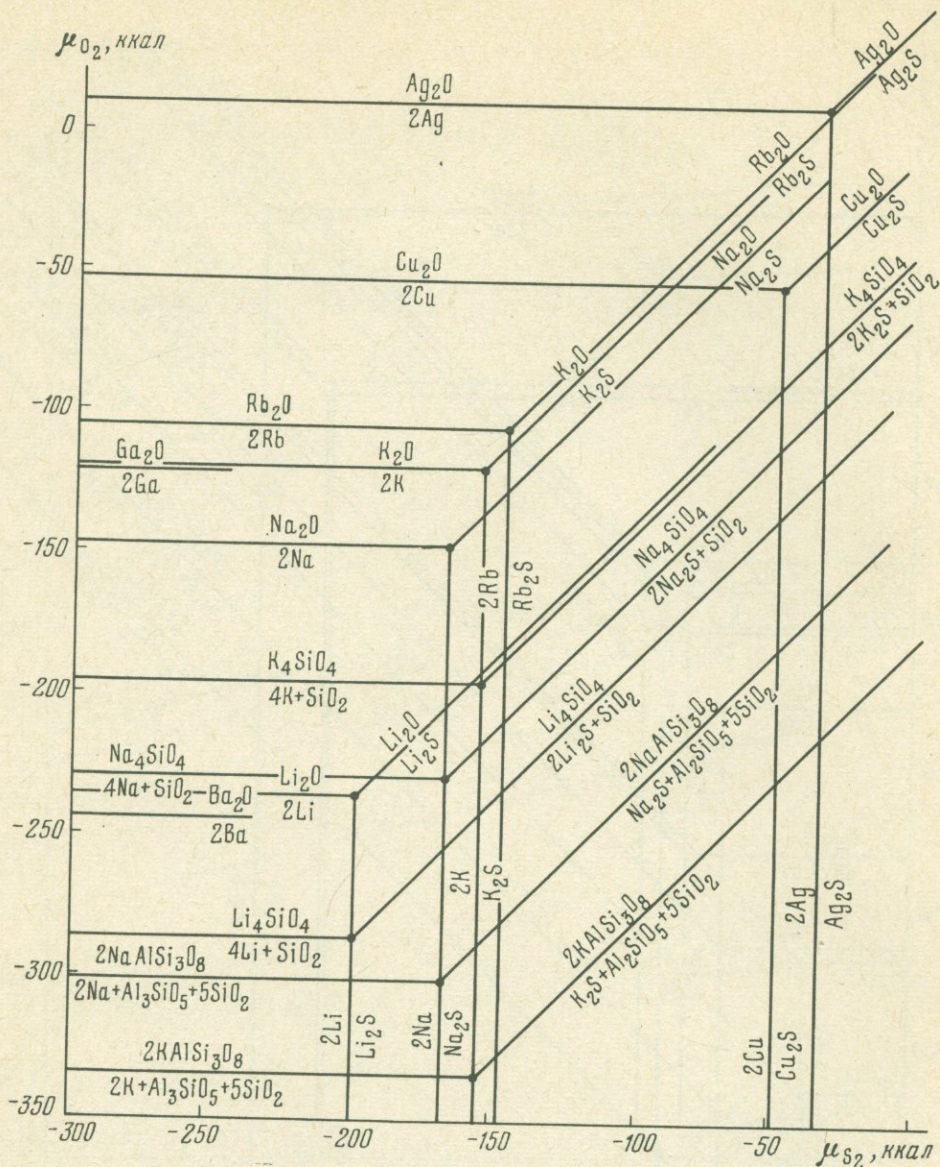
Ф и г. 33. Равновесия металлов, окислов M_2O и сульфидов M_2S с силикатами M_4SiO_4 и алюмосиликатами $MAISi_3O_8$ в стандартных условиях ($T = 298^\circ K$)

Но все другие щелочные металлы образуют сульфиды, стабильны с оксидами меди:



а сульфиды калия, рубидия и цезия стабильны даже с оксидами серебра:





Ф и г. 34. Среднетемпературные равновесия металлов, окислов M_2O и сульфидов M_2S с силикатами M_4SiO_4 и алюмосиликатами ($T = 800^\circ K$)

На первый взгляд, это противоречит геохимии одновалентных металлов, но соотношения изменяются при наличии кремния и алюминия вследствие очень высокого химического сродства к этим элементам щелочных металлов и относительно низкого сродства к ним меди, серебра и других тяжелых металлов. Равновесиями с силикатами и алюмосиликатами ограничиваются поля устойчивости сульфидов щелочных элементов, так что намечается иной ряд понижения относительного сродства элементов к

сере: Ag - Cu - Li - Na - K, которым определяется устойчивость сульфидов меди с силикатами и алюмосиликатами щелочных металлов.

Это находится в соответствии с наблюдаемой геохимической дифференциацией рудных и "нерудных" металлов. Эти соотношения наглядно показаны на диаграммах химических потенциалов серы и кислорода для температуры 298°K (фиг. 33) и 800°K (фиг. 34). На них намечаются поля устойчивости сульфидов и окислов одновалентных металлов, их силикатов и алюмосиликатов, а также парагенезисов сульфидов и окислов с кварцем. Видно резкое сокращение полей стабильности сульфидных щелочных металлов с переходом от бескварцевых ассоциаций (см. положение равновесий $2\text{Na} + \text{S}_2 = \text{Na}_2\text{S}$, $2\text{Na}_2\text{O} + \text{S}_2 = 2\text{Na}_2\text{S} + \text{O}_2$, $4\text{Na} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Na}_4\text{SiO}_4$, $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{S}_2 = 2\text{Na}_2\text{S} + \text{SiO}_2$, $2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{S}_2 = 4\text{Na}_2\text{S} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 5\text{SiO}_2$ и др.).

Рассчитаем показатель индифферентности металлов относительно серебра (N_{298}): Ag (1,000) - Tl^I (0,790) - Cu (0,782) - Na (0,105) - Li (0,076) - K (0,064). Высокое значение N_T для серебра определяет его как металл, значительно более самородный по сравнению с платиной (данных по золоту для вычисления показателей самородности N_T недостаточно). Это соответствует широкому распространению самородного серебра в рудных месторождениях, в которых встречаются массы серебра весом до нескольких центнеров (Минералы, 1960). С другой стороны, исключительно низкие величины N для щелочных металлов исключают образование их в самородном состоянии.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

Таким образом, для различных групп металлов рассчитаны при температурах 298, 800, 1200°K строгие количественные характеристики химического сродства и показатели индифферентности металлов к кислороду и сере ("степени самородности"), которые должны иметь широкое приложение к решению частных и общих вопросов генезиса сульфидно-окисного оруденения.

Химическое сродство к кислороду и сере выражено одинаково для металлов любой валентности посредством относительных химических потенциалов газообразных кислорода и серы (μ_{O_2} и μ_{S_2}), соответствующих свободным энергиям реакций типа $M_m + \text{S}_2 = 2/n M_m\text{S}_n$, $M_m + \text{O}_2 = 2/n M_m\text{O}_n$ и др. Поэтому величины химического сродства металлов различной валентности непосредственно сопоставимы. На их основе могут быть выведены общие ряды химического сродства металлов к кислороду и сере и ряды индифферентности металлов к этим

элементам. Попытаемся связать эти характеристики с фундаментальными химическими свойствами металлов.

В табл. 14 приведены общие ряды металлов различной валентности, расположенные по величине химического сродства их к кислороду (реакция $M_m + O_2 = 2/n M_m O_n$) и сере (реакция $M_m + S_2 = 2/n M_m O_n$) при температурах 298, 800 и 1200 °К. Сопоставление данных показывает, что имеют место в общем одинаковые зависимости по подгруппам периодической системы как химического сродства к кислороду, так и химического сродства к сере. Эти зависимости неодинаковы для элементов различных подгрупп периодической системы. В подгруппе щелочных металлов химическое сродство возрастает с уменьшением атомных радиусов металлов, причем сродство к сере возрастает значительно медленнее, чем сродство к кислороду. Это усиление химического сродства коррелируется с повышением кислотных свойств металлов (увеличением их электроотрицательности; $X_{Cs} = 0,86 \rightarrow X_{Li} = 1,0$). Аналогичные соотношения наблюдаются в рядах: Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca, Pb \rightarrow Sn \rightarrow Ge \rightarrow Si, Tl \rightarrow In \rightarrow Ga \rightarrow Al, Cd \rightarrow Zn и др. Противоположная тенденция прослеживается в следующих рядах: Be \rightarrow Mg \rightarrow Ca, B \rightarrow Al, Ti \rightarrow Zr \rightarrow Hf, Sc \rightarrow Y \rightarrow La, V \rightarrow Nb, Re \rightarrow Tc \rightarrow Mn, Hg \rightarrow Cd и др. В этих рядах более высокое химическое сродство к кислороду и сере проявляют более щелочные металлы с относительно большим атомным радиусом.

Таким образом, увеличение химического сродства в одних рядах металлов обусловлено образованием все более ковалентных, а в других рядах, наоборот, все более ионных химических связей с кислородом и серой.

Представляет интерес также вопрос - каким образом изменяется химическое сродство к кислороду и сере металлов при изменении их валентности. При переменной валентности в рудных элементах первой группы периодической системы - Cu и Ag - повышение валентности снижает их химическое сродство к кислороду, но это снижение - очень большое для меди (Cu^I - 70,0 ккал, Cu^{II} - 60,9 ккал), для серебра сравнительно невелико (Ag^I - 5,2 ккал, Ag^{II} - 6,6 ккал). Для золота возможны, вероятно, уже обратные соотношения, так как степень окисления III имеет место в единственно стабильном окисле этого элемента (Au_2O_3). Для всех щелочноземельных элементов (подгруппа II-A) наиболее высокое химическое сродство к кислороду и сере соответствует их двухвалентному состоянию. В дисульфидах и перекисях этих элементов, которые являются нестойкими соединениями, устанавливается очень низкое химическое сродство к этим элементам. Например, к кислороду: Ca^{II} - 288,7 ккал, Ca^{IV} - 143,5 ккал, Mg^{II} - 272,1 ккал, Mg^{IV} 135,7 ккал и т.д.

Т а б л и ц а 14

Сводные ряды металлов различной валентности по сродству к кислороду и сере

Ряды понижения сродства металлов к кислороду						Ряды понижения сродства металлов к сере					
валентное состояние	$-\Delta Z_{298}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{800}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{1200}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{298}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{800}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{1200}$, ккал
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ca ^{II}	288,7	Ca ^{II}	264,1	Ca ^{II}	244,3	Ca ^{II}	236,7	Ca ^{II}	213,5	Ca ^{II}	194,2
Sr ^{II}	274,6	La ^{III}	252,2	La ^{III}	235,8	Sr ^{II}	233,5	Sr ^{II}	211,3	Sr ^{II}	193,4
Ba ^I	274,0	Sr ^{II}	251,2	Sr ^{II}	232,2	Ba ^{II}	230,2	Ba ^{II}	209,7	Ba ^{II}	193,1
La ^{III}	272,6	Be ^{II}	248,6	Be ^{II}	230,2	Li ^I	229,7	Li ^I	200,0	Li ^I	175,8
Be ^{II}	272,2	Mg ^{II}	246,3	Y ^{III}	229,7	La ^{III}	203,2	La ^{III}	179,2	La ^{III}	158,4
Mg ^{II}	272,1	Y ^{III}	245,8	Mg ^{II}	224,8	Na ^I	202,4	Na ^I	168,7	Na ^I	151,3
Li ^I	268,7	Ba ^I	244,7	Ba ^{II}	222,6	K ^I	189,0	Mg ^{II}	162,8	Mg ^{II}	143,2
Y ^{III}	267,0	Ba ^{II}	241,1	Sc ^{III}	221,5	Mg ^{II}	185,8	K ^I	156,2	La ^{IV}	116,5
Ba ^{II}	264,0	Sc ^{III}	238,9	Hf ^{IV}	213,8	Rb ^I	180,3	Rb ^I	148,2	Mn ^{II}	95,3
Sc ^{III}	260,7	Li ^I	236,1	Li ^I	209,7	Cs ^I	174,3	La ^{IV}	136,3	Be ^{II}	92,1
Hf ^{IV}	252,6	Hf ^{IV}	230,5	Zr ^{IV}	208,0	La ^{IV}	161,1	Be ^{II}	103,7	Al ^{III}	85,7
Al ^{III}	252,1	Al ^{III}	227,0	Al ^{III}	206,3	Al ^{III}	131,6	Mn ^{II}	107,8	Ti ^{II}	83,1
Zr ^{IV}	248,5	Zr ^{IV}	225,7	Ra ^{II}	204,2	Be ^{II}	130,0	Al ^{III}	105,8	Zn ^{II}	72,3
Ra ^{II}	246,0	Ra ^{II}	222,2	Ti ^{II}	193,8	Mn ^{II}	123,4	Ti ^{II}	99,9	Mo ^{IV}	70,9
Ti ^{II}	234,3	Ti ^{II}	211,4	Ti ^{III}	189,9	Ti ^{II}	121,4	Zn ^{II}	92,9	Ga ^{III}	55,4
Ti ^{III}	228,5	Ti ^{III}	206,3	Ti ^{IV}	174,1	Zn ^{II}	116,4	Mo ^{IV}	87,3	Mo ^{III}	46,7

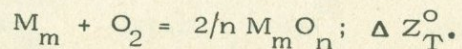
Продолжение табл. 14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ti ^{IV}	212,6	Ti ^{IV}	190,9	Si ^{IV}	166,2	Mo ^{IV}	108,9	Ga ^{III}	77,3	Cu ^I	46,6
Si ^{IV}	204,6	Si ^{IV}	182,9	Si ^{II}	154,5	Ga ^{III}	106,4	Ti ^{IV}	77,1	Cd ^{II}	40,9
Si ^{II}	196,0	Si ^{II}	173,4	V ^{II}	150,0	Ti ^{IV}	98,0	Mo ^{III}	63,3	Fe ^{II}	40,8
B ^{III}	189,8	V ^{II}	166,0	V ^{III}	148,7	Cd ^{II}	88,7	Cd ^{II}	63,2	In ^{III}	33,2
V ^{II}	187,0	V ^{III}	164,0	Nb ^{II}	147,3	Mo ^{III}	84,3	In ^{II}	60,5	Si ^{IV}	32,9
V ^{III}	184,7	Nb ^{II}	161,9	Mn ^{II}	141,9	In ^{II}	84,2	Ge ^{II}	56,8	Ni ^{II}	29,9
Nb ^{II}	182,0	Mn ^{II}	155,9	Nb ^{IV}	139,2	In ^{III}	82,7	In ^{III}	55,4	Co ^{II}	28,8
Na ^I	180,3	Nb ^{IV}	155,7	Cr ^{III}	131,6	Ge ^{II}	76,7	Fe ^{II}	52,0	Ag ^I	28,5
Nb ^{IV}	177,2	Cr ^{III}	147,8	V ^{IV}	123,3	Sn ^{II}	69,1	Cu ^I	51,5	W ^{IV}	28,2
Mn ^{II}	173,4	Na ^I	146,8	Ga ^{III}	109,3	Si ^{IV}	67,9	Si ^{IV}	48,1	Pb ^{II}	27,7
Cr ^{III}	168,8	V ^{IV}	138,0	Ca ^{IV}	107,0	Fe ^{II}	67,6	Sn ^{II}	46,7	Sn ^{IV}	15,3
V ^{IV}	158,0	Ga ^{III}	129,9	Zn ^{II}	106,8	W ^{IV}	66,6	W ^{IV}	45,2	Re ^{IV}	14,8
Ga ^{III}	157,3	Zn ^{II}	128,1	Ba ^{IV}	104,5	Pb ^{II}	65,0	As ^{II}	44,5	Pt ^{II}	13,8
K ^I	153,9	Ca ^{IV}	123,0	Mn ^{III}	103,2	Tl ^I	61,1	Pb ^{II}	44,2	Co ^{IV}	11,8
Zn ^{II}	152,1	Ga ^I	121,1	Sr ^{IV}	98,4	Cu ^I	60,6	Co ^{II}	41,6	Cu ^{II}	10,2
Ga ^I	151,2	Ba ^{IV}	120,2	Mg ^{IV}	96,8	Ni ^{II}	60,3	Ni ^{II}	41,3	Ir ^{III}	9,6
Ca ^{IV}	143,5	K ^I	119,7	Fe ^{II}	89,5	Co ^{II}	58,5	Ru ^{IV}	35,8		
Mn ^{III}	140,6	Mn ^{III}	119,5	Cr ^{IV}	89,0	Ru ^{IV}	57,8	Ag ^I	35,6		
Ba ^{IV}	140,5	Sr ^{IV}	116,6	In ^{III}	88,9	Fe ^{IV}	57,4	Sn ^{IV}	33,8		
Sr ^{IV}	139,6	Mg ^{IV}	114,1	W ^{IV}	88,1	Sn ^{IV}	57,1	Fe ^{IV}	33,7		
Rb ^I	139,5	Ge ^{II}	109,7	K ^I	84,1	Co ^{IV}	55,6	Pt ^{II}	31,2		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mg ^{IV}	135,7	In ^{III}	108,8	Mo ^{IV}	83,5	B ^{III}	54,7	Co ^{IV}	31,1		
In ^{III}	133,3	Cr ^{III}	105,9	Fe ^{III}	81,7	Pt ^{II}	53,2	Re ^{IV}	30,1		
Ge ^{II}	131,0	Rb ^I	105,2	Sn ^{IV}	79,5	As ^{II}	52,7	Sb ^{III}	28,3		
Cs ^I	127,3	W ^{IV}	103,6	Sn ^{II}	77,3	Re ^{IV}	50,0	Ir ^{III}	25,0		
Cr ^{IV}	126,9	Fe ^{II}	101,8	Ge ^{IV}	73,2	Ir ^{IV}	49,5	Cu ^{II}	24,0		
Sn ^{IV}	124,3	Sn ^{IV}	99,2	Mn ^{IV}	72,9	Sb ^{III}	46,8	Os ^{IV}	21,3		
Sn ^{II}	123,2	Mo ^{IV}	98,6	Co ^{II}	71,9	Ir ^{III}	45,9	Bi ^{III}	20,4		
W ^{IV}	123,1	Sn ^{II}	97,8	In ^{II}	71,8	Hg ^{II}	43,3	Pt ^{IV}	16,6		
Mo ^{IV}	118,7	Fe ^{III}	97,5	Ni ^{II}	63,2	Cu ^{II}	42,6	Hg ^{II}	7,4		
Fe ^{III}	118,5	In ^{II}	91,4	Cd ^{II}	55,7	Os ^{IV}	42,3				
Fe ^{II}	117,5	Ge ^{IV}	91,3	Sb ^{IV}	53,3	Bi ^{III}	41,3				
In ^{II}	115,8	Mn ^{IV}	89,6	Re ^{IV}	53,2	As ^{III}	39,0				
Ge ^{IV}	114,8	Co ^{II}	85,3	Tc ^{IV}	52,1	Pt ^{IV}	38,2				
Mn ^{IV}	111,4	Cd ^{II}	80,7	Cu ^I	40,4	Ag ^I	37,2				
Cd ^{II}	108,2	Ni ^{II}	79,6	As ^{IV}	33,5						
Co ^{II}	102,9	Sb ^{III}	77,1	Cu ^{II}	23,6						
Ni ^{II}	101,1	Sb ^{IV}	72,0	Rb ^{IV}	11,4						
Sb ^{III}	98,5	Re ^{IV}	69,4	Ru ^{IV}	0,7						
Sb ^{IV}	94,0	Tc ^{IV}	68,9	Rh ^{II}	0,5						
As ^{III}	91,8	Pb ^{II}	65,9	Ir ^{III}	-3,4						
Tc ^{IV}	90,9	Bi ^{II}	61,3	Ir ^{IV}	-3,5						

$$M_m + S_2 = \frac{2}{n} M_m S_n; \quad \Delta Z_T^{\circ}$$

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Re ^{IV}	90,6	Bi ^{III}	56,2	Rh ^{III}	-5,2						
Pb ^{II}	90,2	Cu ^I	53,0	Ag ^I	-21,0						
Bi ^{II}	86,0	As ^{IV}	52,5	Ag ^{II}	-44,8						
Bi ^{III}	78,6	Cu ^{II}	39,6								
As ^{IV}	74,5	Pb ^{IV}	29,4								
Cu ^I	70,0	Os ^{IV}	28,3								
Tl ^I	66,2	Ru ^{IV}	17,9								
In ^I	66,0	Rh ^{II}	14,1								
Cu ^{II}	60,9	Ir ^{III}	11,8								
Pb ^{IV}	52,3	Ir ^{IV}	11,3								
Os ^{IV}	49,4	Rh ^{III}	11,1								
Ru ^{IV}	39,6	Pt ^{II}	5,0								
Rh ^{II}	33,2	Pd ^{II}	3,4								
Rh ^{III}	32,6	Hg ^{II}	-4,7								
Ir ^{III}	32,4	Ag ^I	-9,8								
Ir ^{IV}	31,5	Ag ^{II}	-27,8								
Pd ^{II}	28,0										
Hg ^{II}	28,0										
Pt ^{II}	21,5										
Pt ^{IV}	19,3										
Ag ^I	5,2										
Ag ^{II}	-6,6										
Au ^{III}	-12,5										



Для элементов подгруппы Ш-Б характерны две степени окисления - Ш и I. В соединениях с валентностью металла Ш проявляется более высокое сродство (например, к кислороду: $\text{In}^{\text{Ш}} - 133,3$ ккал, $\text{In}^{\text{I}} = 66$ ккал, $\text{Ga}^{\text{Ш}} - 157,3$ ккал, $\text{Ga}^{\text{I}} - 151,2$ ккал), но данных недостаточно по бору и алюминию, устойчивых в соединениях только в трехвалентном состоянии, и по талию, устойчивое состояние которого +1 (Tl_2O , Tl_2S). Вероятно, таллий в одновалентных соединениях имеет более высокое химическое сродство к сере и кислороду.

Интересны в рассматриваемом отношении элементы 1У-Б группы ($\text{Si} - \text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$). Согласно электронной конфигурации для них характерны валентности 1У и П. У более легких элементов стабильны соединения высокой степени окисления, а по мере увеличения порядкового номера низшая степень окисления становится более устойчивой. Показательны соотношения сродства к кислороду кремния и свинца (крайних элементов рассматриваемого ряда): $\text{Si}^{\text{П}} - 196,0$ ккал, $\text{Si}^{\text{1У}} - 204,6$, $\text{Pb}^{\text{П}} - 90,2$, $\text{Pb}^{\text{1У}} - 52,3$ ккал.

Переходные элементы (подгруппы Ш-А, 1У-А, У-А, УП-А, УШ периодической системы) исключительно разнообразны по степеням окисления. Самая низкая валентность этих металлов равна П, а самая высокая соответствует номеру группы. В подгруппе Ш-А (Sc , Y , La) известны соединения только трехвалентных металлов. К подгруппе 1У-А относятся Ti , Zr и Hf . Титан образует двух-, трех- и четырехвалентные соединения, и сродство его к кислороду и сере понижается в обычном порядке возрастания валентности (сродство к кислороду: $\text{Ti}^{\text{П}} - 234,3$ ккал, $\text{Ti}^{\text{Ш}} - 228,5$, $\text{Ti}^{\text{1У}} - 212,6$ ккал; сродство к сере: $\text{Ti}^{\text{П}} - 121,4$, $\text{Ti}^{\text{1У}} - 98,0$ ккал), но цирконий и гафний в соединениях проявляют только валентность 1У. Таким образом, в отличие от рассмотренных выше элементов в этой подгруппе соединения высшей валентности устойчивы у элементов с большим атомным весом. Аналогичны соотношения в подгруппе железа (Fe , Ru , Os), в которой обычны стабильные соединения двух- и трехвалентного железа (причем сродство к кислороду у второго больше, чем у первого: $\text{Fe}^{\text{Ш}} - 118,5$, $\text{Fe}^{\text{П}} - 116,2$ ккал), но осмий и рутений характеризуются более высокой степенью окисления (OsO_2 , RuO_2 , OsS_2 , RuS_2 и др.).

Перейдем к рассмотрению общей индифферентности металлов к кислороду и сере (самородности элементов). То обстоятельство, что при вычислении показателей этого свойства металлов был использован общий стандарт (показатель самородности серебра, принятый за единицу, $N_{\text{Ag}} = 1$), позволяет непосредственно сопоставлять величины N_{T} металлов раз-

личной валентности и ввести общие ряды. Они приводятся в табл. 15 для температуры 298 и 800°К. Повышение температуры несколько изменяет соотношение металлов по их тенденции выделяться в самородном состоянии. Особенно показательна ртуть, индифферентность которой к кислороду и сере с повышением температуры возрастает быстрее, чем индифферентность других металлов, чему немало способствует переход ртути в газообразное состояние. С этим связана высокая миграционная способность ртути в высокотемпературных условиях (образование широких ореолов рассеяния). Сводные данные позволяют разделить металлы на четыре группы: типичные самородные металлы (серебро, золото, ртуть, платина,

Т а б л и ц а 15

Сводные ряды металлов различной валентности по общему показателю индифферентности к кислороду и сере

Металл	N 298	Металл	N 298	Металл	N 800	Металл	N 800
Ag ^I	1,000	Sn ^{II}	0,640	Hg ^{II}	1,064	Fe ^{II}	0,681
Pt ^{IV}	0,961	Cd ^{II}	0,635	Ag ^I	1,000	In ^{III}	0,672
Hg ^{II}	0,927	In ^{II}	0,628	Pt ^{II}	0,976	Mo ^{IV}	0,631
Pt ^{II}	0,916	In ^{III}	0,591	Ir ^{III}	0,975	Zn ^{II}	0,554
Ir ^{III}	0,909	Mo ^{IV}	0,572	Os ^{IV}	0,942	Si ^{IV}	0,512
Ir ^{IV}	0,902	B ^{III}	0,507	Ru ^{IV}	0,932	Mn ^{II}	0,454
Os ^{IV}	0,875	Zn ^{II}	0,487	Cu ^{II}	0,908	Ti ^{IV}	0,452
Ru ^{IV}	0,861	Si ^{IV}	0,453	Bi ^{III}	0,874	Ti ^{II}	0,379
Cu ^{II}	0,846	Mn	0,420	Cu ^I	0,841	Al ^{III}	0,341
Bi ^{III}	0,805	Ti ^{IV}	0,395	Re ^{IV}	0,819	Be ^{II}	0,267
Tl ^I	0,790	Ti ^{II}	0,323	Sb ^{III}	0,804	La ^{III}	0,219
Cu ^I	0,782	Al ^{III}	0,277	Pb ^{II}	0,796	Mg ^{II}	0,218
As ^{III}	0,777	Be ^{II}	0,241	Ni ^{II}	0,768	Na ^I	0,154
Re ^{IV}	0,756	La ^{III}	0,175	Co ^{II}	0,755	Li ^I	0,152
Sb ^{III}	0,743	Mg ^{II}	0,164	Sn ^{IV}	0,737	Ca ^{II}	0,118
Pb ^{II}	0,725	Na ^I	0,105	Cd ^{II}	0,720	K ^I	0,104
Ni ^{II}	0,709	Ca ^{II}	0,081	Sn ^{II}	0,715	Ba ^{II}	0,102
Co ^{II}	0,708	Li ^I	0,076	W ^{IV}	0,705	Sr ^{II}	0,102
Sn ^{IV}	0,660	Sr ^{II}	0,070	In ^{II}	0,702		
W ^{IV}	0,645	Ba ^{II}	0,068				
Fe ^{II}	0,643	K ^I	0,064				

$$N_T = \frac{[(400 + \int \mu_{S_2}) \cdot (400 + \int \mu_{O_2})]^M}{[(400 + \int \mu_{S_2}) \cdot (400 + \int \mu_{O_2})]^{Ag}}$$

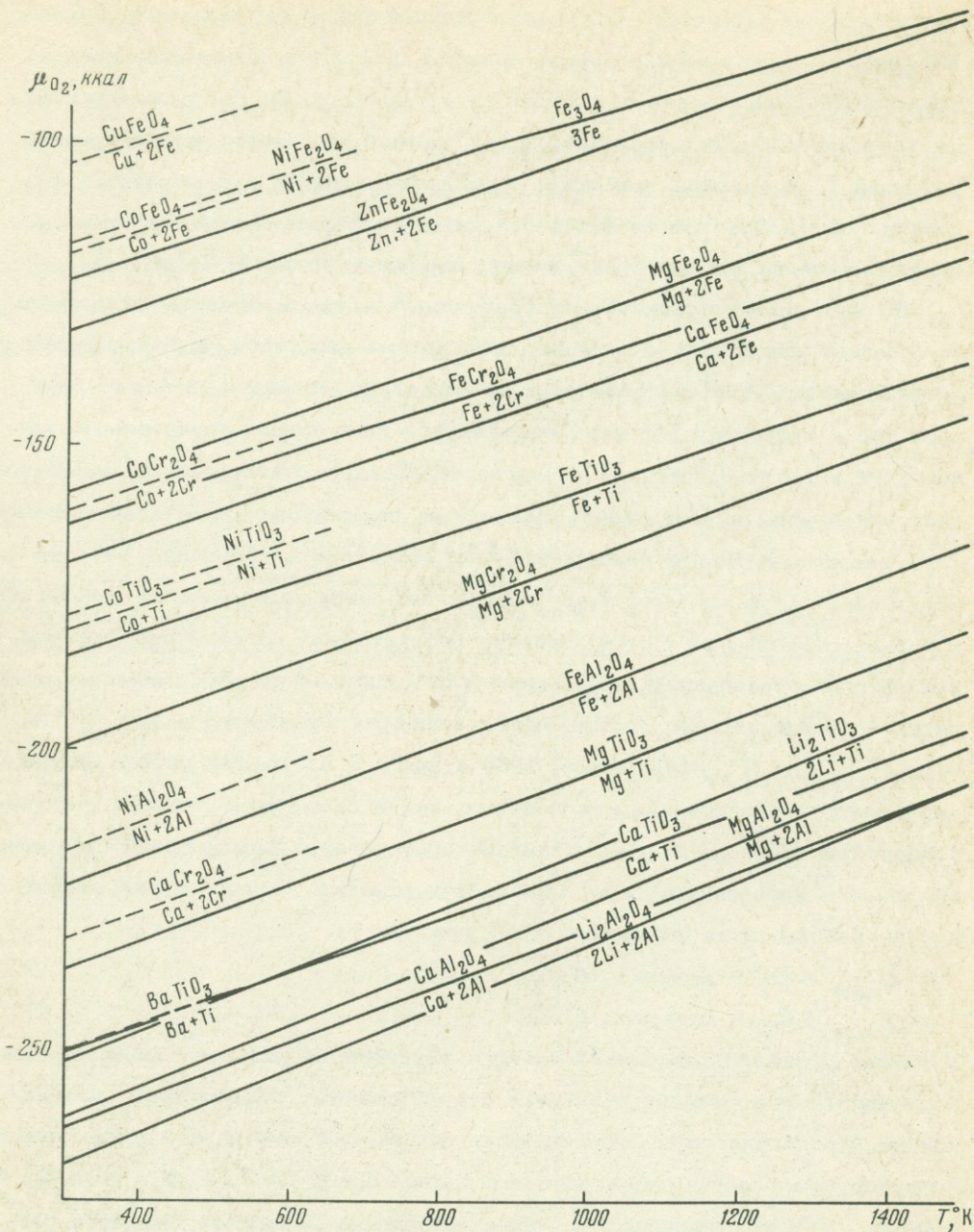
иридий, осмий), металлы с заметной тенденцией к самородности (рутений, висмут, медь, рений, сурьма, свинец), металлы, самородное состояние которых очень редко и связано со специфическими восстановительными условиями (никель, кобальт, олово, кадмий, вольфрам, железо, молибден, цинк), и, наконец, металлы, нахождение которых в самородном состоянии полностью исключается (кремний, титан, алюминий, бериллий, лантан, магний, барий, натрий, литий, стронций, кальций, калий).

До настоящего времени мы ограничивались рассмотрением относительно простых соединений металлов с кислородом или серой. В более сложные соединения может входить не один, а несколько металлов, и химическое сродство к кислороду или сере осложняется химическим сродством металлов друг к другу. Свободная энергия образования минералов из элементов является в этом случае общим суммарным показателем химического сродства элементов. Чтобы непосредственно сопоставить свободные энергии образования сложных по составу минералов, единичные мольные количества которых различны, их обычно принято рассчитывать на один атом: свободная энергия образования грамм-молекулы (грамм-формулы) минерала делится на число атомов, составляющих молекулу (формулу) — $\Delta Z_{\text{ат}}^{\circ} = \Delta Z_{\text{молек}}^{\circ} : \sum_{\text{ат}}$ (Летников, 1965 и др.). В настоящей работе свободные энергии образования как простых, так и сложных минералов стандартизируются по-иному — в общем плане исследования химического сродства металлов к кислороду и сере. Они рассчитываются на постоянное стандартное количество этих элементов (O_2 или S_2):

$$\sum_{\text{мет}} + \text{O}_2 = \text{минерал}; \Delta Z_{\text{T}}^{\circ},$$

$$\sum_{\text{мет}} + \text{O}_2 = \text{минерал}; \Delta Z_{\text{T}}^{\circ}.$$

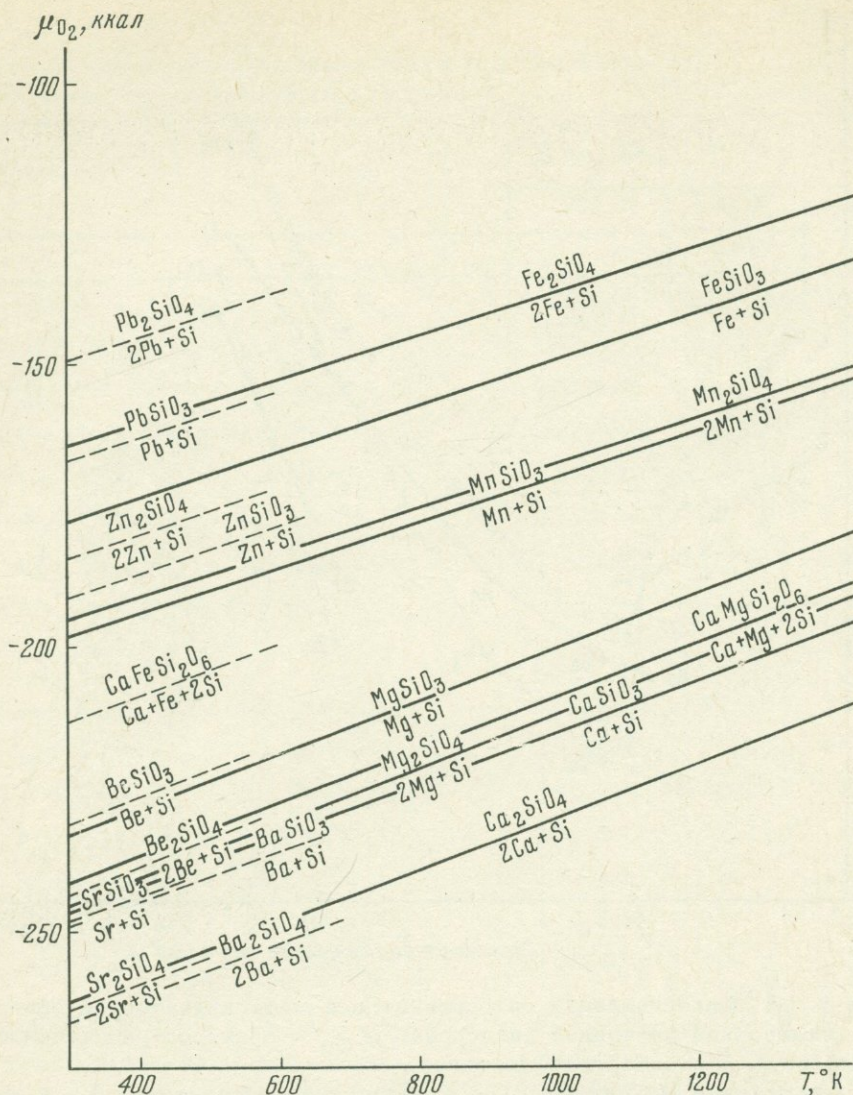
В таком выражении свободная энергия образования минерала из элементов в стандартном состоянии равняется относительному химическому потенциалу кислорода или серы, отвечающему равновесию минерала с металлами в стандартном состоянии, входящими в его состав: $\Delta Z_{\text{T}}^{\circ} = M_{\text{O}_2}$, $\Delta Z_{\text{S}_2}^{\circ} = M_{\text{S}_2}$. Сопоставление по этим величинам минералов сложного состава, данные по которым приводятся в табл. 16 и 17 (фиг. 35 и 36), позволяет установить ряд общих особенностей влияния на состав и структуру минералов и металлов, различающихся своими кислотно-щелочными свойствами. Целесообразно рассмотреть это на примере взаимоотношений орто- и метасиликатов различной структуры. Как следует из диаграммы (см. фиг. 36), двухвалентные металлы в отношении их химического сродства к кремнию располагаются в ряд: Ba — Sr — Ca — Mg — Mn — Fe — Pb (бериллий и цинк, играющие особую кристаллохимическую роль в строении силикатов, будут рассмотрены отдельно). В этом ряду сродство металлов



Ф и г. 35. Равновесия металлов со сложными окислами на диаграмме $\mu_{O_2} - T$

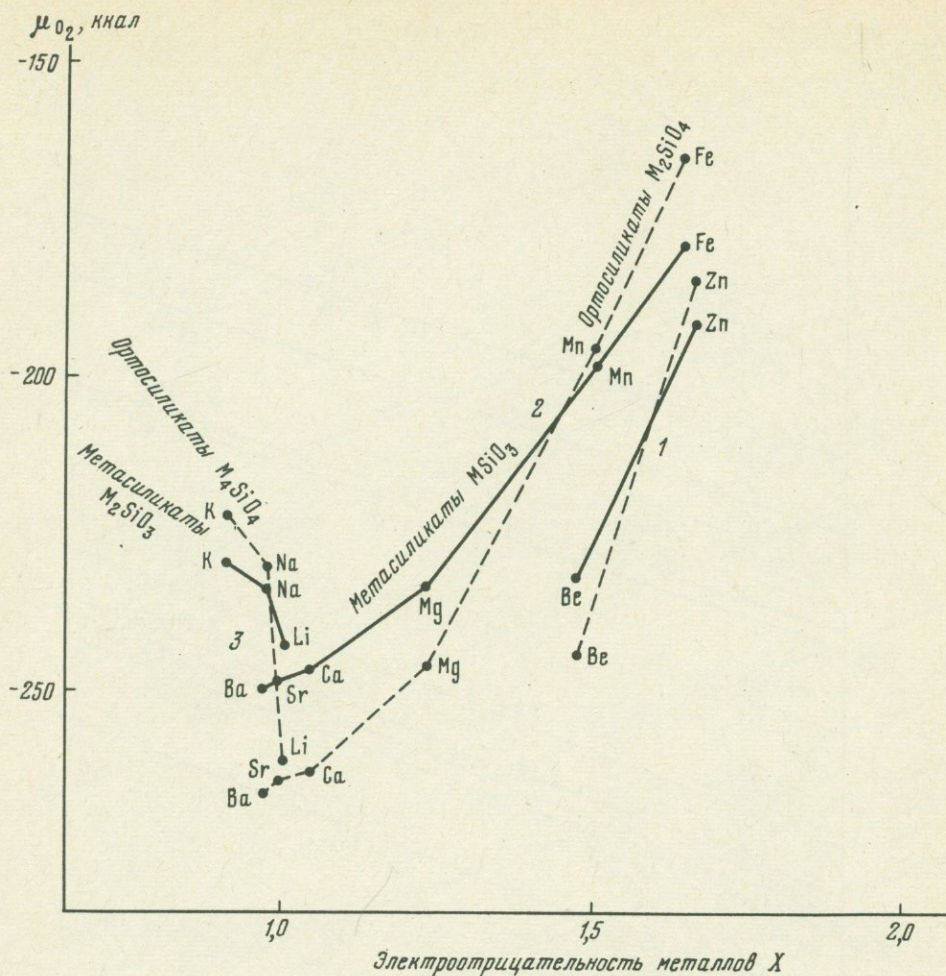
к кремнию понижается и требуется все более высокий химический потенциал кислорода для осуществления стандартной реакции образованию силикатов. У основных металлов Ba, Sr, Ca, Mg сродство к кремнию настолько высоко, что они реагируют с ним при низком химическом потенциале кислорода, причем реакции в основной среде (с преобладанием щелочного металла над кремнием с образованием ортосиликата: $M + Si +$

98



Ф и г. 36. Равновесия металлов с ортосиликатами M_2SiO_4 и метасиликатами $MSiO_3$ на диаграмме $\mu_{O_2} - T$

$+ O_2 = 0,5 M_2 Si O_4$) происходят легче (при меньшем кислородном потенциале), чем реакции в среде более кислой (при одинаковом атомном отношении щелочного металла и кремния, с образованием метасиликата: $2/3 M + 2/3 Si + O_2 = 2/3 MSiO_3$). Противоположная закономерность намечается для соединений кремния с более кислотными металлами. Химическое сродство их к кремнию выражено слабее, и реакции образования силикатов требуют более высокого химического потенциала кислорода, причем выше для ортосиликатов, чем для соответствующих метасиликатов. Эти закономерности наглядно выражены на графике (фиг. 37), на котором свободные энергии образования силикатов ($\Delta Z_T^O = \mu_{O_2}$) рассматри-



Ф и г. 37. Сопоставление ортосиликатов и метасиликатов на диаграмме химический потенциал кислорода μ_{O_2} - электроотрицательность металла X в стандартных условиях

Силикаты с металлами: 1 - в четверной координации; 2 - в шестерной координации; 3 - в координации, равной 5

ваются в связи с электроотрицательностью металлов, характеризующей их кислотно-щелочные свойства. Особое положение занимают бериллий и цинк, находящиеся в силикатах в четверной координации в отличие от других металлов, координация которых равна шести. Но и в ряду цинково-бериллиевых силикатов прослеживается аналогичная закономерность, благодаря которой свободная энергия образования ортосиликата бериллия выше, чем метасиликата, а свободные энергии образования силикатов цинка находятся в обратном соотношении (для стандартной реакции образования ортосиликата цинка требуется более высокий химический потенциал O_2 , чем для образования его метасиликата).

В рядах силикатов щелочных металлов намечается противоположная зависимость: сродство металлов к кремнию возрастает с повышением их электроотрицательности ($K \rightarrow Na \rightarrow Li$), причем в противоположность

Т а б л и ц а 16

Реакции образования сложных окислов и силикатов из элементов в стандартном состоянии

Реакция	$\Delta - \Delta Z_T^{\circ}$		
	298 ^o K	800 ^o K	1200 ^o K
1	2	3	4
$\text{Li} + \text{Al} + \text{O}_2 = 0,5 \text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	268,869	243,594	222,618
$0,5 \text{Ca} + \text{Al} + \text{O}_2 = 0,5 \text{CaAl}_2\text{O}_4$	263,367	239,746	220,097
$0,5 \text{Mg} + \text{Al} + \text{O}_2 = 0,5 \text{MgAl}_2\text{O}_4$	261,481	236,386	215,583
$0,5 \text{Fe} + \text{Al} + \text{O}_2 = 0,5 \text{FeAl}_2\text{O}_4$	222,945	199,599	180,516
$0,5 \text{Ni} + \text{Al} + \text{O}_2 = 0,5 \text{NiAl}_2\text{O}_4$	217,300	-	-
$0,5 \text{Ca} + \text{Cr} + \text{O}_2 = 0,5 \text{CaCr}_2\text{O}_4$	231,400	-	-
$0,5 \text{Mg} + \text{Cr} + \text{O}_2 = 0,5 \text{MgCr}_2\text{O}_4$	199,522	176,869	158,847
$0,5 \text{Fe} + \text{Cr} + \text{O}_2 = 0,5 \text{FeCr}_2\text{O}_4$	162,594	142,731	127,120
$0,5 \text{Co} + \text{Cr} + \text{O}_2 = 0,5 \text{CoCr}_2\text{O}_4$	162,000	-	-
$0,5 \text{Ca} + \text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{CaFe}_2\text{O}_4$	168,875	147,956	131,102
$0,5 \text{Mg} + \text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{MgFe}_2\text{O}_4$	157,556	136,034	119,115
$0,5 \text{Zn} + \text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	130,689	108,967	91,730
$0,5 \text{Fe} + \text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{FeFe}_2\text{O}_4$	121,547	102,272	88,185
$0,5 \text{Co} + \text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{CoFe}_2\text{O}_4$	117,184	-	-
$0,5 \text{Ni} + \text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{NiFe}_2\text{O}_4$	115,886	-	-
$0,5 \text{Cu} + \text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5 \text{CuFe}_2\text{O}_4$	102,420	-	-
$1/3 \text{Li} + 2/3 \text{Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Li}_2\text{TiO}_3$	251,664	227,020	206,570
$2/3 \text{Ca} + 2/3 \text{Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{CaTiO}_3$	251,009	228,746	211,355
$2/3 \text{Ba} + 2/3 \text{Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{BaTiO}_3$	250,931	-	-
$2/3 \text{Mg} + 2/3 \text{Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{MgTiO}_3$	236,524	213,261	194,770
$2/3 \text{Fe} + 2/3 \text{Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{FeTiO}_3$	184,708	164,493	148,695
$2/3 \text{Co} + 2/3 \text{Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{CoTiO}_3$	180,265	-	-
$2/3 \text{Ni} + 2/3 \text{Ti} + \text{O}_2 = 2/3 \text{NiTiO}_3$	178,198	-	-
$1/2 \text{Sr} + 1/2 \text{Mo} + \text{O}_2 = 1/2 \text{SrMoO}_4$	173,160	-	-
$1/2 \text{Ca} + 1/2 \text{Mo} + \text{O}_2 = 1/2 \text{CaMoO}_4$	172,500	-	-
$\text{Na} + 1/2 \text{Mo} + \text{O}_2 = 1/2 \text{Na}_2\text{MoO}_4$	161,800	-	-
$1/2 \text{Mg} + 1/2 \text{Mo} + \text{O}_2 = 1/2 \text{MgMoO}_4$	154,850	-	-
$1/2 \text{Fe} + 1/2 \text{Mo} + \text{O}_2 = 1/2 \text{FeMoO}_4$	117,400	-	-
$1/2 \text{Pb} + 1/2 \text{Mo} + \text{O}_2 = 1/2 \text{PbMoO}_4$	112,850	-	-
$\text{Ag} + 1/2 \text{Mo} + \text{O}_2 = 1/2 \text{Ag}_2\text{MoO}_4$	98,850	-	-
$1/2 \text{Ca} + 1/2 \text{W} + \text{O}_2 = 1/2 \text{CaWO}_4$	183,100	-	-
$1/2 \text{Sr} + 1/2 \text{W} + \text{O}_2 = 1/2 \text{SrWO}_4$	183,000	-	-

Т а б л и ц а 16 (окончание)

1	2	3	4
$1/2 \text{ Mg} + 1/2 \text{ W} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ MgWO}_4$	160,963	-	-
$1/2 \text{ Zn} + 1/2 \text{ W} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ ZnWO}_4$	131,200	-	-
$1/2 \text{ Fe} + 1/2 \text{ W} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ FeWO}_4$	125,595	-	-
$1/2 \text{ Pb} + 1/2 \text{ W} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ PbWO}_4$	125,000	-	-
$\text{Ag} + 1/2 \text{ W} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Ag}_2\text{WO}_4$	99,250	-	-
$\text{Ba} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Ba}_2\text{SiO}_4$	266,330	-	-
$\text{Sr} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Sr}_2\text{SiO}_4$	264,715	-	-
$\text{Ca} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$ (кальциевый оливин)	263,035	239,672	-
$\text{Ca} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Ca}_2\text{SiO}_4$ (ларнит)	262,011	239,207	221,272
$\text{Mg} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4$	245,969	222,114	202,784
$\text{Be} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Be}_2\text{SiO}_4$	244,200	-	-
$\text{Mn} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Mn}_2\text{SiO}_4$	195,014	175,418	159,947
$\text{Zn} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Zn}_2\text{SiO}_4$	184,261	-	-
$\text{Fe} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Fe}_2\text{SiO}_4$	164,673	145,026	129,632
$\text{Pb} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Pb}_2\text{SiO}_4$	149,025	-	-
$2/3 \text{ Ba} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ BaSiO}_3$	249,658	-	-
$2/3 \text{ Sr} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ SrSiO}_3$	248,796	-	-
$2/3 \text{ Ca} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ CaSiO}_3$	246,840	224,186	206,351
$1/3 \text{ Ca} + 1/3 \text{ Mg} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 =$ $= 1/3 \text{ CaMgSi}_2\text{O}_6$	241,926	218,611	200,149
$2/3 \text{ Mg} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ MgSiO}_3$	232,927	209,665	190,971
$2/3 \text{ Be} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ BeSiO}_3$	231,431	-	-
$1/3 \text{ Ca} + 1/3 \text{ Fe} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 =$ $= 1/3 \text{ CaFeSi}_2\text{O}_6$	213,198	-	-
$2/3 \text{ Mn} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ MnSiO}_3$	198,258	177,998	162,102
$2/3 \text{ Zn} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ ZnSiO}_3$	191,365	-	-
$2/3 \text{ Fe} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ FeSiO}_3$	177,763	157,331	141,435
$2/3 \text{ Pb} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ PbSiO}_3$	167,465	-	-

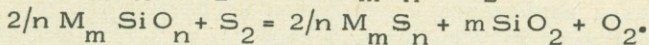
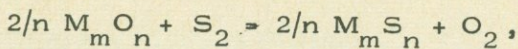
натрию и калию образование ортосиликата лития происходит при более низком химическом потенциале кислорода, чем образование его метасиликата.

Перейдем к относительному химическому сродству к сере (относительно сродства к кислороду), определяемому свободной энергией реакций следующих типов:

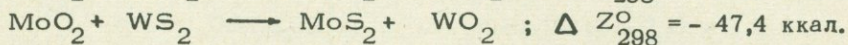
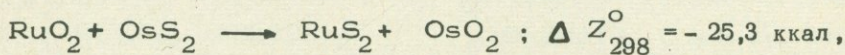
Т а б л и ц а 17

Реакции образования карбонатов и сульфатов из элементов
в стандартном состоянии и газообразной серы

Реакция	$\Delta - \Delta Z_T^{\circ}$		
	298°K	800°K	1200°K
1	2	3	4
$2/3 \text{Ba} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{BaCO}_3$	185,512	-	-
$2/3 \text{Sr} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{SrCO}_3$	183,633	162,663	146,126
$2/3 \text{Ca} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{CaCO}_3$ (кальцит)	179,938	159,497	143,617
$2/3 \text{Ca} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{CaCO}_3$ (арагонит)	179,785	158,842	150,661
$1/3 \text{Ca} + 1/3 \text{Mg} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 1/3 \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	172,911	151,457	-
$4/3 \text{K} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{K}_2\text{CO}_3$	169,020	-	-
$4/3 \text{Na} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Na}_2\text{CO}_3$	166,907	-	-
$2/3 \text{Mg} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{MgCO}_3$	164,075	141,999	-
$2/3 \text{Mn} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{MnCO}_3$	130,030	-	-
$2/3 \text{Zn} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ZnCO}_3$	116,524	-	-
$2/3 \text{Fe} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{FeCO}_3$	107,353	89,025	-
$2/3 \text{Cd} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{CdCO}_3$	106,643	-	-
$2/3 \text{Co} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{CoCO}_3$	102,858	-	-
$2/3 \text{Pb} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{PbCO}_3$	100,217	-	-
$2/3 \text{Ni} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{NiCO}_3$	97,633	-	-
$4/3 \text{Ag} + 2/3 \text{C} + \text{O}_2 = 2/3 \text{Ag}_2\text{CO}_3$	69,673	-	-
$1/2 \text{Ba} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{BaSO}_4$	167,430	145,140	123,814
$1/2 \text{Sr} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{SrSO}_4$	164,230	-	-
$1/2 \text{Ca} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{CaSO}_4$	163,018	140,465	114,607
$\text{K} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{K}_2\text{SO}_4$	162,425	138,210	113,845
$\text{Na} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{Na}_2\text{SO}_4$	156,480	133,277	-
$1/2 \text{Mg} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{MgSO}_4$	143,878	-	-
$1/2 \text{Be} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{BeSO}_4$	134,880	-	-
$1/2 \text{Mn} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{MnSO}_4$	119,010	-	-
$1/2 \text{Zn} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ZnSO}_4$	108,290	85,780	74,910
$1/2 \text{Cd} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{CdSO}_4$	102,780	-	-
$1/2 \text{Fe} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{FeSO}_4$	102,155	-	-
$1/2 \text{Pb} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{PbSO}_4$	101,960	80,383	-
$1/2 \text{Ni} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{NiSO}_4$	97,690	-	-
$1/2 \text{Co} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{CoSO}_4$	95,830	-	-
$1/2 \text{Cu} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{CuSO}_4$	83,880	-	-
$\text{Ag} + 1/2 \text{S} + \text{O}_2 = 1/2 \text{Ag}_2\text{SO}_4$	78,360	-	-



Ряды металлов, расположенных по величине свободной энергии этих реакций (при температурах 298, 800 и 1200°K), приведены в табл. 18. Рассмотрим их по естественным группам. Начнем с переходных элементов, в числе которых находится большая часть тяжелых рудных металлов. Они относятся к трем периодам, отвечающим различным электронным конфигурациям: 3d, 4d и 5d. В каждом из них химическое сродство металлов к сере относительно сродства к кислороду увеличивается с изменением положения в периодической таблице слева направо (с переходом к элементам более высоких подгрупп: Ш-А → 1У-А → У-А → У1-А → УП-А → УШ-А). Соответственно получаем следующие ряды металлов (в порядке последовательного возрастания относительного химического сродства к сере): (Sc) - Ti - (V) - (Cr) - Mn - Fe - Co - Ni - (Y) - (Zr) - (Nb) - Mo - (Tc) - Ru - (Rh) - (Pd) - La - (Hf) - (Ta) - W - Re - Os - Ir - Pt (в скобки заключены элементы, данные по которым неполны). Изменение электронной конфигурации металлов по этому ряду показано на фиг. 40. В металлах по подгруппам периодической системы с увеличением атомного веса их относительное химическое сродство к сере обычно возрастает (сродство к кислороду уменьшается). В обменных реакциях (сульфид легкоко металла + окисел тяжелого металла = сульфид тяжелого металла + окисел легкого металла) обычно устойчива комбинация правой стороны: ассоциация соединения серы (атомный вес 32,1) с тяжелым металлом и кислорода (атомный вес 16,0) с более легким металлом: $BeS + ZnO \rightarrow ZnS + BeO$, $SnO_2 + SiS_2 \rightarrow SnS_2 + SiO_2$, $BaO + MgS = BaS + MgO$ и т.д. Но эта зависимость не является строгой, как показано на графике (фиг. 38), в парах металлов рутений - осмий и молибден - вольфрам устанавливаются обратные отношения. Относительное химическое сродство к сере у более легких металлов (Mo и Ru) в данном случае оказывается более высоким по сравнению с тяжелыми металлами (Os и W):



Эти соотношения обусловлены особенностями электронного строения атомов, которое находит отражение в величинах их атомных радиусов. В общем случае атомные радиусы элементов возрастают в каждой подгруппе периодической системы с увеличением атомного веса, т.е. в направлении сверху вниз с возрастанием числа электронных слоев. Эта зависимость осложняется перераспределением электронов между внешней и внутренними

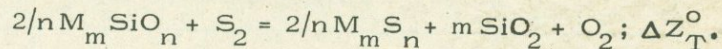
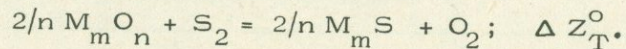
Т а б л и ц а 18

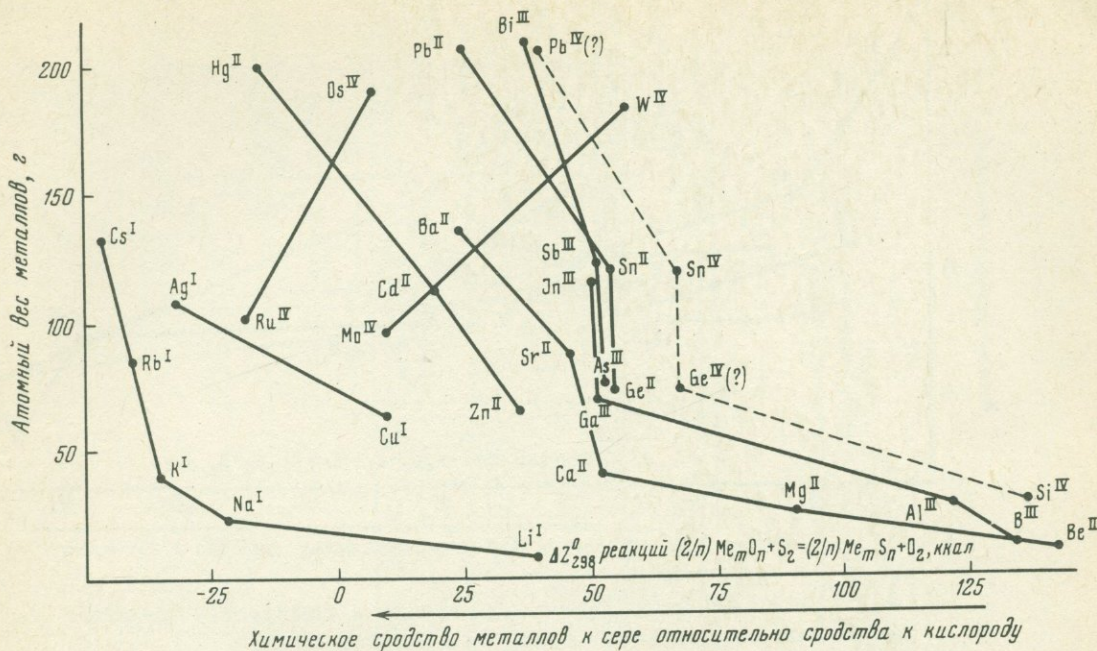
Сводные ряды понижения химического сродства металлов к сере относительно сродства к кислороду

При недостатке кремнезема						При избытке кварца					
валентное состояние	$-\Delta Z_{298}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{800}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{1200}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{298}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{800}$, ккал	валентное состояние	$-\Delta Z_{1200}$, ккал
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cs ^I	47,0	Ag ^I	45,3	Ag ^I	49,5	Ag ^I	32,0	Ag ^I	45,3	Ag ^I	49,5
Rb ^I	40,8	Rb ^I	43,0	Cu ^I	6,2	Pt ^{II}	31,7	Pt ^{II}	26,2	Cu ^{IV}	6,2
K ^I	35,1	K ^I	36,4	Mo ^{IV}	-12,6	Pt ^{IV}	18,9	Ru ^{IV}	17,9	Mo ^{IV}	-12,6
Ag ^I	32,0	Pt ^{II}	26,2	Cu ^{II}	-13,5	Ru ^{IV}	18,2	Ir ^{III}	13,2	Cu ^{II}	-13,5
Pt ^{II}	31,7	Na ^I	21,8	Cd ^{II}	-14,9	Ir ^{IV}	18,0	Hg ^{II}	12,1	Cd ^{II}	-14,9
Na ^I	22,1	Ir ^{IV}	19,9	Ba ^{II}	-29,4	Hg ^{II}	15,3	Cu ^I	-1,6	Ni ^{II}	-32,1
Pt ^{IV}	18,9	Ru ^{IV}	17,9	Ni ^{II}	-33,2	Ir ^{III}	13,5	Os ^{IV}	-7,1	Re ^{IV}	-38,4
Ru ^{IV}	18,2	Hg ^{II}	12,1	Li ^I	-33,9	Tl ^I	-5,1	Mo ^{IV}	-11,3	Co ^{II}	-43,1
Ir ^{IV}	18,0	Cu ^I	-1,6	Zn ^{II}	-34,5	Os ^{IV}	-7,1	Cu ^{II}	-15,6	Zn ^{II}	-47,9
Hg ^{II}	15,3	Os ^{IV}	-7,1	Re ^{IV}	-38,4	Cu ^I	-9,5	Cd ^{II}	-17,4	Fe ^{II}	-52,3
Ir ^{III}	13,5	Mo ^{IV}	-11,3	Sr ^{II}	-38,9	Mo ^{IV}	-9,7	Pb ^{II}	-25,0	Ga ^{III}	-53,9
Tl ^I	-5,1	Cu ^{II}	-15,6	Co ^{II}	-43,1	Cu ^{II}	-18,4	In ^{II}	-30,9	In ^{III}	-55,7
Os ^{IV}	-7,1	Cd ^{II}	-17,7	Mn ^{II}	-46,6	Cd ^{II}	-19,5	Bi ^{III}	-35,7	Mn ^{II}	-58,4
Cu ^I	-9,5	Pb ^{II}	-21,8	Fe ^{II}	-48,7	Pb ^{II}	-28,4	Ni ^{II}	-37,2	W ^{IV}	-59,9
Mo ^{IV}	-9,7	In ^{II}	-30,9	Ca ^{II}	-50,1	In ^{II}	-31,5	Re ^{IV}	-39,4	Sn ^{IV}	-64,2
Cu ^{II}	-18,4	Ba ^{II}	-31,4	Ga ^{III}	-53,9	Bi ^{III}	-37,3	Co ^{II}	-43,7	La ^{IV}	-77,4
Cd ^{II}	-19,5	Zn ^{II}	-35,1	In ^{III}	-55,7	Re ^{IV}	-40,6	Zn ^{II}	-47,8	Li ^I	-85,2
Rb ^{II}	-25,2	Bi ^{III}	-35,7	W ^{IV}	-59,9	Ni ^{II}	-40,8	Sb ^{III}	-48,8	Ca ^{II}	-94,6
In ^{II}	-31,5	Li ^I	-36,1	Sn ^{IV}	-64,2	Co ^{II}	-44,4	Sn ^{II}	-51,1	Mg ^{II}	-97,4
Ba ^{II}	-33,8	Ni ^{II}	-38,3	La ^{III}	-77,4	Zn ^{II}	-48,4	Ga ^{III}	-52,6	Sr ^{II}	-103,6
Zn ^{II}	-35,8	Re ^{IV}	-39,4	Mg ^{II}	-81,6	In ^{III}	-50,6	Ge ^{II}	-52,8	Ba ^{II}	-104,9
Bi ^{III}	-37,3	Sr ^{II}	-39,9	Ti ^{II}	-110,7	Ga ^{III}	-50,9	In ^{III}	-53,5	Ti ^{II}	-110,7
Li ^I	-38,9	Co ^{II}	-43,7	Al ^{III}	-120,6	Sb ^{III}	-51,8	Fe ^{II}	-55,1	Al ^{III}	-120,6

Т а б л и ц а 18 (продолжение)

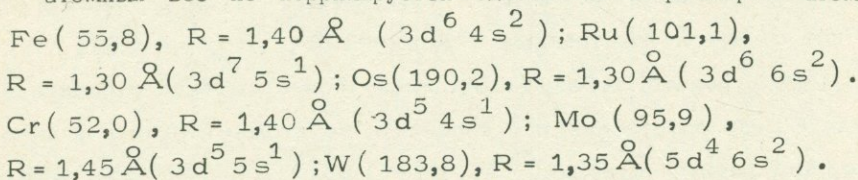
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Re ^{IV}	-40,6	Mn ^{II}	-48,2	Si ^{IV}	-133,2	As ^{III}	-52,8	W ^{IV}	-58,4	Si ^{IV}	-133,2
Ni ^{II}	-40,8	Sb ^{III}	-48,8	Be ^{II}	-138,1	Sn ^{II}	-54,1	Mn ^{II}	-60,1	Na ^I	-141,2
Sr ^{II}	-41,1	Fe ^{II}	-49,7			Ge ^{II}	-54,3	Sn ^{IV}	-65,5	Be ^{II}	-151,7
Co ^{II}	-44,4	Ca ^{II}	-50,6			W ^{IV}	-56,5	La ^{III}	-73,1		
Fe ^{II}	-49,9	Sn ^{II}	-51,1			Fe ^{II}	-57,1	Li ^I	-86,5		
Mn ^{II}	-50,0	Ga ^{III}	-52,6			Mn ^{II}	-61,9	Ca ^{II}	-92,1		
In ^{III}	-50,6	Ge ^{II}	-52,8			Sn ^{IV}	-67,1	Mg ^{II}	-100,4		
Ga ^{III}	-50,9	In ^{III}	-53,5			La ^{III}	-69,4	Sr ^{II}	-103,5		
Sb ^{III}	-51,8	W ^{IV}	-58,4			Ca ^{II}	-92,2	Ba ^{II}	-107,0		
Ca ^{II}	-52,0	Sn ^{IV}	-65,5			Sr ^{II}	-103,4	Ti ^{II}	-111,5		
As ^{III}	-52,8	La ^{III}	-73,1			Mg ^{II}	-103,7	Ti ^{IV}	-113,8		
Sn ^{II}	-54,1	Mg ^{II}	-83,6			Ba ^{II}	-104,5	Al ^{IV}	-121,2		
Ge ^{II}	-54,3	Ti ^{II}	-111,5			Li ^I	-105,9	Na ^I	-132,9		
W ^{IV}	-56,5	Ti ^{IV}	-113,8			Ti ^{II}	-112,9	Si ^{IV}	-134,8		
Sn ^{IV}	-67,1	Al ^{IV}	-121,2			Ti ^{IV}	-114,6	Be ^{II}	-153,8		
La ^{III}	-69,4	Si ^{IV}	-134,8			Al ^{III}	-120,4	K ^I	-179,8		
Mg ^{II}	-86,4	Be ^{II}	-139,9			Na ^I	-122,7				
Ti ^{II}	-112,9					B ^{III}	-135,1				
Ti ^{IV}	-114,6					Si ^{IV}	-136,7				
Al ^{III}	-120,4					Be ^{II}	-156,5				
B ^{III}	-135,1					K ^I	-168,1				
Si ^{IV}	-136,7										
Be ^{II}	-142,2										



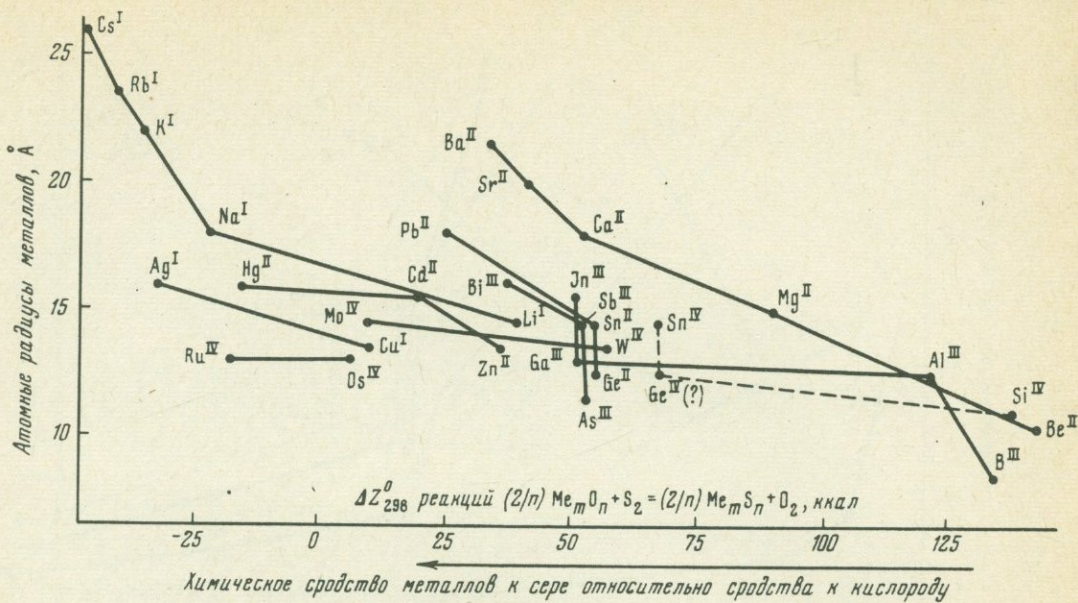


Ф и г. 38. Химическое сродство металлов к сере относительно сродства к кислороду в связи с атомным весом металлов

орбитами: переход электрона с внутренней орбиты на внешнюю сопровождается увеличением электронной плотности и уменьшением атомного радиуса, а уменьшение числа электронов во внешнем слое вызывает обратный эффект. Вследствие этих эффектов в рядах Fe - Ru - Os и Cr - Mo - W - атомный вес не коррелируется однозначно с размером атомов:



В ряду Fe - Ru - Os у рутения наблюдается переход электрона с внешней орбиты на внутреннюю с уменьшением электронной плотности, и атомный радиус его одинаков с радиусом более тяжелого осмия. У вольфрама (самого тяжелого в ряду Cr - Mo - W) имеет место переход электрона с внутренней на внешнюю оболочку со значительным уплотнением электронной структуры, и атомный радиус его меньше радиуса не только молибдена, но и хрома. Зависимость сродства металлов к сере и кислороду от их атомных радиусов является более однозначной. Устойчиво сочетание более крупного по атомному радиусу металла с серой ($R = 1,00 \text{ \AA}$) и менее крупного металла с кислородом ($R = 0,60 \text{ \AA}$). Это наглядно отображается графиком (фиг. 39). Химические свойства металлов определяются их электронной структурой, и атомный радиус является лишь косвенным ее показателем. Но и атомный радиус не во всех случаях однознач-



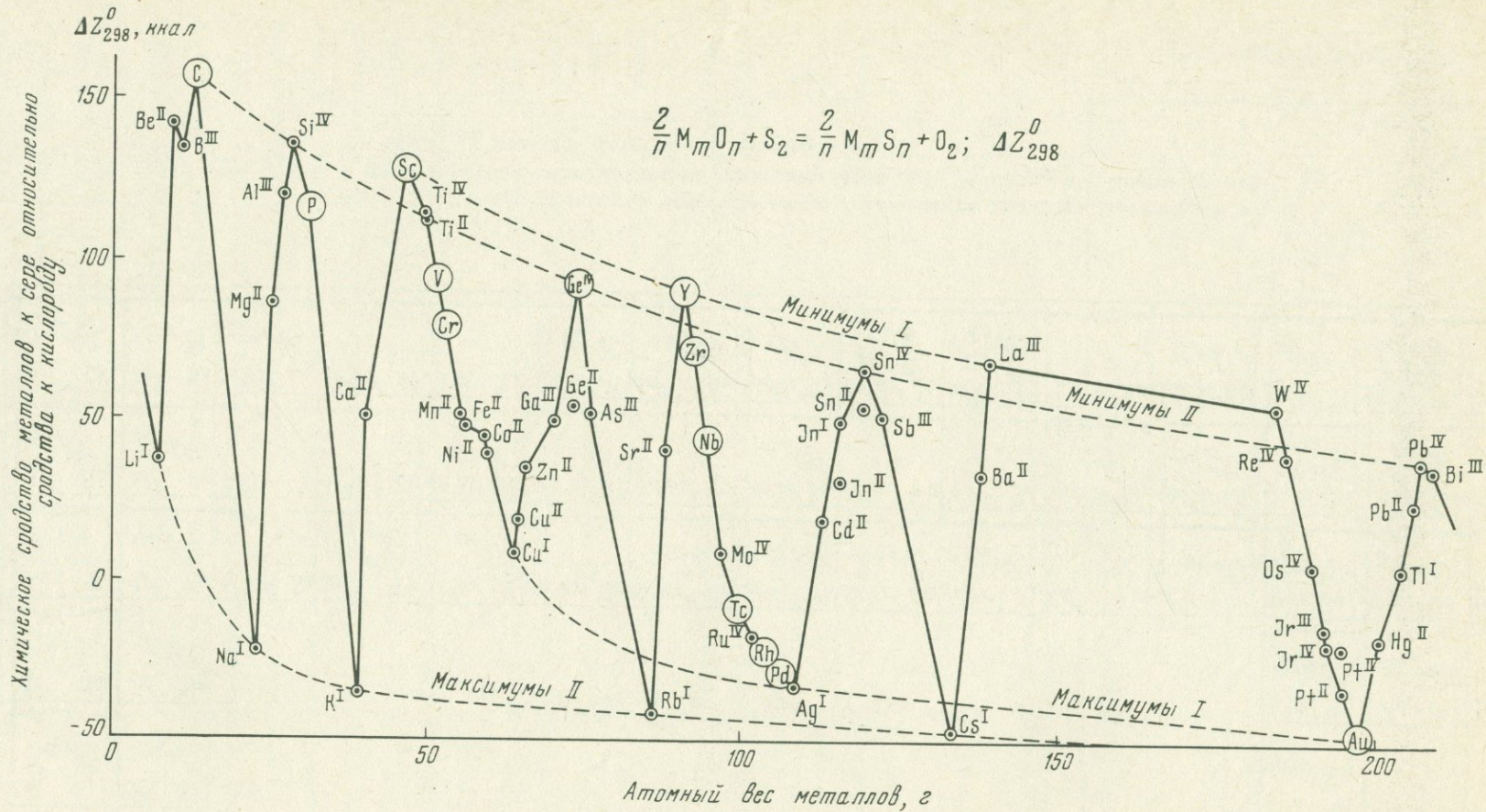
Ф и г. 39. Атомные радиусы металлов и химическое сродство их к сере относительно сродства к кислороду

но коррелируется с относительным химическим сродством металлов к сере. Иные соотношения могут иметь место в случае тяжелых металлов (Hg , Au). С переходом от кадмия к ртути относительное химическое сродство к сере возрастает, тогда как атомный радиус, по одним данным, увеличивается ($R_{Cd} = 1,56$; $R_{Hg} = 1,60$; Григорьев, 1966), а по другим данным, уменьшается ($R_{Cd} = 1,55$; $R_{Hg} = 1,50$; Slater , 1965) или остается постоянным ($R_{Cd} = 1,50$; $R_{Hg} = 1,50$; Wyckoff , 1968). Золото, по-видимому, имеет более высокое относительное сродство к сере по сравнению с серебром, но атомный радиус у него или меньше, чем радиус серебра ($R_{Ag} = 1,60$; $R_{Au} = 1,35$; Slater , 1965), или близок к нему ($R_{Ag} = 1,44$; $R_{Au} = 1,44$; Григорьев, 1966; Wyckoff , 1968). Уменьшение атомного радиуса элементов с увеличением их атомного веса и числа электронных слоев, обусловленное повышением электронной плотности (возрастанием сродства к электрону), должно коррелироваться с понижением щелочных свойств металлов. Это проявляется в возрастании величины их электроотрицательности: $Ag(1,42) \rightarrow Au(2,4)$ и $Cd(1,46) \rightarrow Hg(1,44)$. Незначительно меняется атомный радиус с переходом от палладия к платине ($R_{Pd} = 1,37$; $R_{Pt} = 1,38$), от рения к иридию ($R_{Rh} = 1,34$; $R_{Ir} = 1,31$) и от рутения к осмию ($R_{Ru} = 1,32$; $R_{Os} = 1,33$), и электроотрицательность этих металлов практически одинакова ($X = 2,2$; Wyckoff , 1968). Но относительное химическое сродство этих металлов к сере существенно различаются.

$2s^1$ Li -38,9 ^I Max	$2s^2$ Be -142,2 ^{II}													$2s^2 2p^1$ B -135,1 ^{III}	$2s^2 2p^2$ C -	$2s^2 2p^3$ N -
$3s^1$ Na 22,1 ^I Max	$3s^2$ Mg -86,4 ^{II}													$3s^2 3p^1$ Al -120,4 ^{III}	$3s^2 3p^2$ Si -136,7 ^{IV}	$3s^2 3p^3$ P -
$4s^1$ K 35,1 ^I Max	$4s^2$ Ca -52,0 ^{II}	$3d^1 4s^2$ Sc -	$3d^2 4s^2$ Ti -112,9 ^{II} -114,6 ^{IV}	$3d^3 4s^2$ V -	$3d^5 4s^1$ Cr -	$3d^5 4s^2$ Mn -50,0 ^{II}	$3d^6 4s^2$ Fe -48,7 ^{II}	$3d^7 4s^2$ Co -44,4 ^{II}	$3d^8 4s^2$ Ni -40,8 ^{II}	$3d^1 4s^1$ Cu -9,5 ^I -18,4 ^{II} Max	$3d^{10} 4s^2$ Zn -35,8 ^I	$4s^2 4s^1$ Ga -50,9 ^{III}	$4s^2 4p^2$ Ge -54,3 ^{II}	$4s^2 4p^3$ As -52,8 ^{III}		
$5s^1$ Rb 40,8 ^I Max	$5s^2$ Sr -41,1 ^{II}	$4d^1 5s^2$ Y -	$4d^2 5s^2$ Zr -	$4d^4 5s^1$ Nb -	$4d^5 5s^1$ Mo -9,7 ^{IV}	$4d^5 5s^2$ Tc -	$4d^7 5s^1$ Ru 18,2 ^{IV}	$4d^8 5s^1$ Rh -	$4d^{10}$ Pd -	$4d^{10} 5s^1$ Ag 32,0 Max	$4d^{10} 5s^2$ Cd -19,5 ^{II}	$5s^2 5p^1$ In -31,5 ^{II} -50,6 ^{III}	$5s^2 5p^2$ Sn -54,1 ^{II} -67,1 ^{IV}	$5s^2 5p^3$ Sb -51,8 ^{III}		
$6s^1$ Cs 47,0 ^I Max	$6s^2$ Ba -33,8 ^{II}	$5d^1 6s^2$ La -69,4 ^{III}	$5d^2 6s^2$ Hf -	$5d^3 6s^2$ Ta -	$5d^4 6s^2$ W -56,5 ^{IV}	$5d^5 6s^2$ Re -40,6 ^{II}	$5d^6 6s^2$ Os 7,1 ^{IV}	$5d^7 6s^2$ Ir 18,0 ^{IV} 13,5 ^{III}	$5d^8 6s^1$ Pt 31,7 ^{II} 18,9 ^{IV}	$5d^{10} 6s^1$ Au -	$5d^{10} 6s^2$ Hg 15,3 ^{II}	$6s^2 6p^1$ Tl -5,1 ^I	$6s^2 6p^2$ Pb -25,2 ^{II} -40,0 ^{IV}	$6s^2 6p^3$ Bi -37,3 ^{III}		

$$\frac{2}{n} M_{\text{II}} O_{\text{II}} + S_2 = \frac{2}{n} M_{\text{II}} S_{\text{II}} + O_2; \quad -\Delta Z_{298}^0, \text{ ккал}$$

Фиг. 40. Схема изменения относительного химического сродства металлов к сере в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. Цифры отвечают $-\Delta Z_{298}^0$ реакций вытеснения кислорода серой



Фиг. 41. Периодический закон изменения химического сродства металлов к сере относительно сродства к кислороду

Аномальными соотношениями характеризуются также пары элементов: индий - галлий, сурьма - мышьяк и олово - германий, в которых металлы обладают близким относительным химическим сродством к сере, существенно различаясь по атомному радиусу.

Рассмотренные случаи несколько осложняют общую закономерность возрастания относительного химического сродства металлов к сере (сродства к сере относительно сродства к кислороду) с увеличением их атомных радиусов.

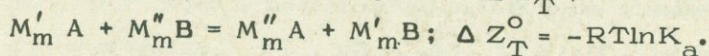
Общая характеристика вариаций химического сродства элементов к сере относительно сродства к кислороду приводится на фиг. 40. Стрелками на ней намечено уменьшение этого свойства металлов, причем максимальные и минимальные значения обозначены символами \max и \min . Привлекает внимание периодичность изменения относительного сродства металлов к сере, наглядно отображенная на графике (фиг. 41). Она соответствует общему закону изменения химических свойств элементов, установленному Д.И. Менделеевым. Металлы, которыми начинаются периоды, обладают максимальным относительным сродством к сере: Cu , Ag , Au (максимумы I) и Li , Na , K , Rb , Cs , Fr (максимумы II). Намечаются подгруппы элементов, обладающих минимальным относительным химическим сродством к сере: Sc , Y , La (минимумы I) и C , Si , Ge , Sn^{IV} , Pb^{IV} (минимумы II). Периодический закон изменения сродства металлов к сере и кислороду позволяет понять многие особенности их химической природы. Становится понятным, в частности, почему обнаруживается очень близкое относительное химическое сродство к сере и кислороду у таких, казалось бы, различных элементов, как кальций, марганец и галлий или никель, стронций и рений и т.д.

Таким образом, в этой части введены точные количественные характеристики химического сродства металлов к кислороду и сере и показатели общей индифферентности их к этим элементам. Этими фундаментальными свойствами металлов определяется их геохимическое поведение как в общей дифференциации вещества Земли, так и в процессах образования месторождений полезных ископаемых.

КОНСТАНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СВЯЗИ С РЯДАМИ
ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА МЕТАЛЛОВ К КИСЛОРОДУ
И СЕРЕ

Химическим сродством к кислороду и сере определяется распределе-
ние металлов между самородными элементами, сульфидами, окислами и
силикатами, находящимися в равновесии.

В общей форме это выражается следующими соотношениями. Распре-
деление металлов M' и M'' между двумя фазами $(M', M'')_m^A$ и
 $(M', M'')_m^B$ (константа равновесия K_a) определяется при каждой дан-
ной температуре свободной энергией (ΔZ_T^O) обменной реакции:



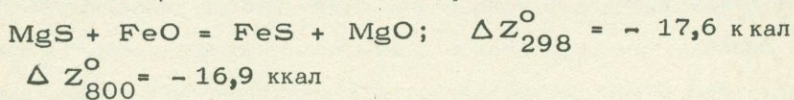
Одной из общепринятых форм константы соответствующего равнове-
сия является следующая:

$$K_a = (M' / M'')_B^m : (M' / M'')_A^m.$$

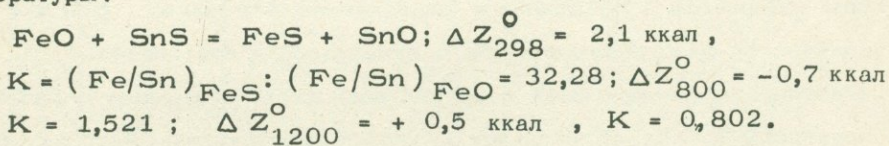
Неудобство ее и других аналогичных констант заключается в том, что
эти константы для реакций с неодинаковым числом m непосредственно
несопоставимы. Чтобы унифицировать константу, будем выражать ее в
простых атомных отношениях химических активностей: $K = (M' / M'')_B :$
 $: (M' / M'')_A = (M'' / M')_A : (M' / M'')_B$ безотносительно к величине
числа m , что определяет следующую связь ее с общепринятой формой
константы: $K_a = K^m$ и со свободной энергией обменной реакции: $\Delta Z_T^O =$
 $= -mRT \ln K$. В случаях совершенного распределения металлов M' и M''
между фазами А и В входящие в константу отношения химических актив-
ностей соответствуют отношению их содержаний (чисел атомов металлов
 M' и M'') в фазах А и В.

Выбранные формы выражения констант химического равновесия об-
менных реакций удобны для графического представления температурных
зависимостей распределения металлов между фазами. На графиках, оси
которых характеризуют отношения химических активностей металлов
 (M' / M'') или (M'' / M') в фазах А и В, изотермы распределения выра-
жаются прямыми линиями, каждой из которых отвечают определенные
значения константы равновесия (изотермы совершенного распределения
металлов между фазами).

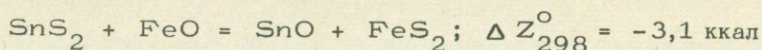
Задачей первого порядка является выявление таких минеральных реакций обмена металлами, которые характеризовались бы малыми величинами свободной энергии, существенно зависящей от температуры. Выведенные выше ряды металлов по величине химического сродства их к кислороду и сере позволяют решить эту задачу в общем плане. Реакции обмена металлами с большой разницей в величине химического сродства (далеко отстоят друг от друга в рядах химического сродства) отличаются большими величинами свободной энергии и определяют стабильные ассоциации минералов практически постоянного состава. Интерес, с точки зрения температурного перераспределения компонентов, представляют высоко энтропийные реакции обмена металлами, смежными и близкими по положению в рассматриваемых рядах, величины химического сродства которых мало различаются и соотношение этих величин существенно зависит от температуры. Применительно к обменным реакциям сульфид - металл и окисел - металл основное значение имеют ряды абсолютного сродства металлов к сере и кислороду. Применительно к реакциям сульфид - окисел и сульфид - силикат ряды сродства к сере относительно сродства к кислороду при недостатке кремнезема и в присутствии кварца и т.д. Сравним для примера распределение между сульфидами и окислами, с одной стороны, железа и магния, с другой - железа и олова. Железо и магний занимают резко различные положения в ряду химического сродства к сере относительно сродства к кислороду ($Fe^{II} - 49,9$ ккал, $Mg^{II} - 86,4$ ккал), и поэтому стабильной должна быть ассоциация чистого сульфида железа (без заметной примеси магния) с чистым окислом магния (без примеси железа) в соответствии с термодинамикой обменной реакции:



Реакция настолько значительно смещена вправо, что замещение магния железом в окисле и железа магнием в сульфиде в этом равновесии почти не должно иметь места (ассоциация минералов практически постоянного состава). Олово по сравнению с магнием расположено в ряду химического сродства значительно ближе к железу, и небольшая разница их относительного химического сродства допускает взаимное проникновение элементов в сульфидах и окислах, которое усиливается с повышением температуры:



Еще более значителен эффект влияния температуры в метастабильном равновесии оловоносных вюстита и пирита:



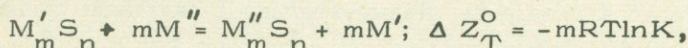
$$K = \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Sn}}\right)_{\text{FeS}_2} : \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Sn}}\right)_{\text{FeO}} = 193,2;$$

$$\Delta Z_{800}^{\circ} = +2,1 \text{ ккал}, K = 0,266.$$

Ниже рассматриваются следующие типы равновесий между минералами переменного состава: самородные металлы - сульфиды, самородные металлы - окислы; сульфиды ($M_2S - MS - M_2S_3 - MS_2$) сульфиды - окислы, сульфиды - сложные окислы, сульфиды - силикаты, окислы ($M_2O - MO - M_2O_3 - MO_2$ и др.); окислы - силикаты, ортосиликаты - метасиликаты, алюмосиликаты - силикаты алюминия - силикаты щелочей.

МЕТАЛЛЫ - СУЛЬФИДЫ

В этом разделе рассмотрены равновесия, определяющиеся обменными реакциями сульфидов и металлов типа:



где $K = \left(\frac{M'}{M''}\right)_{\text{металл}} : \left(\frac{M'}{M''}\right)_{\text{сульфид}} = \left(\frac{M'}{M''}\right)_{\text{сульфид}} : \left(\frac{M'}{M''}\right)_{\text{металл}}$

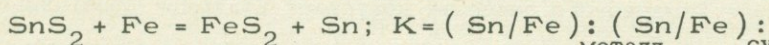
Например, распределение примеси олова между самородным железом и троилитом FeS (в ассоциации, обычной в метеоритах) определяется обменной реакцией $\text{FeS} + \text{Sn} = \text{SnS} + \text{Fe}$, константа равновесия которой:

$$K = \left(\frac{\text{Sn}}{\text{Fe}}\right)_{\text{сульфид}} : \left(\frac{\text{Sn}}{\text{Fe}}\right)_{\text{металл}} = \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Sn}}\right)_{\text{металл}} : \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Sn}}\right)_{\text{сульфид}}$$

$$\Delta Z_T^{\circ} = -RT \ln K = -2,30 RT \ln K; \Delta Z_{298}^{\circ} = -780 \text{ ккал}, K = 3,733;$$

$$\Delta Z_{800}^{\circ} = +2662 \text{ ккал}, K = 0,188.$$

Эти данные показывают, что только при очень низкой температуре троилит богаче оловом, чем равновесное с ним самородное железо. С повышением температуры олово концентрируется в металлической фазе (сульфид "очищается" от олова), и, следовательно, чем беднее троилит оловом и при этом чем больше примесь этого металла в самородном железе, тем выше температура равновесия. Для метастабильного равновесия железа с пиритом (ассоциация этих минералов неустойчива в силу реакции $\text{FeS}_2 + \text{Fe} = 2\text{FeS}$) намечается противоположная зависимость:



$$\Delta Z_{298}^{\circ} = -239 \text{ ккал}, K = 1,587; \Delta Z_{800}^{\circ} = +113 \text{ ккал}, K = 0,840.$$

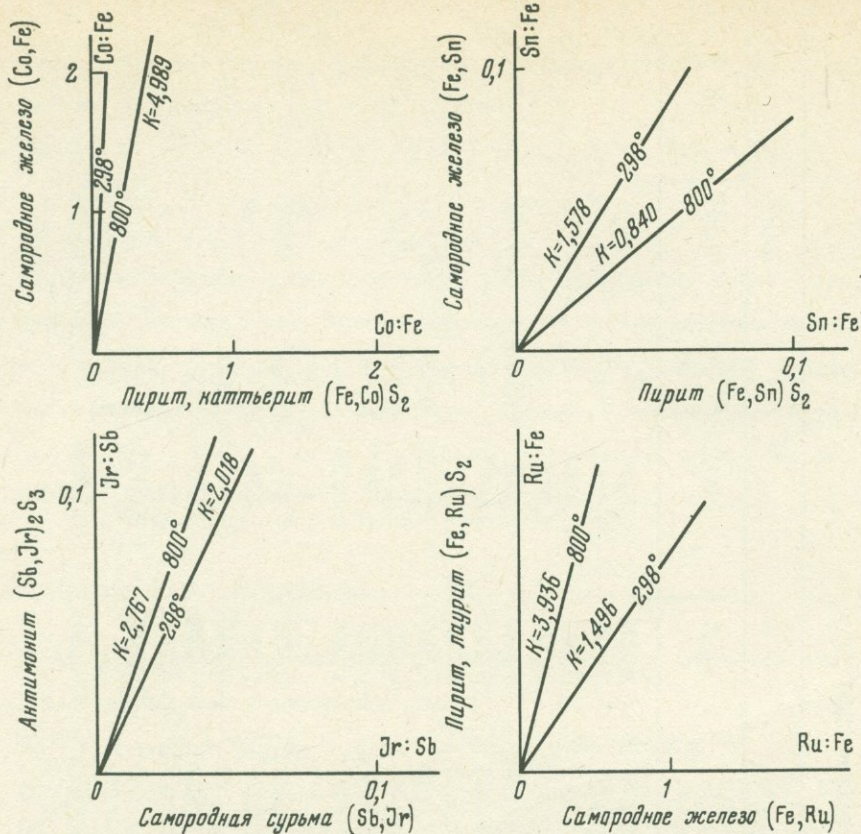
В этом равновесии с повышением температуры отношение $\text{Sn}:\text{Fe}$ в металлической фазе понижается, а в сульфидной - возрастает.

Результаты расчета этих и других равновесий сульфидов с металлами приведены в табл. 19. Полученные температурные зависимости распределения элементов наглядно отображены на графиках (фиг. 42, 43),

Т а б л и ц а 19

Свободные энергии и константы равновесия обменных реакций типа сульфид - металл, окисел - металл и сульфид - сульфид при температурах 298, 800 и 1200°K

Реакция	298°K			800°K			1200°K		
	ΔZ_T , ккал	lg K	K	ΔZ_T , ккал	lg K	K	ΔZ_T , ккал	lg K	K
$\text{CoS}_2 + \text{Fe} = \text{FeS}_2 + \text{Co}$	-1,816	1,331	21,43	-2,555	0,698	4,989	-	-	-
$\text{SnS}_2 + \text{Fe} = \text{FeS}_2 + \text{Sn}$	-0,268	0,197	1,578	0,113	-0,031	0,840	-	-	-
$\text{FeS}_2 + \text{Ru} = \text{RuS}_2 + \text{Fe}$	-0,239	0,175	1,496	-2,172	0,593	3,936	-	-	-
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + 2\text{Ir} = \text{Ir}_2\text{S}_3 + 2\text{Sb}$	-0,830	0,305	2,018	-3,235	0,442	2,767	-	-	-
$\text{NiS} + \text{Pb} = \text{PbS} + \text{Ni}$	-2,362	1,732	53,95	-1,424	0,389	2,449	1,100	-0,200	0,631
$\text{PbS} + \text{Sn} = \text{SnS} + \text{Pb}$	-2,037	1,493	31,12	-1,253	0,342	2,198	-	-	-
$\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$	-1,257	0,922	8,356	-3,915	1,070	11,75	-	-	-
$\text{CoS} + \text{Pb} = \text{PbS} + \text{Co}$	-3,268	2,396	248,9	-1,282	0,350	2,239	0,558	-0,102	0,790
$\text{CoS} + \text{Ni} = \text{NiS} + \text{Co}$	-0,906	0,664	4,613	0,137	-0,037	0,926	-1,082	0,197	1,574
$\text{FeS} + \text{Sn} = \text{SnS} + \text{Fe}$	-0,780	0,572	3,733	2,662	-0,727	0,188	-	-	-
$\text{AsS} + \text{Pt} = \text{PtS} + \text{As}$	-0,234	0,172	1,486	6,640	-1,209	0,062	-	-	-
$\text{CuS} + \text{Hg} = \text{HgS} + \text{Cu}$	-0,376	0,275	1,884	-	-	-	-	-	-
$\text{TcO}_2 + \text{Sb} = 1/2 \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{Tc}$	-3,100	2,273	187,9	-3,062	0,837	6,871	-1,304	0,238	1,730
$\text{OsO}_2 + \text{Pb} = \text{PbO}_2 + \text{Os}$	-2,904	2,129	134,6	-1,051	0,287	1,936	-	-	-
$\text{FeO} + \text{Sn} = \text{SnO} + \text{Fe}$	-2,850	2,089	122,7	1,996	-0,545	0,285	6,122	-1,115	0,077
$\text{PtO} + \text{Pd} = \text{PdO} + \text{Pt}$	-3,258	2,389	244,9	0,833	-0,228	0,592	-	-	-
$\text{SnS}_2 + \text{FeS} = \text{SnS} + \text{FeS}_2$	-1,048	0,768	5,861	2,755	-0,753	0,177	-	-	-
$\text{FeS}_2 + \text{CoS} = \text{FeS} + \text{CoS}_2$	(-1,392)	(1,020)	(10,52)	(-1,330)	(0,363)	(2,307)	-	-	-
$\text{NiS}_2 + \text{FeS} = \text{NiS} + \text{FeS}_2$	-1,349	0,989	9,750	-	-	-	-	-	-
$\text{FeS}_2 + \text{MgS} = \text{FeS} + \text{MgS}_2$	-	-	-	(1,105)	(-0,301)	(0,500)	-	-	-



Ф и г. 42. Изотермы 298, 800 и 1200° К идеального распределения элементов в равновесиях металл - сульфид (MS_2 , M_2S_3)

на которых изотермы распределения (298, 800 и 1200°) выражаются прямыми линиями. На диаграммах отображаются температурные зависимости распределения элементов между твердыми растворами железа и дисульфидами - пиритом, кат'ьеритом и лауритом. С повышением температуры дисульфиды относительно железа обогащаются кобальтом, оловом и рутением.

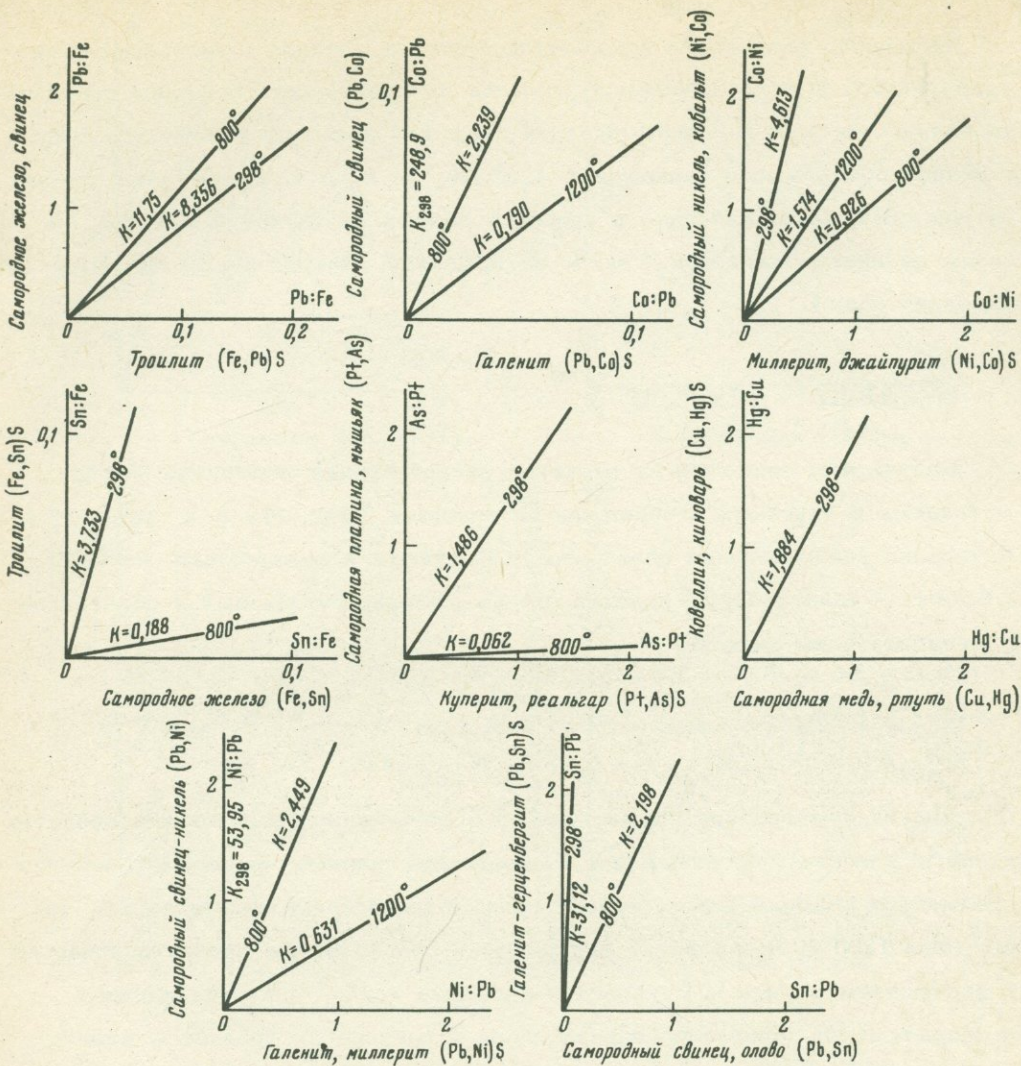
Диаграмма на фиг. 42 характеризует распределение иридия между антимонитом и самородной сурьмой:



$$K = (Ir/Sb)_{\text{сульфид}} : (Ir/Sb)_{\text{металл}}; \Delta Z_T^O = -2 RT \ln K.$$

Повышение температуры способствует концентрации иридия в антимоните, что, по-видимому, относится и к другим платиноидам.

Ряд диаграмм характеризует распределение элементов между металлами и моносульфидами. Соответствующие им ассоциации иногда встречаются в природе. Из их числа уже отмечалось распределение примеси олова в равновесии самородное железо - трюилит: с повышением температуры олово перераспределяется из сульфида в металл. Аналогичную



Фиг. 43. Распределение элементов между металлами и моносulfидами MS (изотермы 298, 800, 1200°K)

закономерность обнаруживает свинец, которым обогащается троилит относительно самородного железа с понижением температуры; но и при низкой температуре содержание свинца в sulfиде остается относительно ничтожным: $K_{298} = \left(\frac{Pb}{Fe} \right)_{\text{металл}} : \left(\frac{Pb}{Fe} \right)_{\text{sulfид}} = 8,356$. Это соответствует высокому показателю самородности свинца. Ряд диаграмм характеризуют распределение никеля, кобальта и олова в равновесиях самородного свинца с моносulfидами – галенитом, миллеритом, герценбергитом. С повышением температуры отчетливо проявляется в этих равновесиях возрастание металлофильности олова, тогда как никель и кобальт, наоборот, концентрируются в sulfидах. Например; свинцово-никелевый сплав постоянного состава при низкой температуре устойчив в равновесии с галенитом, а при высокой температуре – с миллеритом.

Интересно равновесие никель-кобальтового металла с миллеритом и джайпуритом. В этом равновесии кобальт по сравнению с никелем проявляет более высокую металлофильность, так что миллерит устойчив с существенно кобальтовыми сплавами ($Co:Ni > 1$). С повышением температуры содержание кобальта в сульфиде возрастает ($298 - 800^\circ K$), а затем начинает снижаться (энтропия обменной реакции $CoS + Ni = NiS + Co$ изменяет знак).

МЕТАЛЛЫ - ОКИСЛЫ

Результаты аналогичных расчетов распределения элементов между металлами и окислами отображены на графиках (фиг. 44) и в табл. 19. Интересно распределение олова между вюститом и самородным железом (вюстит - единственный простой окисел железа, стабильный в равновесии с металлическим железом):

$$FeO + Sn = SnO + Fe; \quad \Delta Z_{298}^O = -2850,$$

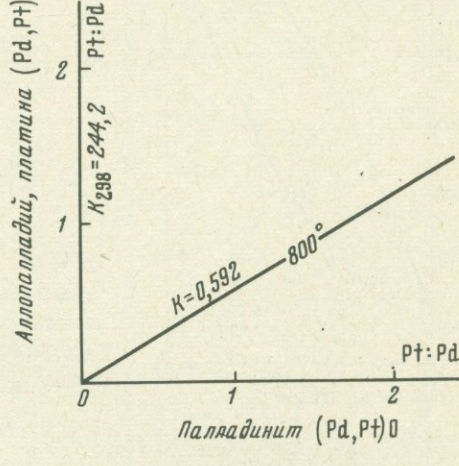
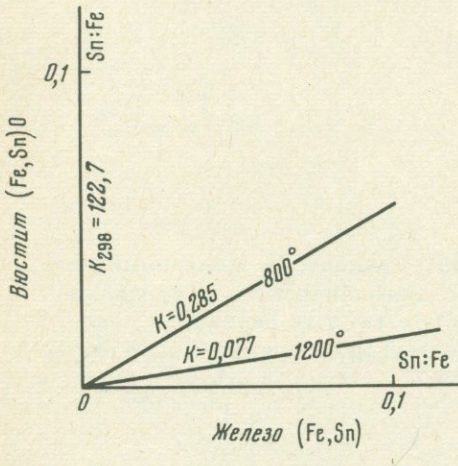
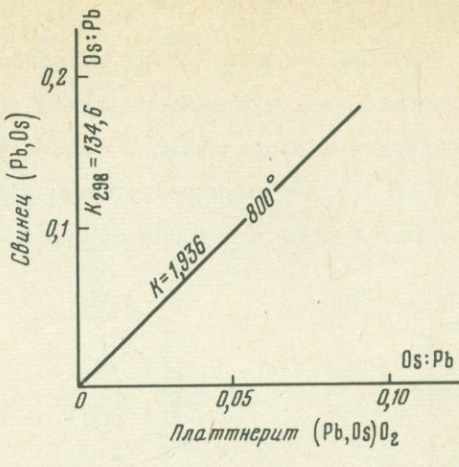
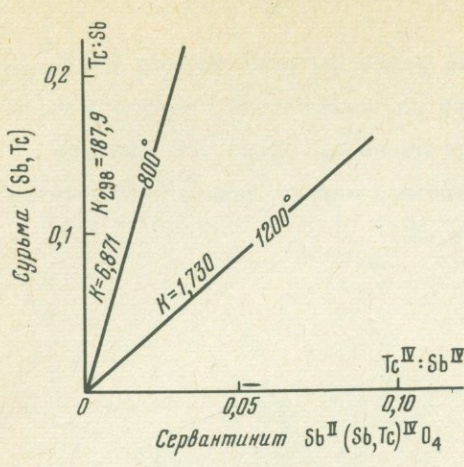
$$K_{298} = (Sn/Fe)_{окисел} : (Sn/Fe)_{металл} = -122,7; \quad \Delta Z_{800}^O = +1,996,$$

$$K_{800} = 0,285; \quad \Delta Z_{1200}^O = +6,122, \quad K_{1200} = 0,077.$$

При низкой температуре примесь олова в этом равновесии должна целиком входить в вюстит, но повышение температуры приводит к резкому перераспределению компонентов в сторону обогащения оловом металлической фазы (при $1200^\circ K$ практически вся примесь олова должна концентрироваться в самородном железе). Привлекает внимание полная аналогия влияния температуры на перераспределение олова в равновесии троилит - железо, в котором также повышение температуры приводит к резкому относительному обогащению оловом металлической фазы.

Другие равновесия, представленные на диаграмме, в природе не встречаются, и рассмотрение их представляет интерес лишь при изучении общих особенностей металлов. С этой точки зрения, остановимся на равновесии палладинит - аллопалладий - платина. Практически вся платина в этом равновесии при низкой температуре концентрируется в металлической фазе, что свидетельствует о более высокой тенденции к самородности платины по сравнению с палладием. Но повышение температуры значительно снижает это свойство платины относительно палладия, и уже при температуре $800^\circ K$ в металлической фазе преобладает палладий, а в окисной - платина.

Интересны также аналогичные взаимоотношения другого платиноида (осмия) со свинцом, наглядно проявляющиеся в равновесии платтнерит-свинец. При низкой температуре осмий, как и платина, концентрируется в металлической фазе, а свинец - в окисной (платтнерит устойчив с ме-



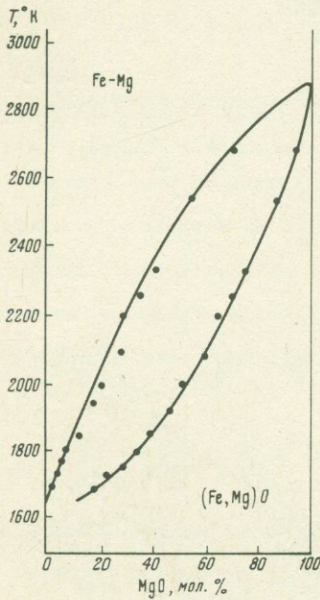
Ф и г. 44. Распределение элементов между металлами и оксидами

таллическим осмием). Повышение температуры снижает "самородность" осмия относительно свинца, так что значительно возрастает доля его участия в свинцовом окисле.

В настоящей работе не рассматриваются равновесия металлов и оксидов, очень сильно смещенные в ту или другую сторону. Отметим только железо-никелевое равновесие. Железо и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов, мало отличающихся от идеальных, и сплавы, содержащие до 45-55% Ni, находятся в равновесии с вюститной фазой, содержащей очень малые количества закиси никеля (Третьяков, 1967): 48,4% Ni в металле, 2,9% Ni в вюстите ($T = 1000^{\circ}\text{C}$); 38,0% Ni в металле, 2,7% в вюстите (900°). В высокотемпературных условиях ($1516 - 1609^{\circ}\text{C}$) равновесие $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{Ni}$ характеризуется константой $\lg K = \frac{6535,6}{T} - 1687$ (Третьяков, 1967).

Равновесие твердого раствора (Mg, Fe)O с металлической фазой ($\text{FeO} + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{Fe}$) экспериментально исследовалось во многих работах (см. обзор Ю.Д. Третьякова, 1967).

В стандартных условиях равновесие резко смещено вправо ($\Delta Z_{298}^{\circ} - 67$ ккал), так что металлическая фаза из практически чистого железа ассоциирует с периклазом, и только при очень высокой температуре ($> 1700^{\circ}\text{K}$), по экспериментальным данным, магний перераспределяется из окисной фазы в металлическую (фиг. 45).

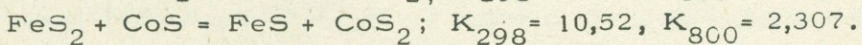
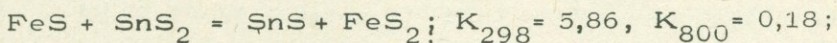


Ф и г. 45. Равновесие железо-магниевого металлического и периклазовитового твердых растворов по экспериментальным данным (по Третьякову, 1967)

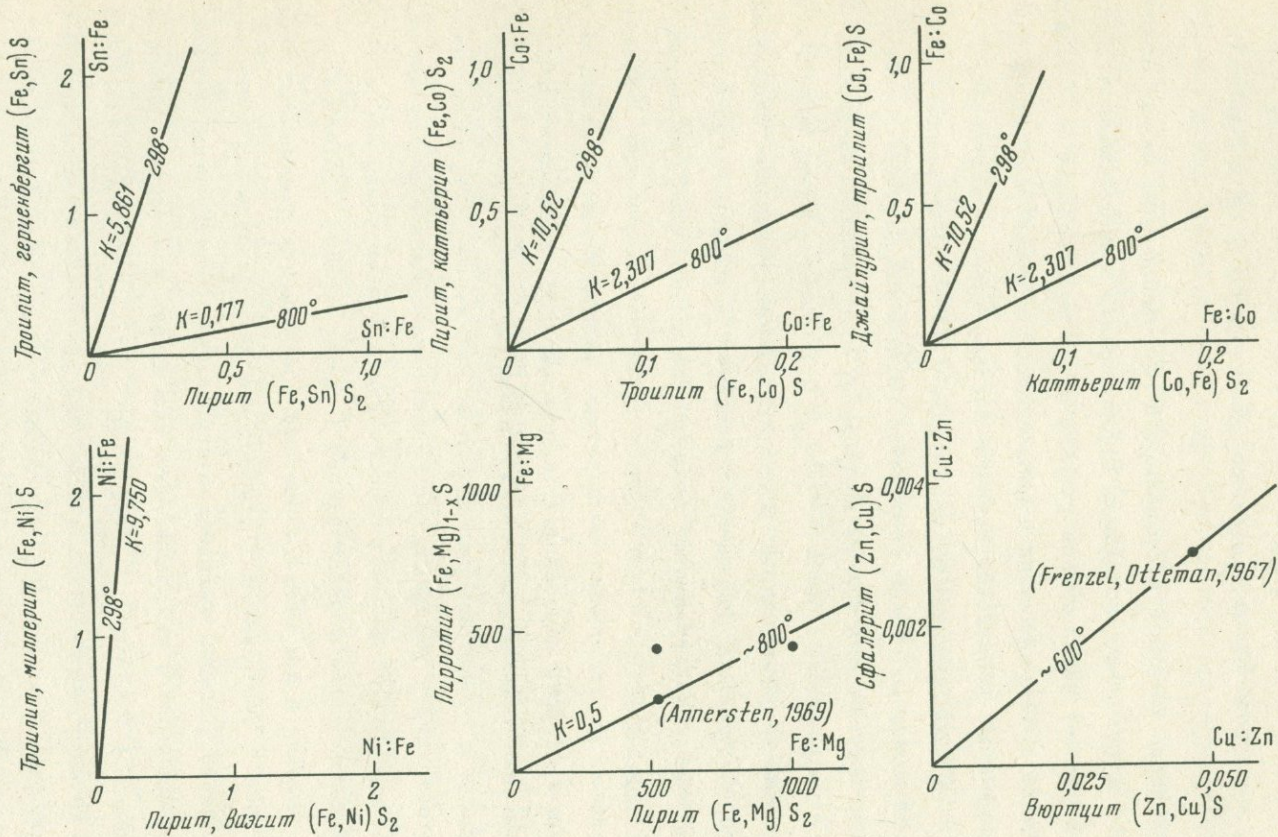
СУЛЬФИДЫ

Распределение металлов между сосуществующими сульфидами в зависимости от температуры имеет очень важное значение, поскольку сульфидные ассоциации распространены в гипогенных рудах исключительно широко. Исследование этого вопроса в дальнейшем должно привести к выработке эффективных минералогических термометров, которые позволят обоснованно различать температурные ступени процессов рудообразования и рудные концентрации различного генезиса (магматические, гидротермальные, осадочно-метаморфические и осадочные).

Здесь мы остановимся на распределении железа, кобальта и олова в равновесиях моносульфидов (пирротина или троилита, герценбергита, джайпурита) с дисульфидами (пиритом, катъеритом). Им соответствуют равновесия (табл. 19):



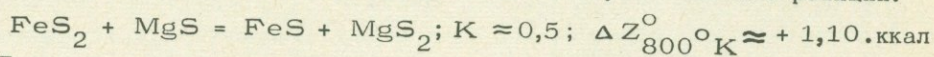
Соответствующие графики распределения представлены на фиг. 46. Они показывают, что в равновесии пирит - троилит (или герценбергит) с



Фиг. 46. Распределение металлов между сульфидами

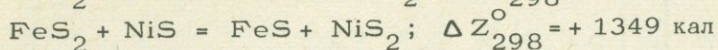
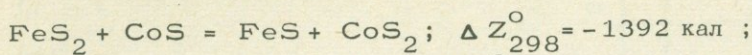
возрастанием температуры олово должно перераспределяться из моносulfидной фазы в дисульфидную, и, следовательно, ассоциация герценбергита с пиритом стабильна лишь в низкотемпературных условиях. Герценбергит – редкий минерал, образующийся обычно за счет более высокотемпературных минералов олова – станнина, касситерита и др. (Минералы, 1960).

Распределение кобальта в зависимости от температуры между моносulfидами (пирротин, троилит, джайпурит) и дисульфидами (пиритом и каттеритом) исключительно важно ввиду устойчивости и широкого распространения этой ассоциации в кобальтоносных рудах различного генезиса. В минералогии исследован твердый раствор пирит – каттерит $(Fe, Co)_2S_2$, но смесимость джайпурита (CoS) и троилита или пирротина, по-видимому, более ограничена. В древних сланцах Джайпура (Индия), где впервые был описан джайпурит, этот минерал находится в ассоциации с пирротин $(CoS + Fe_xS)$ и имеет состав, практически соответствующий теоретическому. В дисульфид-моносulfидных равновесиях, как видно на диаграммах, резкая обогащенность кобальтом дисульфидной фазы относительно моносulfидной сохраняется в широком температурном интервале ($K_{298-800} = 10-2$), в котором устойчива ассоциация каттерита с пирротин. Но повышение температуры способствует перераспределению металлов в сторону образования моносulfидной кобальтовой фазы, и при очень высоких температурах вероятно образование стабильной ассоциации джайпурита с кобальтоносным пиритом. Расчетные диаграммы находятся в соответствии с реальным распределением кобальта между дисульфидной и моносulfидной фазами: относительная концентрация кобальта в пирите отмечалась рядом исследователей (Rost, 1939; Hegemann, 1943 – цит. по: Дир и др., 1966). Обратные соотношения отмечаются в работе Аннерстена (Annersten, 1969); она интересна также в отношении распределения магния. Химические анализы сосуществующих пирита и пирротина, приводимые в ней, позволяют рассчитать константы распределения магния: $K = Fe/Mg_{\text{сульфид}} : Fe/Mg_{\text{дисульфид}} = 0,512; 0,441; 0,846; 0,518; 6,043$, которые показывают, что магний предпочитает концентрироваться в пирротине (см. фиг. 46), что соответствует обменной реакции:



Для расчета температурной зависимости распределения никеля между моносulfидом и дисульфидом железа данных недостаточно, и по этому вопросу можно лишь высказать некоторые предположения. В рядах химического сродства металлов к сере никель является ближайшим аналогом кобальта (занимает близкую позицию по отношению к железу), и характер температурной зависимости распределения кобальта и никеля может быть

аналогичным. Но свободная энергия обменных реакций при стандартной температуре для кобальта и никеля характеризуется различными знаками:



Кобальт в равновесии должен концентрироваться преимущественно в дисульфиде, а никель в моносulfиде, что соответствует и минералогическим данным (Дир и др., 1966). Между пиритом и каттьеритом (CoS_2) существует непрерывный ряд твердых растворов, тогда как ваэсит (NiS_2) хотя и имеет такую же структуру, как пирит, но в серии его твердых растворов $\text{FeS}_2 - \text{NiS}_2$ существует значительный разрыв при обычных температурах (максимумы их взаимной растворимости достигают 10 мол.% NiS_2 в FeS_2 и около 30 мол.% FeS_2 в NiS_2 ; при меньших температурах растворимость FeS_2 в NiS_2 уменьшается примерно до 10 мол.%; Clark, Kullerud, 1959 - цит. по: Дир и др., 1966). В моносulfидной форме никель и железо обнаруживают полную смешимость. Таким образом, в равновесиях дисульфид - моносulfид кобальт проявляет большое химическое сродство к дисульфиду, а никель - к моносulfиду.

СУЛЬФИДЫ - ОКИСЛЫ

Общий вид распределения металлов между сульфидами и окислами, определяемый рассмотренными выше изотермическими рядами химического сродства металлов к сере относительно сродства к кислороду, характеризуется для наиболее распространенных в природе минералов обменными реакциями, приведенными в табл. 20, и соответствующими диаграммами на фиг. 47 - 52.

На графиках (фиг. 47) приведены равновесия между сульфидами и окислами типа MO_2 , MS_2 и M_2O_3 , M_2S_3 . В равновесии касситерит - тунгстенит намечается с ростом температуры небольшое обогащение касситерита вольфрамом, а тунгстенита оловом, но этот эффект невелик, и даже при 1200°K смешимость тунгстенита и касситерита незначительна.

Особенно многочисленную группу представляют равновесия моносulfидов (MS) и окислов типа MO (фиг. 48 - 50). Интересно распределение в них щелочноземельных металлов - Ba, Sr. При низких температурах они концентрируются в сульфиде, но повышение температуры способствует перераспределению их в окислы (см. отношения Ba:Zn и Sr:Zn в равновесиях сфалерит - цинкит). В равновесии бунзенит - миллерит при стандартной температуре стронций распределяется между фазами почти одинаково, но повышение температуры смещает равновесие

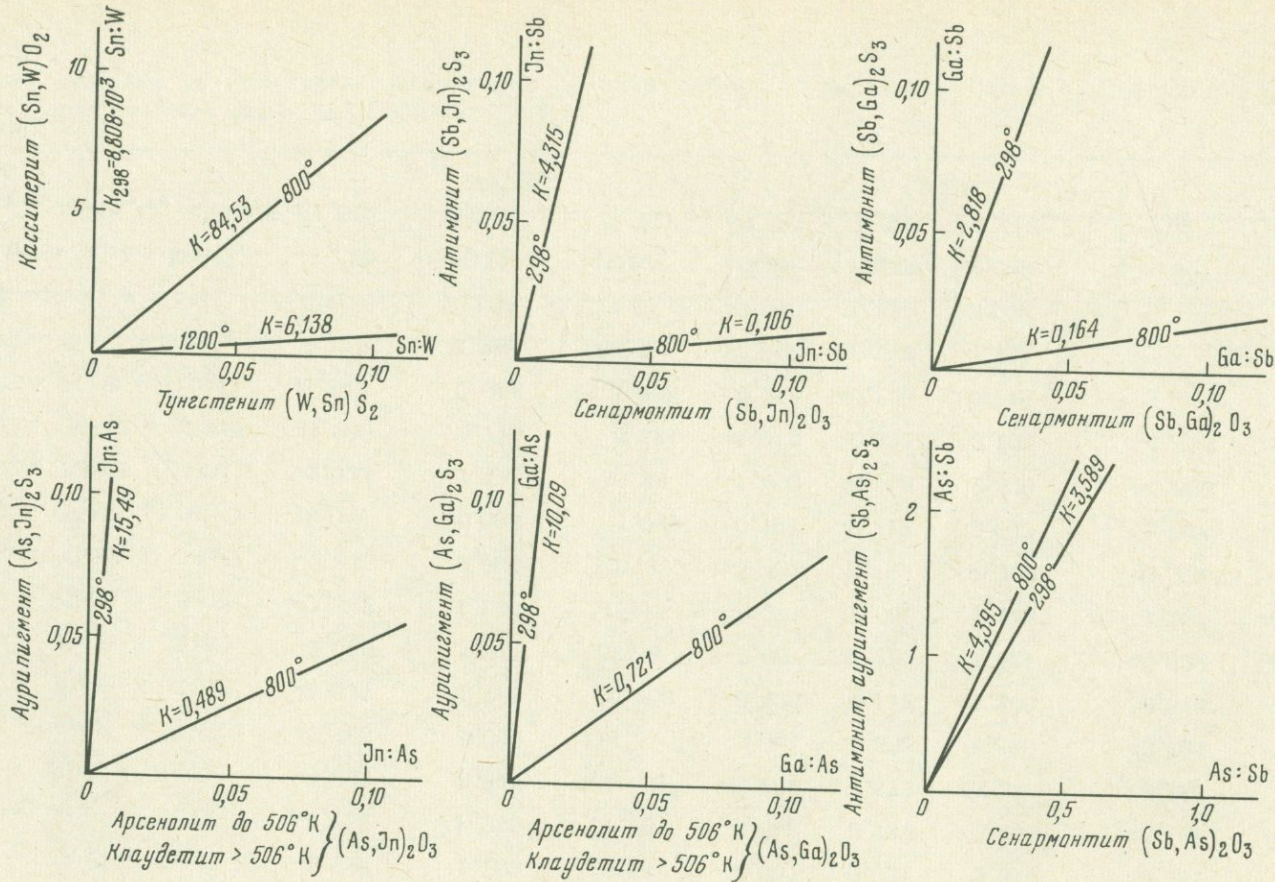
Т а б л и ц а 20

Свободные энергии и константы равновесия реакций обмена металлами между сульфидами и окислами при температурах 298, 800 и 1200° К

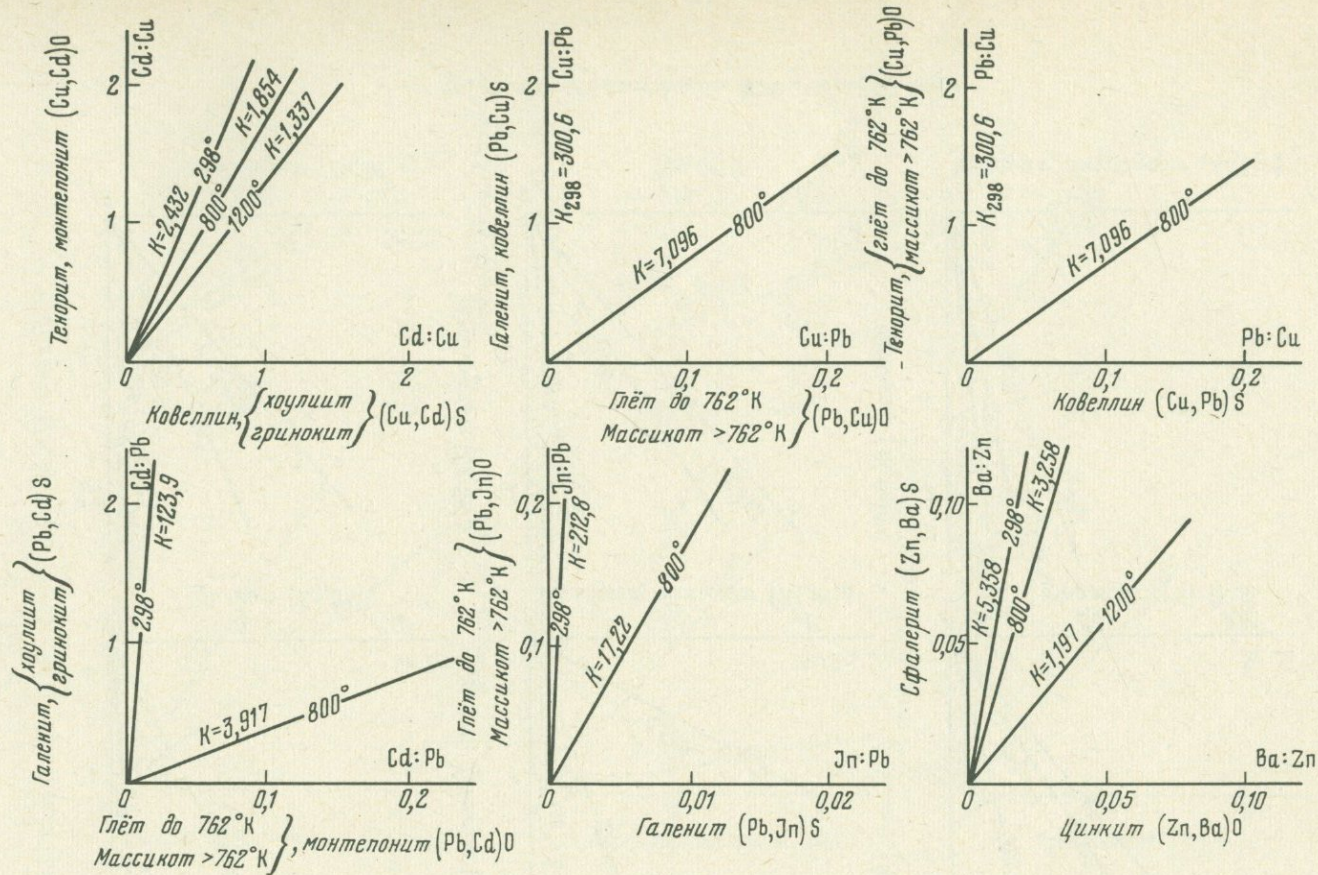
Реакция	298°К			800°К			1200°К		
	$\Delta Z_T,$ ккал	Lg K	K	$\Delta Z_T,$ ккал	lg K	K	$\Delta Z_T,$ ккал	lg K	K
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{WO}_2 + \text{SnS}_2 = \text{WS}_2 + \text{SnO}_2$	-10,584	7,760	$8,808 \cdot 10^7$	-7,056	1,927	84,53	-4,278	0,788	6,138
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{In}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	-1,731	0,635	4,315	7,126	-0,974	0,106	-	-	-
$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{S}_3$	-1,226	0,450	2,818	5,741	-0,784	0,164	-	-	-
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{S}_3 = \text{In}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$	-3,246	1,190	15,49	(2,274)	(-0,311)	(0,489)	-	-	-
$\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{S}_3 = \text{Ga}_2\text{S}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$	-2,741	1,004	10,09	(1,038)	(-0,142)	(0,721)	-	-	-
$\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 = \text{As}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	-1,515	0,555	3,589	(-4,703)	(0,643)	(4,395)	-	-	-
$\text{CuO} + \text{CdS} = \text{CuS} + \text{CdO}$	-0,526	0,386	2,432	-0,946	0,269	1,854	-0,691	0,126	1,337
$\text{CuO} + \text{PbS} = \text{CuS} + \text{PbO}$	-3,381	2,478	300,6	-3,117	0,852	7,096	-	-	-
$\text{CdO} + \text{PbS} = \text{CdS} + \text{PbO}$	-2,855	2,093	123,9	-2,171	0,593	3,917	-	-	-
$\text{PbO} + \text{InS} = \text{PbS} + \text{InO}$	-3,175	2,328	212,8	-4,524	1,236	17,22	-	-	-
$\text{BaO} + \text{ZnS} = \text{BaS} + \text{ZnO}$	-0,995	0,729	5,358	-1,879	0,513	3,258	-0,429	0,078	1,197
$\text{InO} + \text{ZnS} = \text{InS} + \text{ZnO}$	-2,133	1,564	36,64	-2,137	0,584	3,837	-	-	-
$\text{ZnO} + \text{NiS} = \text{ZnS} + \text{NiO}$	-2,508	1,839	69,02	-1,574	0,285	2,690	1,185	-0,216	0,560
$\text{NiO} + \text{SrS} = \text{NiS} + \text{SrO}$	-0,136	0,099	1,256	-0,789	0,363	1,644	-3,345	0,609	4,064
$\text{ZnO} + \text{SrS} = \text{ZnS} + \text{SrO}$	-2,644	1,938	86,70	-2,363	0,646	4,426	-2,160	0,393	2,472

Т а б л и ц а 20 (окончание)

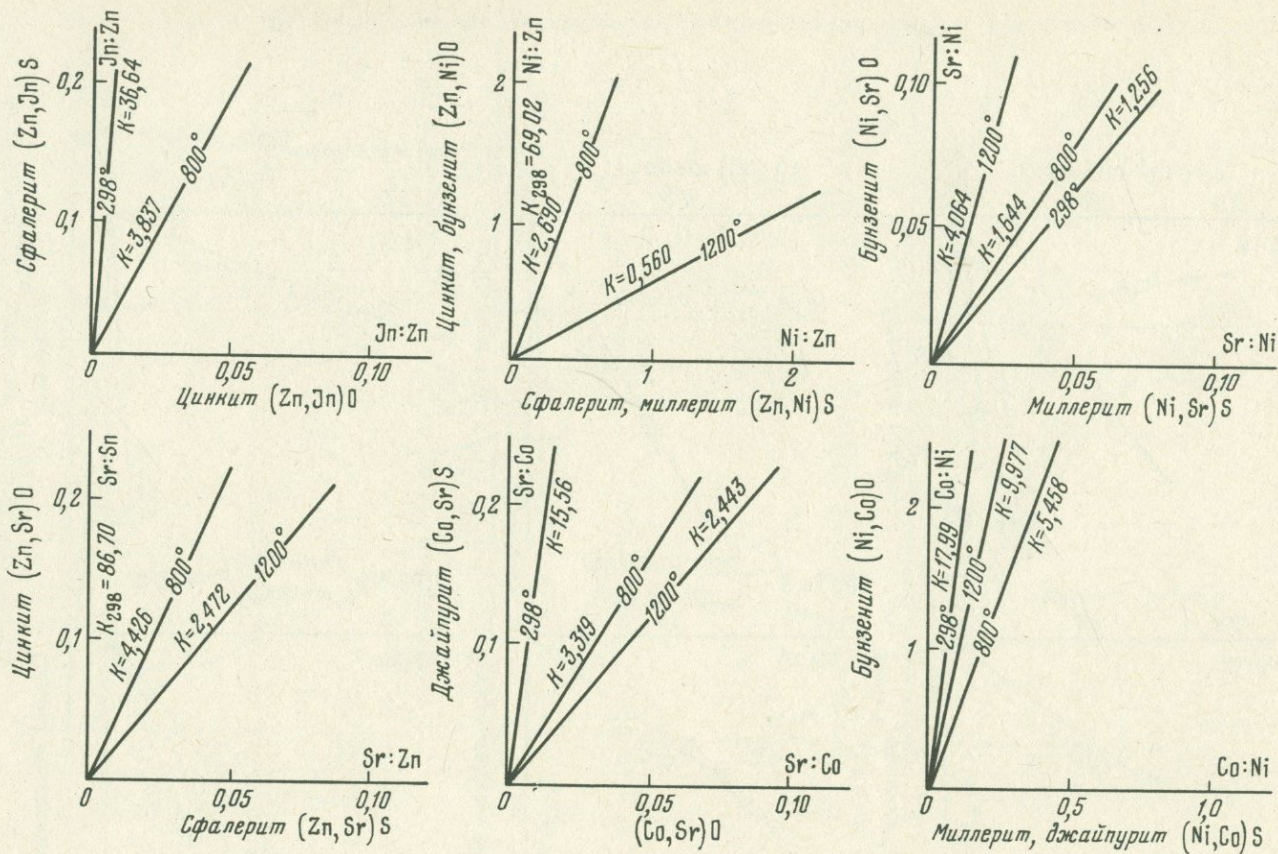
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{SrO} + \text{CoS} = \text{SrS} + \text{CoO}$	-1,626	1,192	15,56	-1,907	0,521	3,319	-2,131	0,388	2,443
$\text{NiO} + \text{CoS} = \text{NiS} + \text{CoO}$	-1,712	1,255	17,99	-2,693	0,737	5,458	-5,481	0,999	9,977
$\text{NiO} + \text{FeS} = \text{NiS} + \text{FeO}$	-4,562	3,345	$2,21 \cdot 10^3$	-5,753	1,572	37,33	-8,230	1,499	31,55
$\text{CoO} + \text{FeS} = \text{CoS} + \text{FeO}$	-2,795	2,049	114,6	-3,056	0,835	6,839	-2,794	0,509	3,228
$\text{FeO} + \text{CaS} = \text{FeS} + \text{CaO}$	-1,027	0,753	5,662	-0,426	0,116	1,306	-0,679	0,124	1,330
$\text{FeO} + \text{SnS} = \text{FeS} + \text{SnO}$	-2,069	1,517	32,89	-0,667	0,182	1,521	-0,528	-0,096	0,802
$\text{CaO} + \text{SnS} = \text{CaS} + \text{SnO}$	-1,542	1,130	13,49	-0,241	0,066	1,164	1,207	-0,220	0,166
$\text{CoO} + \text{MnS} = \text{CoS} + \text{MnO}$	-2,843	2,084	121,3	-2,768	0,756	5,702	-1,756	0,320	2,089
$\text{FeO} + \text{MnS} = \text{FeS} + \text{MnO}$	-0,048	0,035	1,089	0,793	-0,217	0,607	1,038	-0,189	0,647
$\text{MnO} + \text{SnS} = \text{MnS} + \text{SnO}$	-2,022	1,482	30,34	-1,460	0,399	2,506	-0,509	0,093	1,239
$\text{MnO} + \text{CaS} = \text{MnS} + \text{CaO}$	-0,980	0,718	5,224	-1,219	0,333	2,153	-1,716	0,313	2,056
$\text{K}_2\text{O} + \text{Ag}_2\text{S} = \text{K}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{O}$	-1,548	0,568	3,698	0,918	-0,126	0,748	-	-	-
$\text{SnS}_2 + \text{FeO} = \text{SnO} + \text{FeS}_2$	-3,118	2,286	193,2	2,109	-0,576	0,266	-	-	-
$\text{FeS}_2 + \text{CoO} = \text{FeO} + \text{CoS}_2$	(-2,870)	2,104	127,1	-3,070	0,839	6,902	-	-	-
$1/2\text{As}_2\text{O}_4 + \text{MnS} = \text{AsS} + \text{MnO}_2$	-1,515	1,111	12,91	-0,736	0,322	2,099	-	-	-
$2\text{MnS} + \text{As}_2\text{O}_3 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{AsS}$	-2,569	0,942	8,750	-0,388	0,085	1,216	--	-	-



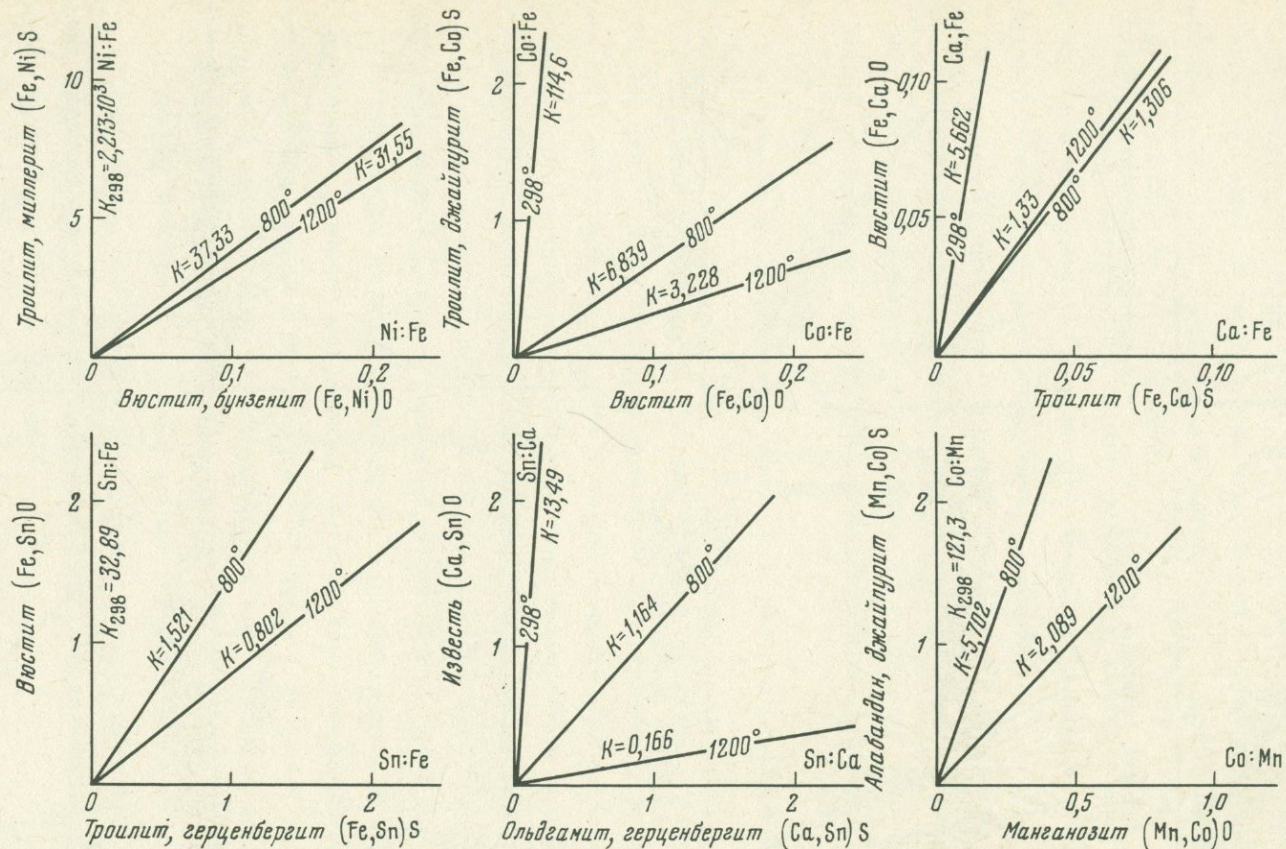
Фиг. 47. Распределение металлов между окислами



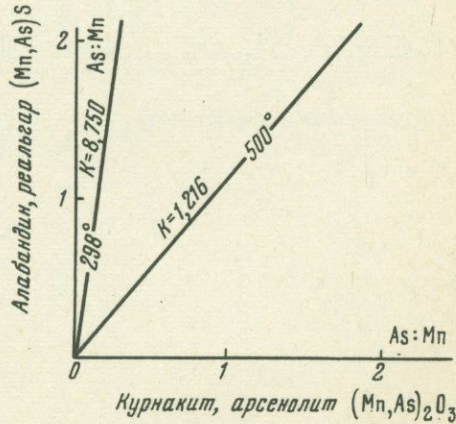
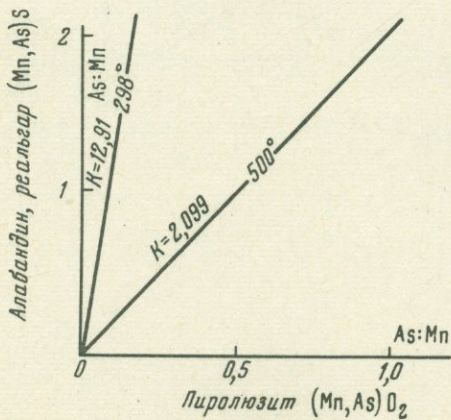
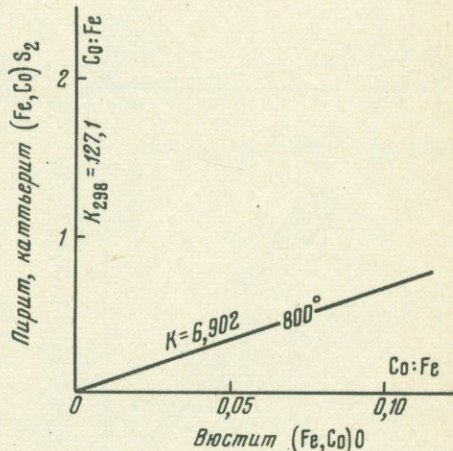
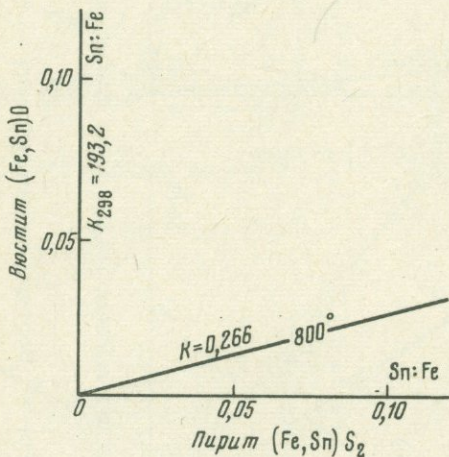
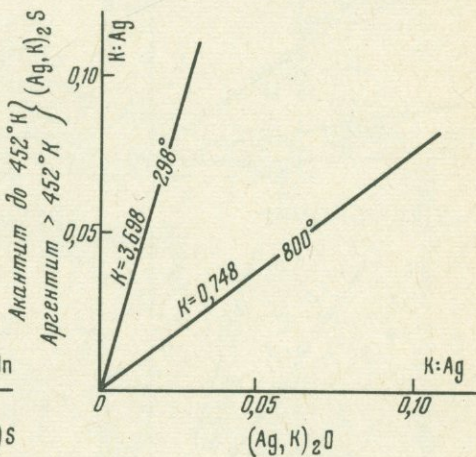
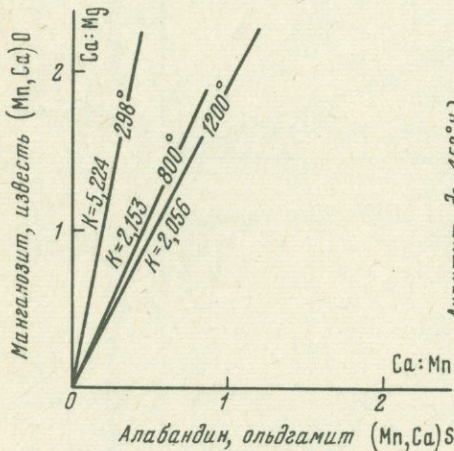
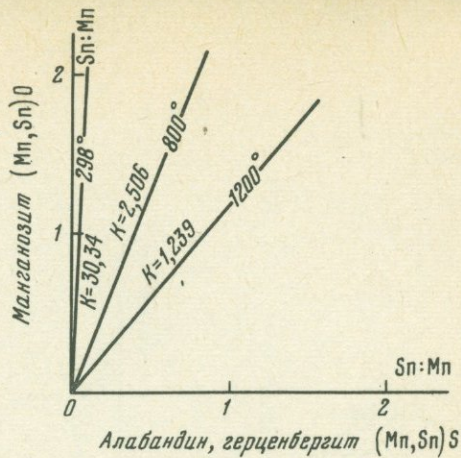
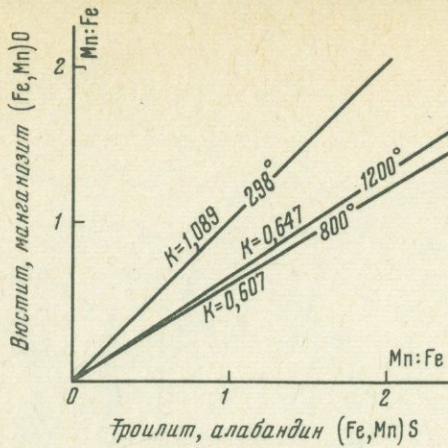
фиг. 48. Распределение металлов между моносульфидами MS и окислами MO



Фиг. 49. Моносulfиды MS и окислы MO



Фиг. 50. Изотермы распределения металлов между моносulfидами MS и окислами MO



в сторону обогащения стронцием бунзенита. Кальций в равновесии ольдгамит - герценбергит - известь при низкой температуре концентрируется в сульфиде (ольдгамит устойчив с окислом олова), но с повышением температуры перераспределяется в окисел. В равновесиях с окислами и сульфидами железа и марганца кальций концентрируется в окисной фазе, и только при высокой температуре проявляется тенденция обогащения кальцием сульфидной фазы (равновесия вюстит - троилит, манганозит - известь - алабандия - ольдгамит).

Щелочные металлы при низкой температуре концентрируются в сульфидах, но с повышением температуры перераспределяются в окислы (равновесие акантита с окислом серебра Ag_2O).

В равновесии бунзенит - миллерит - джайпурит кобальтом обогащена окисная фаза; повышение температуры несколько смещает равновесие в сторону обогащения кобальтом сульфида, но ассоциация бунзенита с джайпуритом остается неустойчивой во всей области рассматриваемых температур (298 - 1200°K).

На фиг. 51 и 52 приведены результаты расчета равновесий типа $MS_2 - MO$, $M - O_2 - MS$, $MS - M_2O_3$.

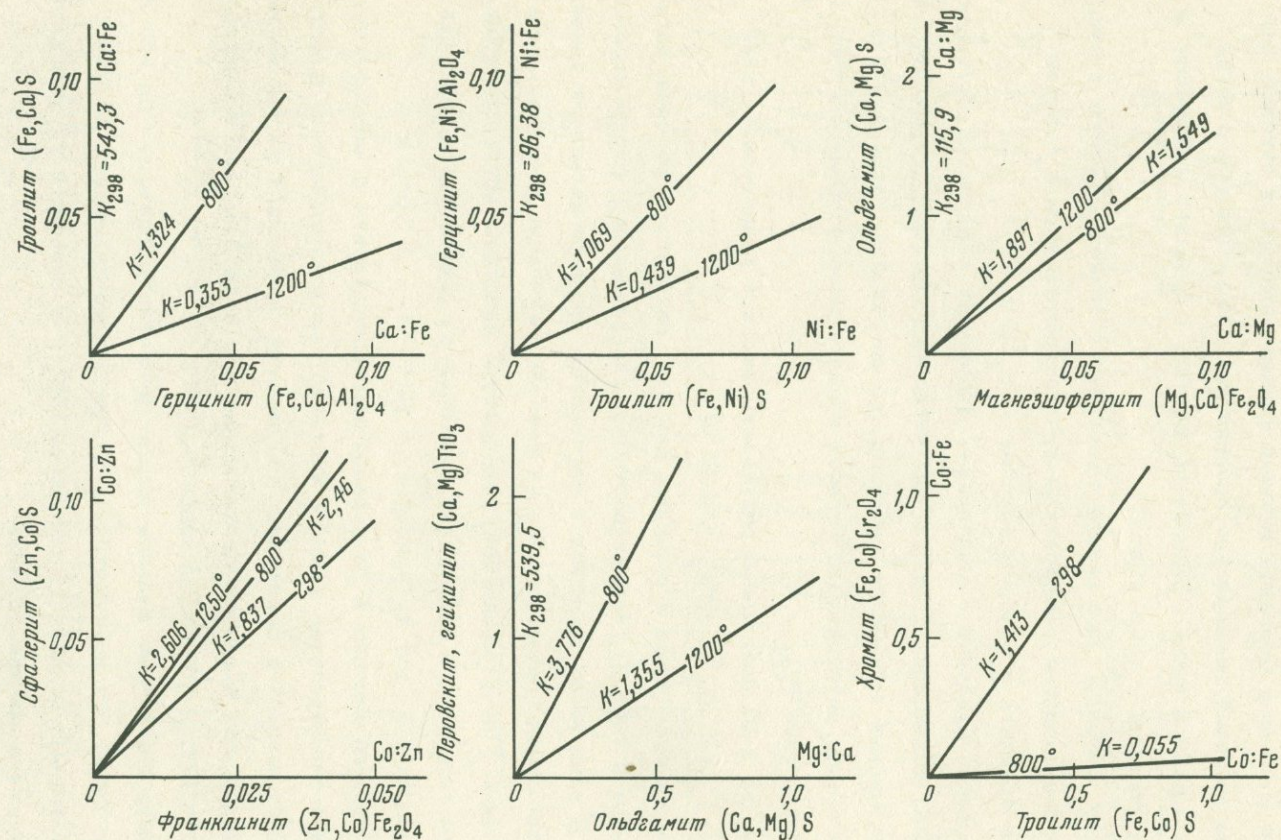
Равновесия сульфидов и сложных окислов, результаты расчета которых приведены в табл.21, характеризуются диаграммами распределения (фиг. 53). В равновесии троилита с герцинитом примеси кальция и никеля проявляют противоположные тенденции перераспределения в зависимости от температуры. При стандартной температуре кальцием обогащен троилит, никелем герцинит, и повышение температуры способствует относительно увеличению $Ca:Fe$ в герцините, а $Ni:Fe$ в троилите.

По расчетным данным в равновесии магнезиоферрита с ольдгамитом с повышением температуры кальций частично перераспределяется в магнезиоферрит, а магний в ольдгамит. Но данных о взаимной растворимости ферритов кальция и магния недостаточно (в природных магнезиоферритах кальций не обнаружен; Минералы, 1967).

Известно, что феррит кальция входит в состав магнетита (до 14мол%), и в феррите цинка без изменения структуры можно заместить до 35% ионов цинка ионами кальция (Третьяков, 1967). В сульфиде кальция (ольдгамите) примесь магния обычна.

Ф и г. 51. Сульфиды MS и M_2S и окислы MO и M_2O - схемы распределения металлов

Ф и г. 52. Распределение металлов между сульфидами MS_2 , MS и окислами M_2O_3 , MO_2 , MO



Фиг. 53. Изотермы распределения металлов между шпинелидами MAI_2O_4 ферритами MFe_2O_4 и моносulfидами MS

Аналогичная неясность связана с изоморфизмом магния и кальция в равновесии ольдгамита с титанатами – перовскитом и гейкилитом. В этом равновесии с повышением температуры кальций должен частично перераспределяться из сульфида в титанат с соответствующим обогащением сульфида магнием.

Остановимся на равновесии кобальтоносного троилита с железистым хромитом. При стандартной температуре распределение кобальта между этими минералами примерно одинаковое, но повышение температуры резко смещает это равновесие в сторону обогащения кобальтом моносульфида, так что при температуре $> 800^{\circ}\text{K}$ троилит и пирротин с любым содержанием кобальта может ассоциировать с практически чистым железистым хромитом.

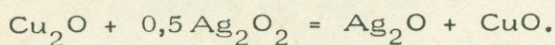
СУЛЬФИДЫ – СИЛИКАТЫ

Данные по равновесиям моносульфидов и силикатов приведены в табл. 21 и на диаграммах распределения металлов (фиг. 54). Обменные реакции магниально-железистых силикатов и сульфидов настолько значительно смещены в сторону парагенезиса сульфид железа + силикат магния, что эффект перераспределения этих металлов между фазами практически не улавливается.

Распределение железа и марганца между силикатной и сульфидной фазами представляет очень большой интерес в связи с исследованием температурного режима марганцево-железистых сульфидно-силикатных руд. Общий характер этого распределения и зависимость его от температуры иллюстрируются равновесиями троилита – алабандина с фаялитом – тефроитом и с родонитом (см. фиг. 54). В обоих равновесиях марганец проявляет более высокое химическое сродство к силикату, а железо – к сульфиду (сульфиды железа устойчивы с силикатами марганца). Повышение температуры реализуется некоторым перераспределением компонентов, направленным в сторону повышения отношения $\text{Mn} : \text{Fe}$ в сульфиде и понижения его в силикате, но алабандин остается неустойчивым в равновесии с силикатами железа в температурном интервале $298 - 1200^{\circ}\text{K}$.

ОКИСЛЫ

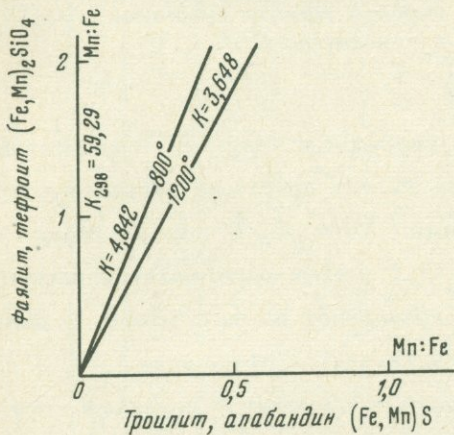
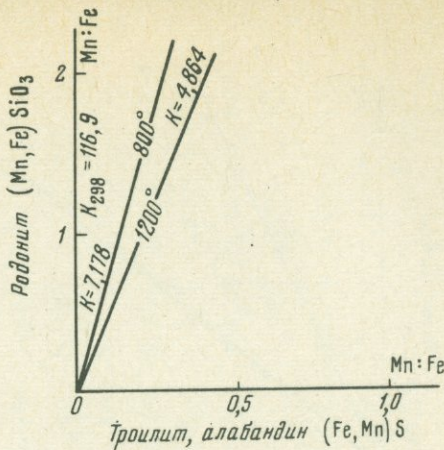
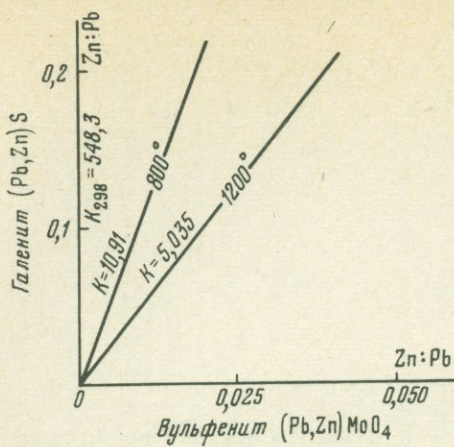
Рассмотрим равновесие куприта Cu_2O и тенорита CuO в отношении распределения между ними примеси серебра. Соответствующая обменная реакция имеет следующий вид:



Т а б л и ц а 21

Свободные энергии и константы равновесия обменных реакций сульфидов со сложными окислами и силикатами

	298°K			800°K			1200°K		
	$\Delta Z_T,$ ккал	lg K	K	$\Delta Z_T,$ ккал	lg K	K	$\Delta Z_T,$ ккал	lg K	K
$\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{FeS} = \text{CaS} + \text{FeAl}_2\text{O}_4$	-3,730	2,735	543,3	-0,447	0,122	1,324	2,480	-0,452	0,353
$\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{NiS} = \text{FeS} + \text{NiAl}_2\text{O}_4$	-2,706	1,984	96,38	-0,106	0,029	1,069	1,958	-0,357	0,439
$\text{CaFe}_2\text{O}_4 + \text{MgS} = \text{CaS} + \text{MgFe}_2\text{O}_4$	-2,815	2,064	115,9	-0,695	0,190	1,549	-1,526	0,278	1,897
$\text{CoFeO}_4 + \text{ZnS} = \text{CoS} + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	-0,358	0,264	1,837	-1,432	0,391	2,460	-2,284	0,416	2,506
$\text{CaTiO}_3 + \text{MgS} = \text{CaS} + \text{MgTiO}_3$	-3,726	2,732	539,5	-2,111	0,577	3,776	-0,722	0,132	1,355
$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{CoS} = \text{FeS} + \text{CoCr}_2\text{O}_4$	-0,205	0,150	1,413	4,604	-1,258	0,055	8,417	-1,533	0,029
$\text{ZnMoO}_4 + \text{PbS} = \text{ZnS} + \text{PbMoO}_4$	-3,736	2,739	548,3	-3,801	1,038	10,91	-3,853	0,702	5,035
$\text{FeSiO}_3 + \text{MnS} = \text{FeS} + \text{MnSiO}_3$	-2,821	2,068	116,9	-3,136	0,856	7,178	-3,772	0,687	4,864
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2 \text{MnS} = 2 \text{FeS} + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-4,838	1,773	59,29	-5,020	0,685	4,842	-6,170	0,562	3,648



Ф и г. 54. Распределение металлов между моносulfидами MS, молибдатами $MMoO_4$ и силикатами $MSiO_3, M_2SiO_4$

Поскольку в реакции участвуют металлы неодинаковой валентности, константа равновесия имеет сложное выражение:

$$K = \left(\frac{Ag}{Cu} \right)_{Cu_2O}^2 : \left(\frac{Ag}{Cu} \right)_{CuO}$$

Она связана со свободной энергией, реакции обычным соотношением:

$\Delta Z_T^0 = -0.4344 RT \lg K$, по которому определяется следующая характеристика распределения примеси серебра между купритом и теноритом при температурах 298, 800 и 1200° (фиг.55):

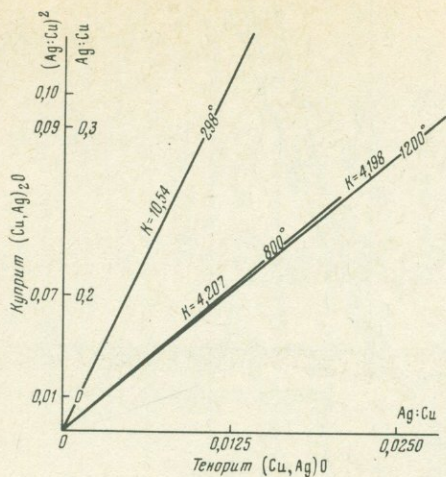
$$\Delta Z_{298}^0 = -1396 \text{ кал, } \lg K = 1,023, K = 10,54;$$

$$\Delta Z_{800}^0 = -2284 \text{ кал, } \lg K = 0,624, K = 4,207;$$

$$\Delta Z_{1200}^0 = -3421 \text{ кал, } \lg K = 0,623, K = 4,198.$$

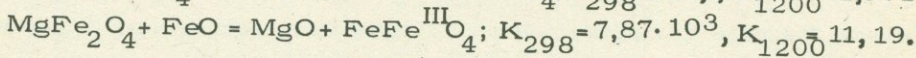
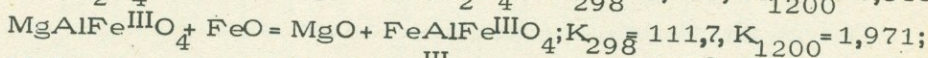
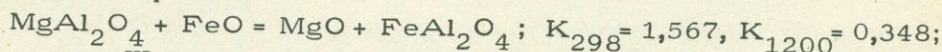
Во всем температурном интервале реакция резко смещена в сторону ассоциации $Ag_2O + CuO$, чем определяется обогащение серебром куприта относительно тенорита, но повышение температуры способствует некоторому перераспределению серебра из куприта в тенорит.

Полученная зависимость, возможно, будет иметь некоторое практическое значение при исследовании медных минералов в зоне окисления серебряных месторождений, но данных о вхождении серебра в природные медные окислы в настоящее время недостаточно.



Ф и г. 55. Распределение примеси серебра между купритом Cu_2O и теноритом CuO

В табл. 22 приведены данные по свободным энергиям и константам равновесия реакций обмена металлами между простыми окислами (MO) и титанатами (MTiO_3), ферритами (MFe_2O_4), шпинелидами (MAl_2O_4) и хромитами (MCr_2O_4). Ими определяется распределение металлов между минералами, показанное на фиг. 56–58. В равновесных ферромагнезиальных окислах и титанатах отношение $\text{Fe} : \text{Mg}$ выше в титанатах (равновесие гейкилит – ильменит – периклаз – вюстит; см. фиг. 56). Аналогичным по направлению влияния температуры распределением $\text{Fe} : \text{Mg}$ характеризуются равновесия окисел – шпинель (периклаз – Mg , Fe –шпинель; см. фиг. 56), окисел – феррит (периклаз – магнезиоферрит, периклаз – магнетит; см. фиг. 57) и окисел – хромит (периклаз – хромит, периклаз – магнезиохромит; см. фиг. 58): при низкой температуре с периклазом устойчивы магнетит, железистая шпинель и хромит, которые с повышением температуры становятся более магнезиальными, тогда как периклаз обогащается железом. Искусственный периклаз является крайним членом непрерывного изоморфного ряда $\text{MgO} - \text{FeO}$, в природных периклазах содержание железа может быть значительным (имеются анализы периклазов с 8,56% FeO ; см. Минералы, 1965), нередки ассоциации этого минерала со шпинелью и магнетитом. Изменение типа $\text{Fe} : \text{Mg}$ -распределения при переходе от шпинели к магнетиту характеризуется константами равновесия (K_T) следующего ряда обменных реакций:



Замещение алюминия трехвалентным железом резко увеличивает феррофильность минералов, и поэтому магнетиты и очень железистые фер-

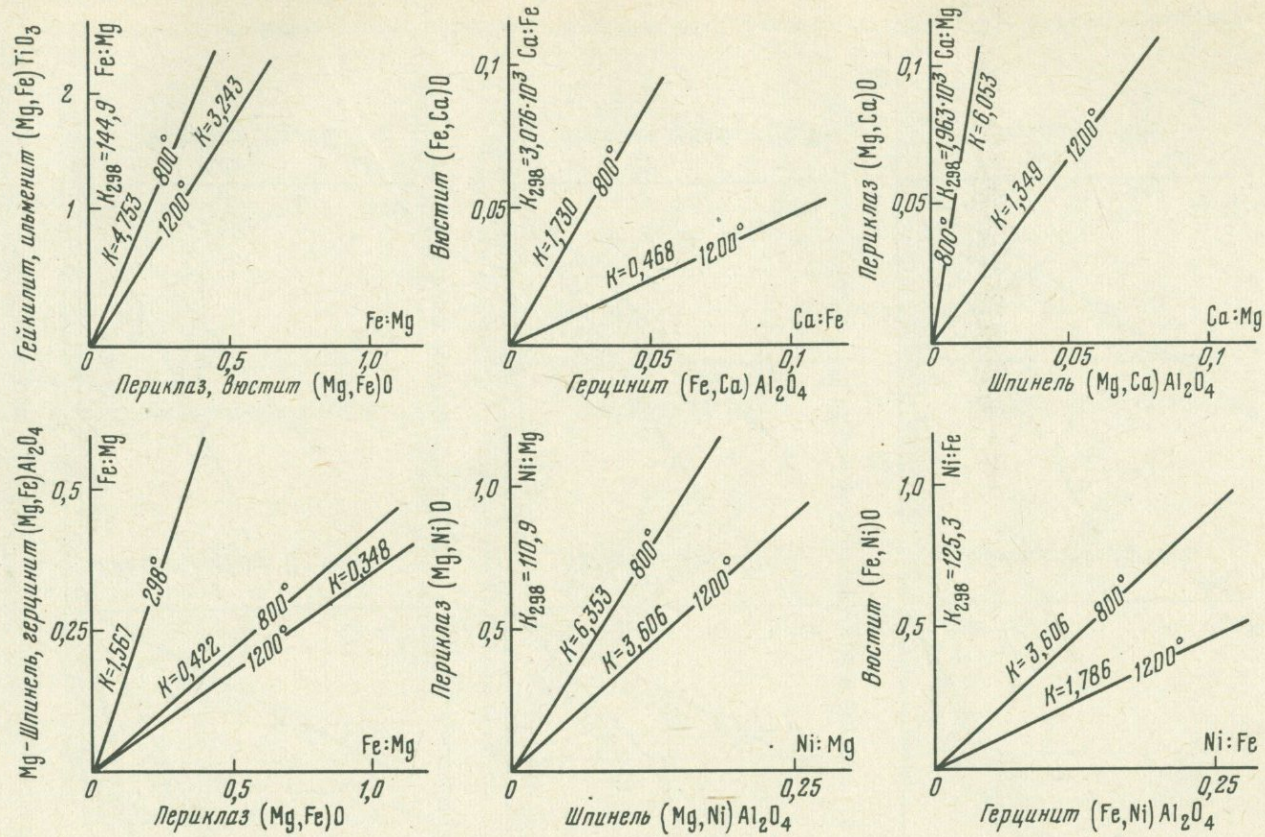
Т а б л и ц а 22

Свободные энергии и константы равновесия обменных реакций сложных окислов и силикатов с простыми окислами при температурах 298, 800 и 1200°K

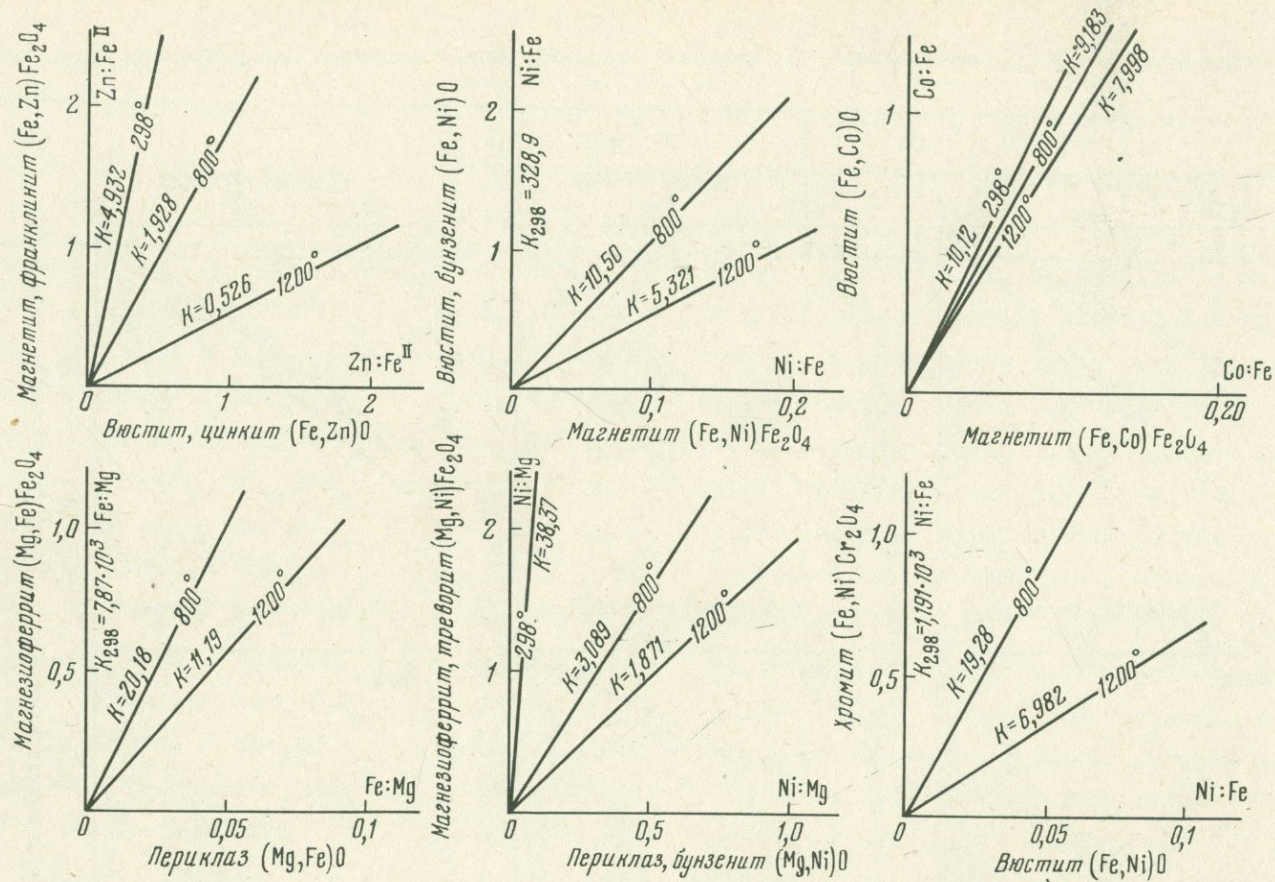
Реакция	298°K			800°K			1200°K		
	$\Delta Z_{T'}$, ккал	lg K	K	$\Delta Z_{T'}$, ккал	lg K	K	$\Delta Z_{T'}$, ккал	lg K	K
$MgTiO_3 + FeO = MgO + FeTiO_3$	-2,947	2,161	144,9	-2,481	0,677	4,753	-2,809	0,511	3,243
$CaAl_2O_4 + MgO = CaO + MgAl_2O_4$	-4,758	3,488	$3,076 \cdot 10^3$	-0,872	0,238	1,730	1,812	-0,330	0,468
$CaAl_2O_4 + FeO = CaO + FeAl_2O_4$	-4,492	3,293	$1,963 \cdot 10^3$	-2,247	0,782	6,053	-0,711	0,130	1,349
$MgAl_2O_4 + FeO = MgO + FeAl_2O_4$	-0,266	0,195	1,567	1,375	-0,375	0,422	2,513	-0,458	0,348
$NiAl_2O_4 + MgO = NiO + MgAl_2O_4$	-2,789	2,045	110,9	-2,940	0,803	6,353	-3,060	0,557	3,606
$NiAl_2O_4 + FeO = NiO + FeAl_2O_4$	-2,862	2,098	125,3	-2,039	0,557	3,606	-1,383	0,252	1,786
$FeFe_2O_4 + ZnO = FeO + ZnFe_2O_4$	-0,945	0,693	4,932	-1,044	0,285	1,928	1,531	-0,279	0,526
$NiFe_2O_4 + FeO = NiO + FeFe_2O_4$	-3,433	2,517	328,9	-3,739	1,021	10,50	-3,983	0,726	5,321
$CoFeO_4 + FeO = CoO + FeFe_2O_4$	-1,721	1,005	10,12	-3,523	0,963	9,183	-4,959	0,903	7,998
$MgFe_2O_4 + FeO = MgO + FeFe_2O_4$	-5,319	3,896	$7,87 \cdot 10^3$	-4,775	1,305	20,18	-5,760	1,049	11,19
$MgFe_2O_4 + NiO = MgO + NiFe_2O_4$	-2,160	1,584	38,37	-1,789	0,489	3,089	-1,493	0,272	1,871
$FeCr_2O_4 + NiO = FeO + NiCr_2O_4$	-4,195	3,076	$1,191 \cdot 10^3$	-4,705	1,285	19,28	-4,633	0,844	6,982
$MgCr_2O_4 + FeO = MgO + FeCr_2O_4$	-4,112	3,014	$1,033 \cdot 10^3$	-4,337	1,185	15,31	-4,778	0,870	7,413
$MgAlFe^{3+}O_4 + FeO = MgO + FeAlFe^{3+}O_4$	-2,794	2,048	111,7	-1,700	0,464	2,911	-1,624	0,296	1,971
$NiAlFe^{3+}O_4 + MgO = NiO + MgAlFe^{3+}O_4$	-0,315	0,461	2,891	-0,571	0,314	2,061	-0,788	0,144	1,393
$NiAlFe^{3+}O_4 + FeO = NiO + FeAlFe^{3+}O_4$	-3,148	2,308	203,2	-2,889	0,789	6,152	-2,683	0,489	3,083
$FeAlCrO_4 + NiO = FeO + NiAlCrO_4$	-0,666	0,488	2,393	-1,333	0,364	2,312	-1,625	0,296	1,977

Т а б л и ц а 22 (окончание)

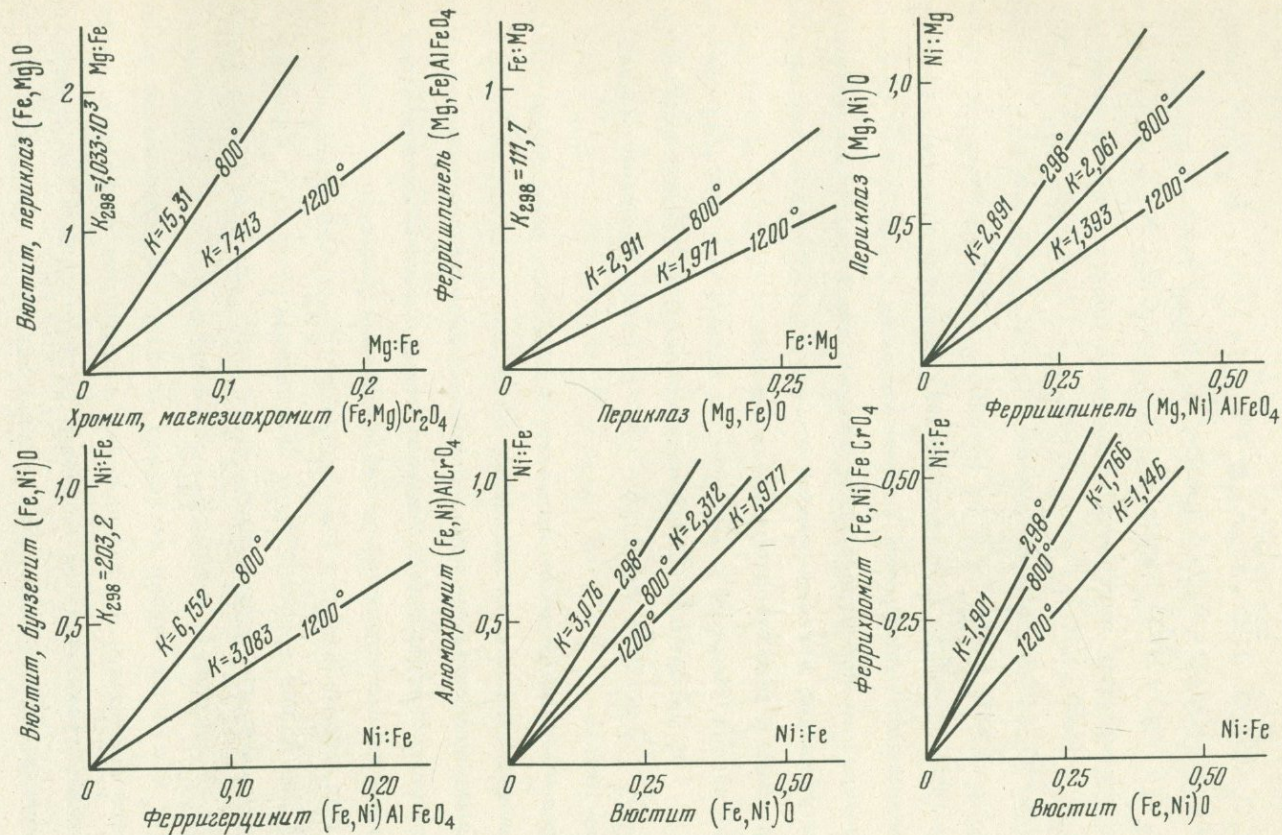
Реакция	298° К			800° К			1200° К		
	ΔZ_T , ккал	lg K	K	ΔZ_T , ккал	lg K	K	ΔZ_T , ккал	lg K	K
$\text{FeFe}^{3+}\text{CrO}_4 + \text{NiO} = \text{FeO} + \text{NiFe}^{3+}\text{CrO}_4$	-0,381	0,279	1,901	-0,483	0,132	1,766	-0,325	0,059	1,146
$\text{MgAlCrO}_4 + \text{FeO} = \text{MgO} + \text{FeAlCrO}_4$	-4,378	3,210	$1,622 \cdot 10^3$	-2,962	0,809	6,442	-2,265	0,413	2,588
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} = 2\text{FeO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	-7,918	2,902	798,0	-9,580	1,308	20,32	-11,062	1,010	10,23
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{ZnO} = 2\text{FeO} + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$	-4,190	1,536	34,36	-5,135	0,701	5,023	-5,891	0,537	3,443
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnO} = 2\text{FeO} + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-4,742	1,738	54,70	-6,608	0,902	7,980	-8,244	0,751	5,636
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeO} = 2\text{PbO} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-7,653	2,806	639,7	-6,574	0,898	7,907	-5,714	0,520	3,311
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BeO} = 2\text{FeO} + \text{Be}_2\text{SiO}_4$	-3,172	1,163	14,55	-2,866	0,392	2,466	-2,558	0,233	1,710
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} = 2\text{MnO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	-3,176	1,164	14,59	-2,972	0,406	2,547	-2,818	0,257	1,807
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} = 2\text{ZnO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	-3,443	1,262	18,28	-3,147	0,429	2,685	-2,911	0,265	1,849
$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgO} = 2\text{BeO} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	-3,790	1,389	24,49	-4,412	0,603	4,009	-4,908	0,446	2,793
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnO} = 2\text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-0,755	0,277	1,892	-0,795	0,108	1,282	-0,811	0,074	1,186
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnO} = 2\text{PbO} + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-11,791	4,322	$2,099 \cdot 10^4$	-11,108	1,517	32,89	-10,532	0,964	9,204
$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnO} = 2\text{BeO} + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-0,215	0,078	1,197	-1,134	0,155	1,429	-1,866	0,169	1,476
$\text{MnSiO}_3 + \text{MgO} = \text{MnO} + \text{MgSiO}_3$	-2,687	1,933	85,70	-2,291	0,626	4,227	-1,855	0,338	2,178
$\text{FeSiO}_3 + \text{MgO} = \text{FeO} + \text{MgSiO}_3$	-5,410	3,966	$9,247 \cdot 10^3$	-6,203	1,694	49,43	-6,684	1,217	1,648
$\text{ZnSiO}_3 + \text{MgO} = \text{ZnO} + \text{MgSiO}_3$	-2,406	1,764	58,08	-1,758	0,480	3,020	-1,371	0,250	1,778
$\text{FeSiO}_3 + \text{MnO} = \text{FeO} + \text{MnSiO}_3$	-2,490	1,826	66,99	-3,605	0,985	9,441	-3,833	0,698	4,989
$\text{FeSiO}_3 + \text{ZnO} = \text{FeO} + \text{ZnSiO}_3$	-2,686	1,969	93,11	-4,171	1,140	13,80	-5,359	0,976	9,462
$\text{PbSiO}_3 + \text{FeO} = \text{PbO} + \text{FeSiO}_3$	-2,096	1,537	34,43	-0,389	0,106	1,276	0,971	-0,177	0,665



Фиг. 56. Распределение металлов между простыми окислами MO , титанатами $MTiO_3$ и шпинелидами MAl_2O_4 .

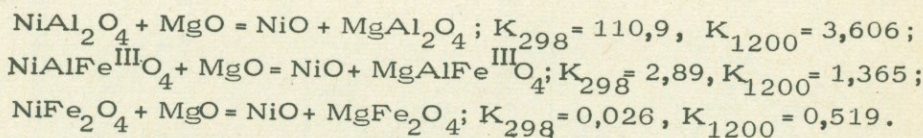


Фиг. 57. Распределение металлов между простыми окислами MO, ферритами MFe_2O_4 и железо-никелевыми хромитами MCr_2O_4 .

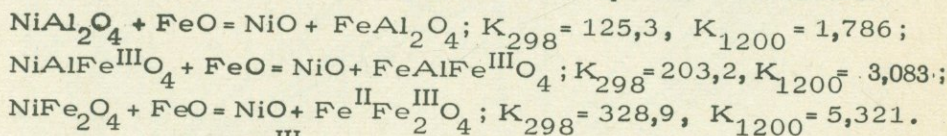


Фиг. 58. Распределение металлов между ферришпинелидами $M(Al, Fe)O_4$, феррихромитами $M(Cr, Fe)O_4$ и хромитами в равновесиях с простыми окислами MO .

ришпинели устойчивы в ассоциациях с магнезиальными окислами (вхождение в их состав магния при низкой температуре практически исключается). Аналогично влияние замещения алюминия трехвалентным железом на химическое сродство магнезиальных шпинелидов и ферритов к никелю:



Но в ряду железистых минералов намечается обратная зависимость:



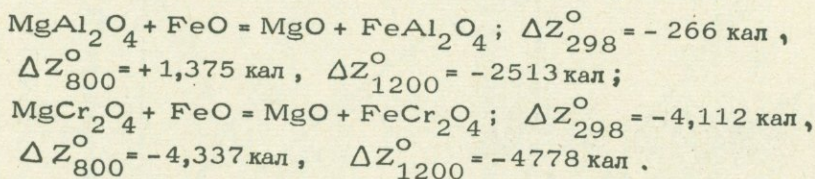
Замещение $\text{Al} \longrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ в этих минералах способствует вытеснению в составе шпинелидов и ферритов никеля железом.

Таким образом, при переходе от шпинелидов к ферритам возрастает химическое сродство этих минералов к железу относительно магния и никеля и сродство к никелю относительно магния.

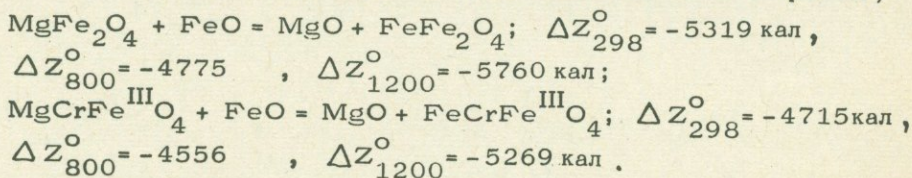
Феррит никеля образует с магнетитом полный ряд твердых растворов $\text{NiO} + \text{FeO}$ с магнетитом ограничена вследствие реакции $\text{NiO} + 3\text{FeO} = \text{Ni} + \text{Fe}_3\text{O}_4$, которая при 1100 - 1300°K резко смещена вправо (Третьяков, 1967).

Перейдем к рассмотрению хромитов, диаграммы равновесия которых с окислами представлены на фиг. 58.

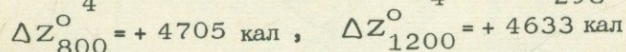
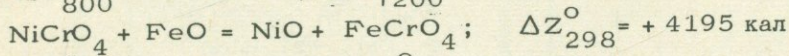
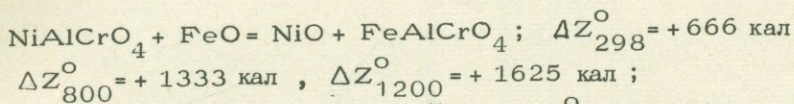
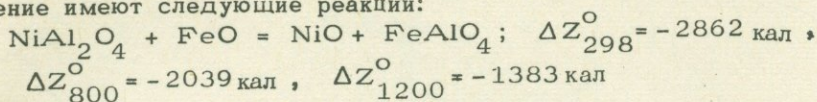
Замещение алюминия хромом в составе шпинелей резко повышает химическое сродство минералов к двухвалентному железу относительно магния, что очевидно из следующего сопоставления реакций:



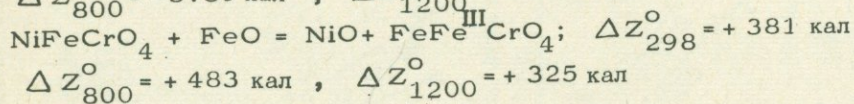
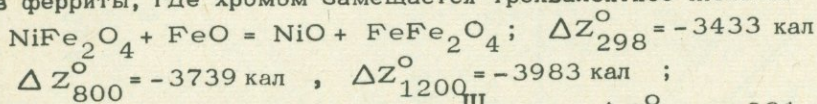
Этот эффект в данном случае несколько меньше аналогичного по характеру эффекта повышения феррофильности шпинелидов вследствие замещения алюминия трехвалентным железом. Соответственно небольшое понижение феррофильности минералов прослеживается и при переходе от ферритов к хромитам (с замещением трехвалентного железа хромом):



Проследим изменение химического сродства минералов к никелю при замещении хромом алюминия и трехвалентного железа, т.е. с переходом от шпинели и магнетита к хромитам. В изучении этого вопроса основное значение имеют следующие реакции:



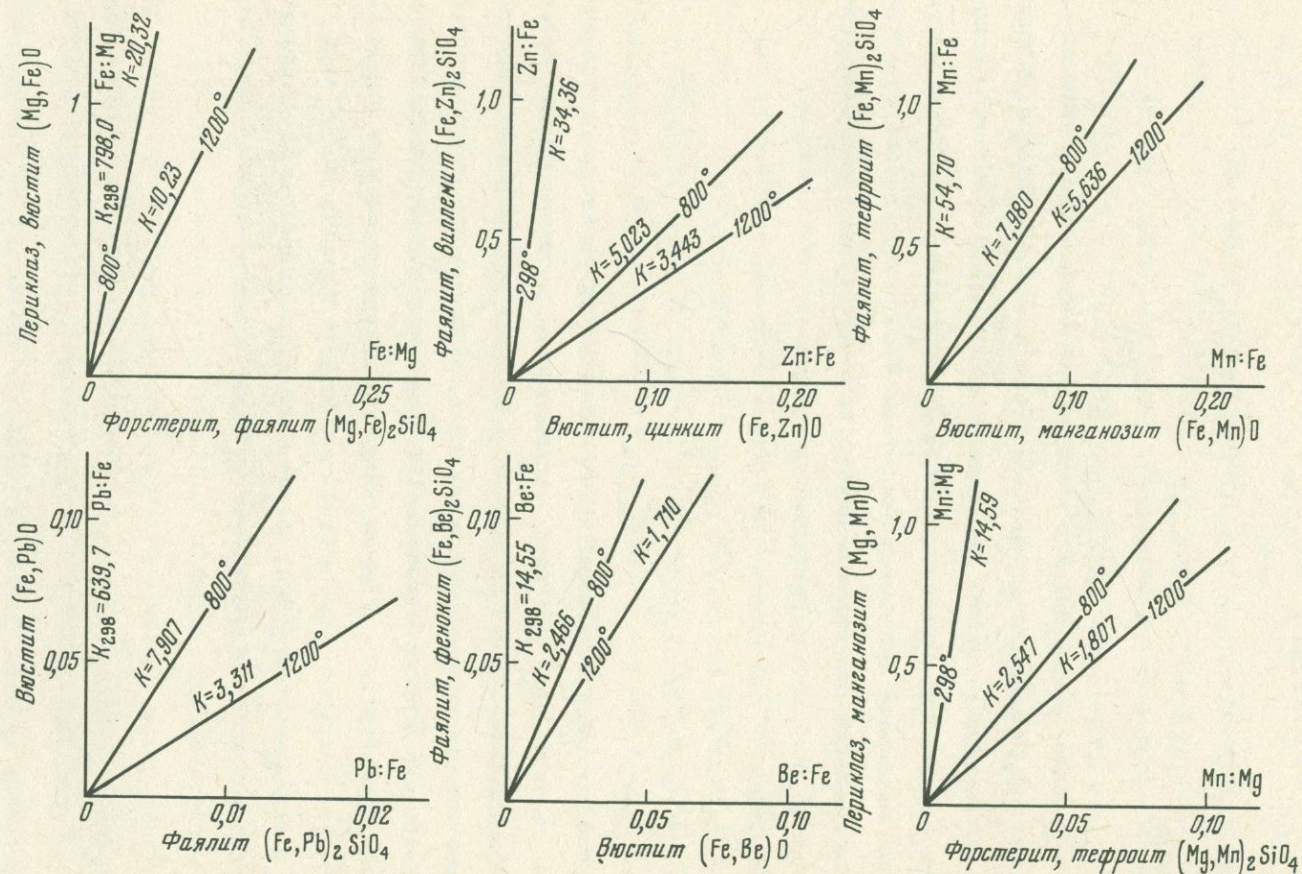
Этот ряд реакций, относящийся к железистым шпинелидам и хромитам, показывает, что замещение алюминия на хром резко повышает химическое сродство минералов к никелю: парагенезис герцинита с бунзенитом с повышением содержания хрома становится неустойчивым и уступает место ассоциации минерала шпинели с вюститом. Аналогичное возрастание химического сродства структуры к никелю намечается при вхождении хрома в ферриты, где хромом замещается трехвалентное железо:



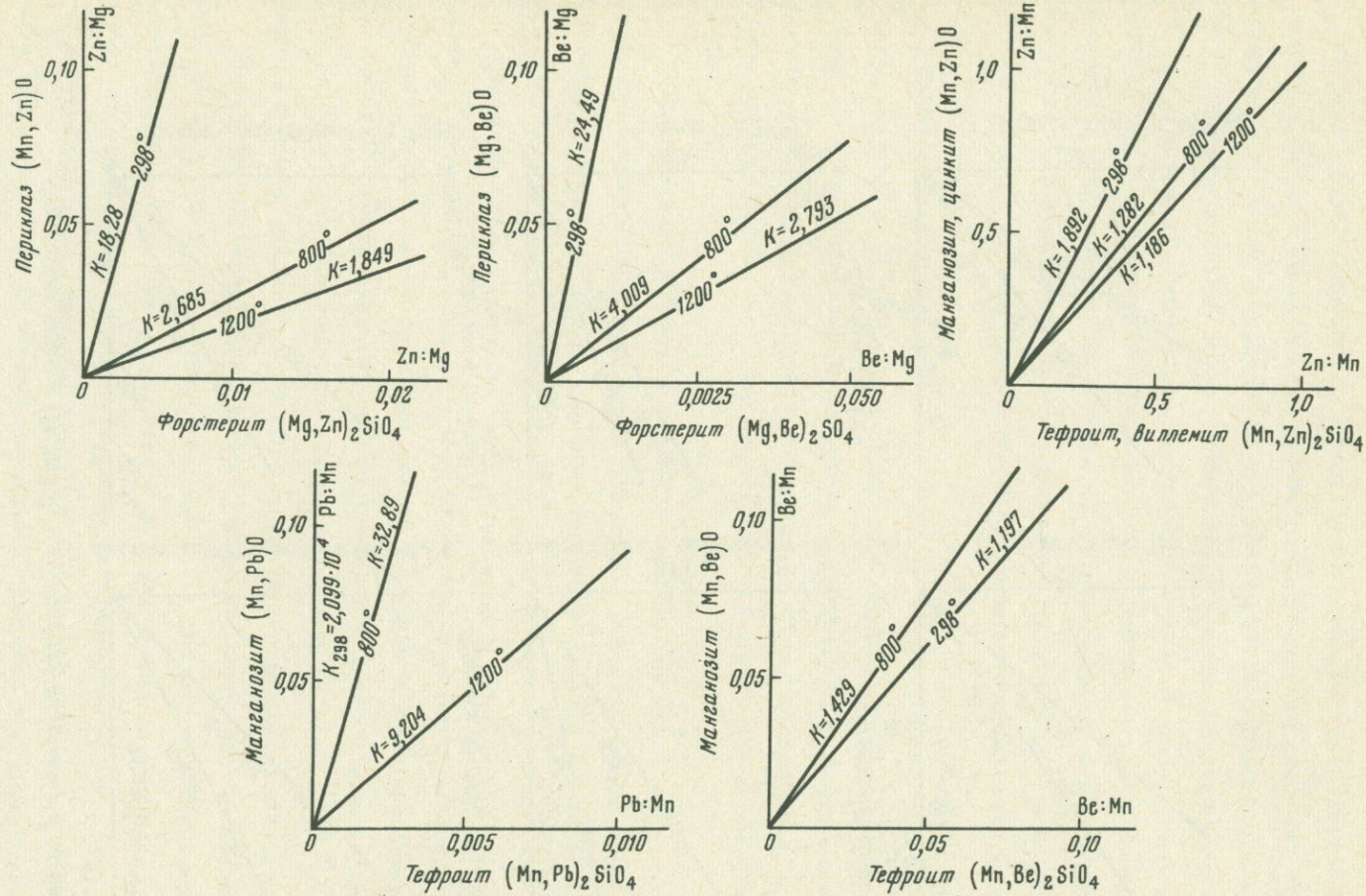
Эти соотношения и температурные зависимости наглядно прослеживаются при сопоставлении диаграмм распределения металлов между простыми и сложными окислами (см. фиг. 57 и 58). На диаграммах представлены также равновесия простых и сложных окислов в отношении распределения некоторых других металлов. Интерес представляет распределение цинка между магнетитом – франклинитом, с одной стороны, и вюститом – цинкитом – с другой. При низкой температуре порядка 500°К цинк и железо распределяются между фазами примерно одинаково, но в высокотемпературных условиях равновесие смещается в сторону ассоциации цинкита с магнетитом.

ОКИСЛЫ – СИЛИКАТЫ

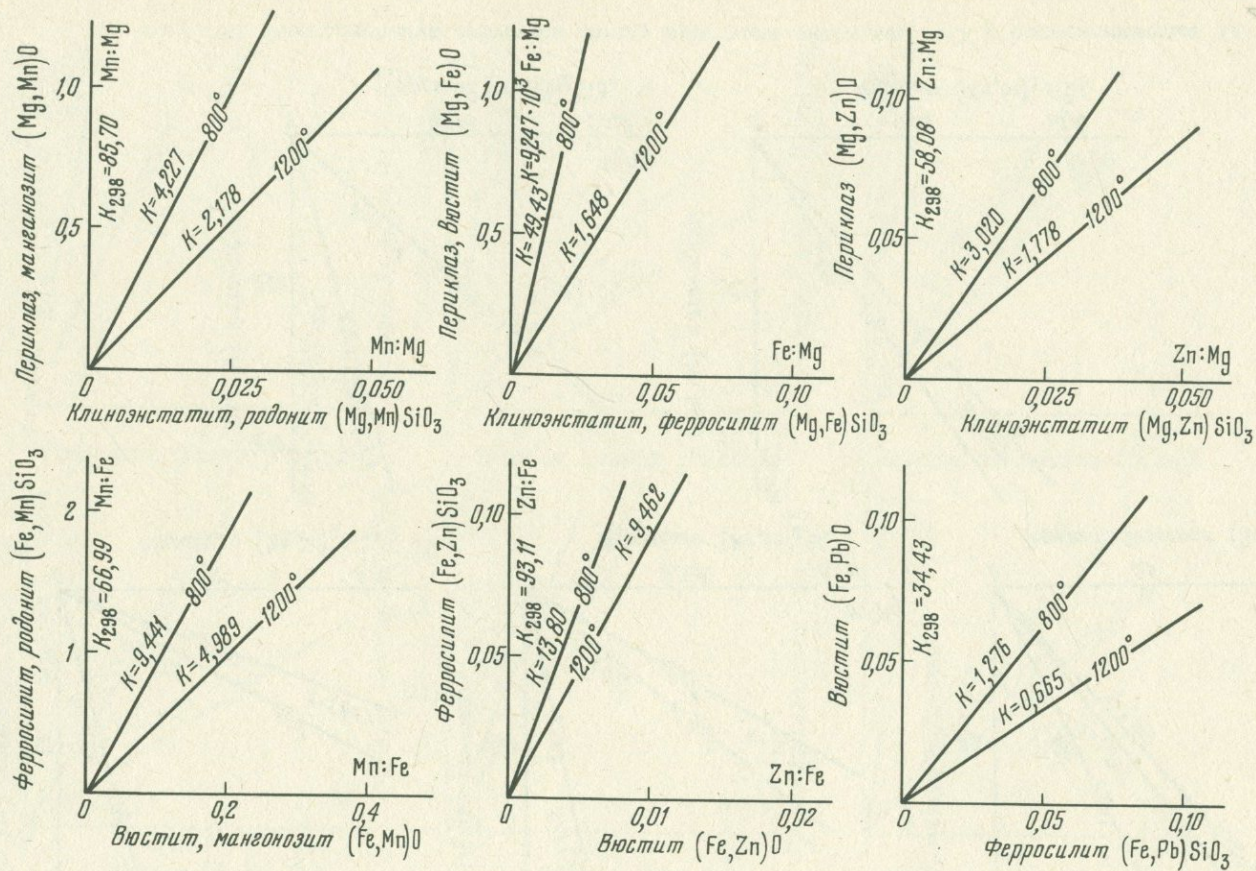
Равновесия простых окислов и силикатов приведены на диаграммах (фиг. 59 – 61) и в табл. 22. Хотя ассоциации этих минералов в природе распространены очень ограниченно, температурные зависимости распределения металлов между ними представляют большой интерес, отображая общие закономерности взаимоотношений окислов и силикатов. Распреде-



Фиг. 59. Изотермы распределения металлов между ортосиликатами M_2SiO_4 и окислами MO



Фиг. 60. Распределение металлов между простыми окислами MO и ортосиликатами M_2SiO_4



Фиг. 61. Распределение металлов между метасиликатами $MSiO_3$ и простыми окислами MO

ление железа и магния между этими фазами характеризуется равновесиями периклаза - вюстита с форстеритом - фаялитом (см. фиг. 59) и энстатитом - ферросилитом (см. фиг. 61). Оба они резко смещены в сторону ассоциации железистого окисла и магнезиального силиката; повышение температуры способствует небольшому изменению равновесного отношения $Fe : Mg$ (повышению его в силикате и понижению - в окисле). Поэтому периклаз может возникать в равновесиях только с очень бедными железом силикатами, и железистость его должна быть значительно выше железистости силикатов. В природе обычна ассоциация периклаза с форстеритом, но данные по соотношению их железистости отсутствуют. Искусственно получен полный изоморфный ряд периклаз - вюстит. В редких анализах природного периклаза устанавливается содержание FeO до 8,56%.

Более ограничена смесимость MgO с MnO (до 18,5 вес.% MnO ; Третьяков, 1967). В природных периклазах обычно содержание окиси марганца до 9%. В равновесии периклаза - манганозита и форстерита - тефроита (см. фиг. 59) марганец концентрируется в окисной фазе, и одинаковое распределение $Mn : Mg$ не достигается даже при высокой температуре.

Распределение железа и марганца между окисной и силикатной фазами иллюстрируется равновесием фаялита - тефроита с вюститом - манганозитом (см. фиг. 59). У марганца выявляется более высокое, чем у железа, химическое сродство к силикату по сравнению с окислом.

Характерно распределение между окислом и силикатом марганца и магния (равновесие периклаз - манганозита с форстерит - тефроитом): высокое относительное сродство окисла к марганцу заметно снижается с повышением температуры, что приводит к обогащению оливина тефроитовым компонентом. Но тефроит с бедным марганцем периклазом остается неустойчивым в пределах всей области рассматриваемых температур.

В природных периклазах нередко устанавливается значительная примесь цинка (2,52% Zn ; Минералы, 1965). По расчету цинк обнаруживает очень высокое химическое сродство к окисной форме относительно силикатов, что иллюстрируется диаграммами распределения $Zn : Mg$ между периклазом и форстеритом (см. фиг. 60) и периклазом и клиноэнстатитом (см. фиг. 61). Особенно высоко это сродство при низкой температуре, но с повышением температуры оно снижается, и происходит небольшое относительное повышение содержания цинка в силикатах.

Термодинамический расчет констант равновесия реакций обмена сложных окислов - сложных окислов и силикатов приведены в табл. 23. Соответствующие диаграммы идеального распределения металлов приведены

Т а б л и ц а 23

Свободные энергии и константы равновесия реакций обмена металлами между сложными окислами и сложными окислами и силикатами при температурах 298, 800 и 1200°K

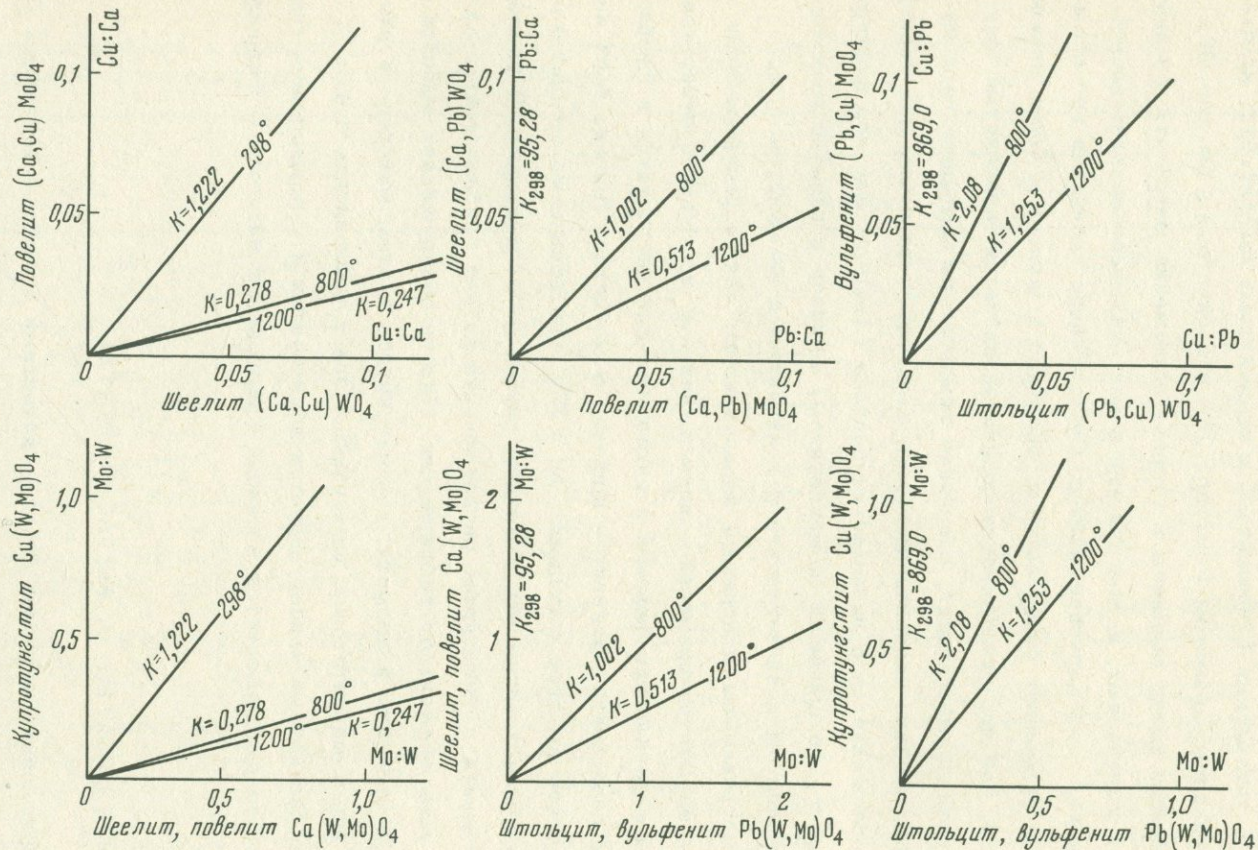
Реакция	298°K			800°K			1200°K		
	ΔZ_T , ккал	lg K	K	ΔZ_T , ккал	lg K	K	ΔZ_T , ккал	lg K	K
$\text{CaMoO}_4 + \text{CuWO}_4 = \text{CaWO}_4 + \text{CuMoO}_4$	-0,119	0,087	1,222	2,040	-0,557	0,278	3,330	-0,607	0,247
$\text{PbMoO}_4 + \text{CaWO}_4 = \text{PbWO}_4 + \text{CaMoO}_4$	-2,700	1,979	95,28	-0,004	0,001	1,002	1,607	-0,290	0,513
$\text{PbMoO}_4 + \text{CuWO}_4 = \text{PbWO}_4 + \text{CuMoO}_4$	-4,010	2,939	869,0	-1,164	0,318	2,080	-0,537	0,098	1,253
$\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTiO}_3 = \text{FeTiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	-2,681	1,965	92,26	3,656	-0,999	0,100	4,354	-0,793	0,161
$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{FeTiO}_3 = \text{MgTiO}_3 + \text{FeFe}_2\text{O}_4$	-3,372	2,472	296,5	-2,295	0,627	4,236	-3,919	0,714	5,176
$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{CaTiO}_3 = \text{MgTiO}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$	-0,911	0,668	4,656	-1,416	0,387	2,438	0,904	-0,165	0,700
$\text{FeFe}_2\text{O}_4 + \text{CoTiO}_3 = \text{FeTiO}_3 + \text{CoFe}_2\text{O}_4$	-2,701	1,980	95,50	-1,531	0,418	2,618	-0,832	0,152	1,419
$\text{CaSiO}_3 + \text{MgTiO}_3 = \text{CaTiO}_3 + \text{MgSiO}_3$	-0,818	0,629	4,256	-1,446	0,395	2,483	-1,808	0,329	2,133
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgTiO}_3 = 2\text{FeTiO}_3 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	-13,812	5,063	$1,156 \cdot 10^5$	-14,542	1,986	96,83	-14,746	1,343	22,03
$\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{MgFe}_2\text{O}_4 = \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeFe}_2\text{O}_4$	-5,053	1,853	71,29	-6,149	0,840	6,918	-8,273	0,754	5,675
$\text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{MgFe}_2\text{O}_4 = \text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	-4,949	3,628	$4,246 \cdot 10^3$	-4,728	1,292	19,59	-4,596	0,84	6,913
$0,5\text{NiAl}_2\text{O}_4 + 0,5\text{MgFe}_2\text{O}_4 = 0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 0,5\text{MgAl}_2\text{O}_4$	-2,475	1,814	65,16	-2,364	0,646	4,426	-2,298	0,42	2,630
$\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 = \text{FeFe}_2\text{O}_4 + \text{NiAl}_2\text{O}_4$	-0,118	0,087	1,222	-0,484	0,132	1,355	-0,703	0,128	1,343
$0,5\text{FeAl}_2\text{O}_4 + 0,5\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 0,5\text{FeFe}_2\text{O}_4 + 0,5\text{NiAl}_2\text{O}_4$	-0,059	0,044	1,107	-0,242	0,066	1,164	-0,352	0,064	1,154
$\text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{FeCr}_2\text{O}_4 = \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{FeAl}_2\text{O}_4$	-7,000	2,566	368,1	-6,900	0,943	87,70	-6,840	0,623	4,198
$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{MgFe}_2\text{O}_4 = \text{FeFe}_2\text{O}_4 + \text{MgCr}_2\text{O}_4$	-1,837	1,347	22,23	-0,742	0,203	-1,596	1,594	0,290	1,950
$\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{NiFe}_2\text{O}_4 = \text{FeFe}_2\text{O}_4 + \text{NiCr}_2\text{O}_4$	-7,658	2,807	641,2	-7,924	1,083	12,11	-8,083	0,736	5,445
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{FeSiO}_3 = \text{MgSiO}_3 + \text{FeAl}_2\text{O}_4$	-5,676	4,161	$1,449 \cdot 10^4$	-4,828	1,319	20,84	-4,172	0,760	5,754
$\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{CaSiO}_3 = \text{MgSiO}_3 + \text{CaFe}_2\text{O}_4$	-1,769	1,297	19,82	-2,862	0,783	6,067	-0,904	0,165	1,462
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{FeSiO}_3 = \text{ZnSiO}_3 + \text{FeFe}_2\text{O}_4$	-2,057	1,508	32,21	-2,318	0,633	4,295	-2,474	0,452	2,825
$2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeAl}_2\text{O}_4$	-8,450	3,097	$1,25 \cdot 10^3$	-6,830	0,933	8,570	-6,038	0,550	3,548
$2\text{MgFe}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4 = \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeFe}_2\text{O}_4$	18,556	6,302	$2,00 \cdot 10^6$	19,128	2,613	410,2	22,584	2,057	114,0

на фиг. 62-66. Наиболее интересны в практическом отношении равновесия сложных окислов и силикатов с магнетитом. Очень высоким относительным химическим сродством магнетита к закисному железу и низким - к магнезию обусловлено Mg - Fe-распределение в равновесиях этого минерала с титанатами (герценитом и ильменитом; см. фиг. 63), алюминиевой шпинелью, хромитом (см. табл. 23) и силикатами (см. фиг. 66). Эти равновесия резко смещены в сторону ассоциации магнетита с магнезиальными минералами, и температура в них оказывает незначительное влияние на Mg - Fe-распределение. Относительно силикатов все сложные окислы проявляют более высокое сродство к железу и более низкое - к магнезию, так что устойчивой ассоциацией является железистый окисел + магнезиальный силикат, а влияние температуры выражается в некотором обогащении силиката железом, а окисла - магнезией. Эта зависимость прослеживается в равновесиях оливина (твердый раствор форстерит - фаялит) со шпинелью и магнетитом, шпинели с клиноэнстатитом и др., форстерита и клиноэнстатита с гейкилитом и ильменитом и др.

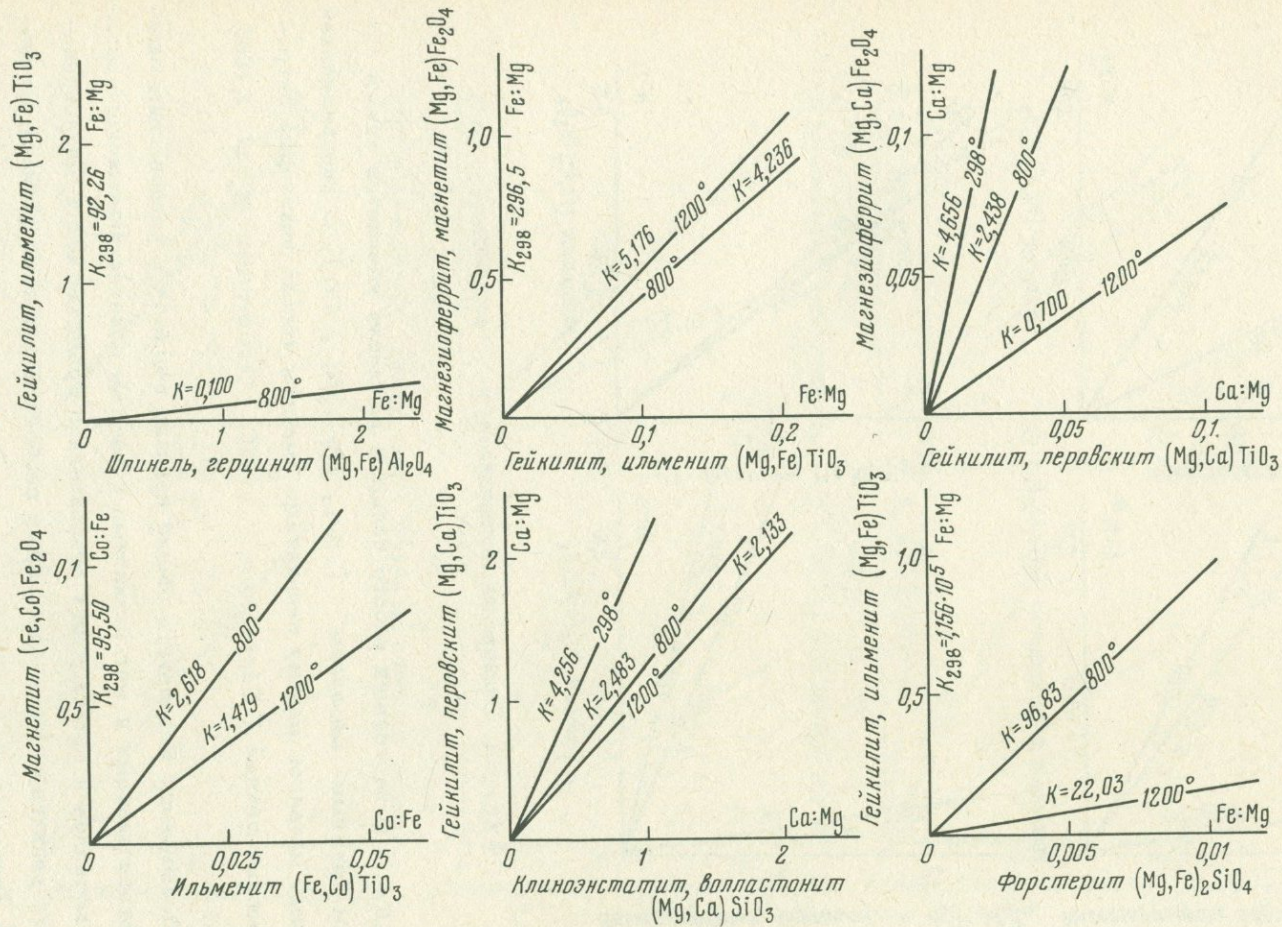
Рассматриваемые диаграммы характеризуют также распределение некоторых элементов-примесей - никеля, цинка и др. Никель относительно магнезия в равновесии феррита и алюмината концентрируется в феррите, так что в равновесии магнетит - шпинель в магнетите должно быть значительно более высокое отношение Ni : Mg по сравнению со шпинелью (температурная зависимость в данном случае незначительна). В равновесии магнетита с герценитом распределение никеля приблизительно одинаково и мало зависит от температуры. Никель обнаруживает высокое химическое сродство к хромиту, концентрируясь в этом минерале в равновесиях его с магнетитом и шпинелью. Цинк в равновесиях сложных окислов с силикатами концентрируется в силикатах и с повышением температуры перераспределяется в окисел (равновесие магнетит - ферросилилит).

ОРТОСИЛИКАТЫ - МЕТАСИЛИКАТЫ

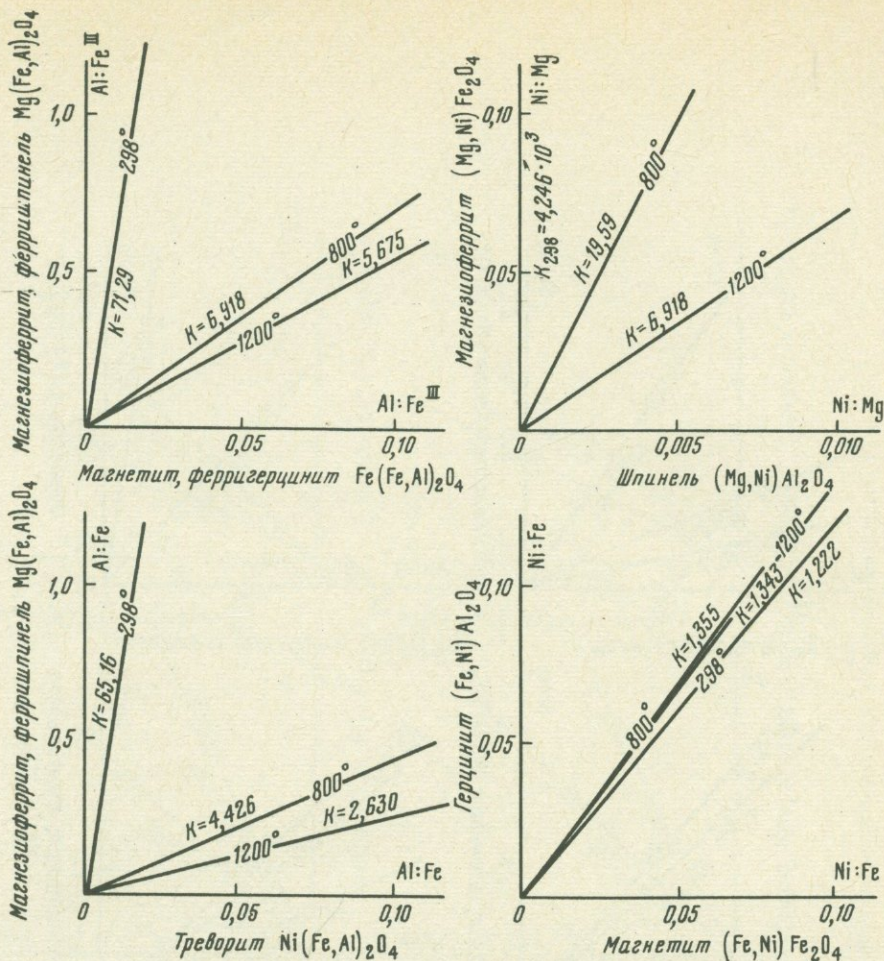
Распределение металлов между силикатами в связи с изучением температурного режима минералообразования давно привлекает внимание исследователей. По этому вопросу существует обширная литература (Ramberg, Devore, 1951; Ramberg, 1952; Bartholome, 1962; Kretz, 1963; Перчук, 1965, 1967, 1968₁; Перчук, Павленко, 1967; Макарушев, 1965, 1967; Saxena, 1968, 1969; Grover, Orville, 1969 и многие другие). В этих работах рассматривается в основном распределение между силикатами "петрогенных" элементов - K, Na, Ca,



Фиг. 62. Распределение металлов между сложными окислами



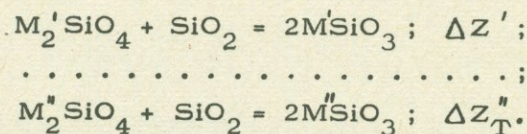
Фиг. 63. Распределение металлов между титанатами, ферритами, метасиликатами и ортосиликатами

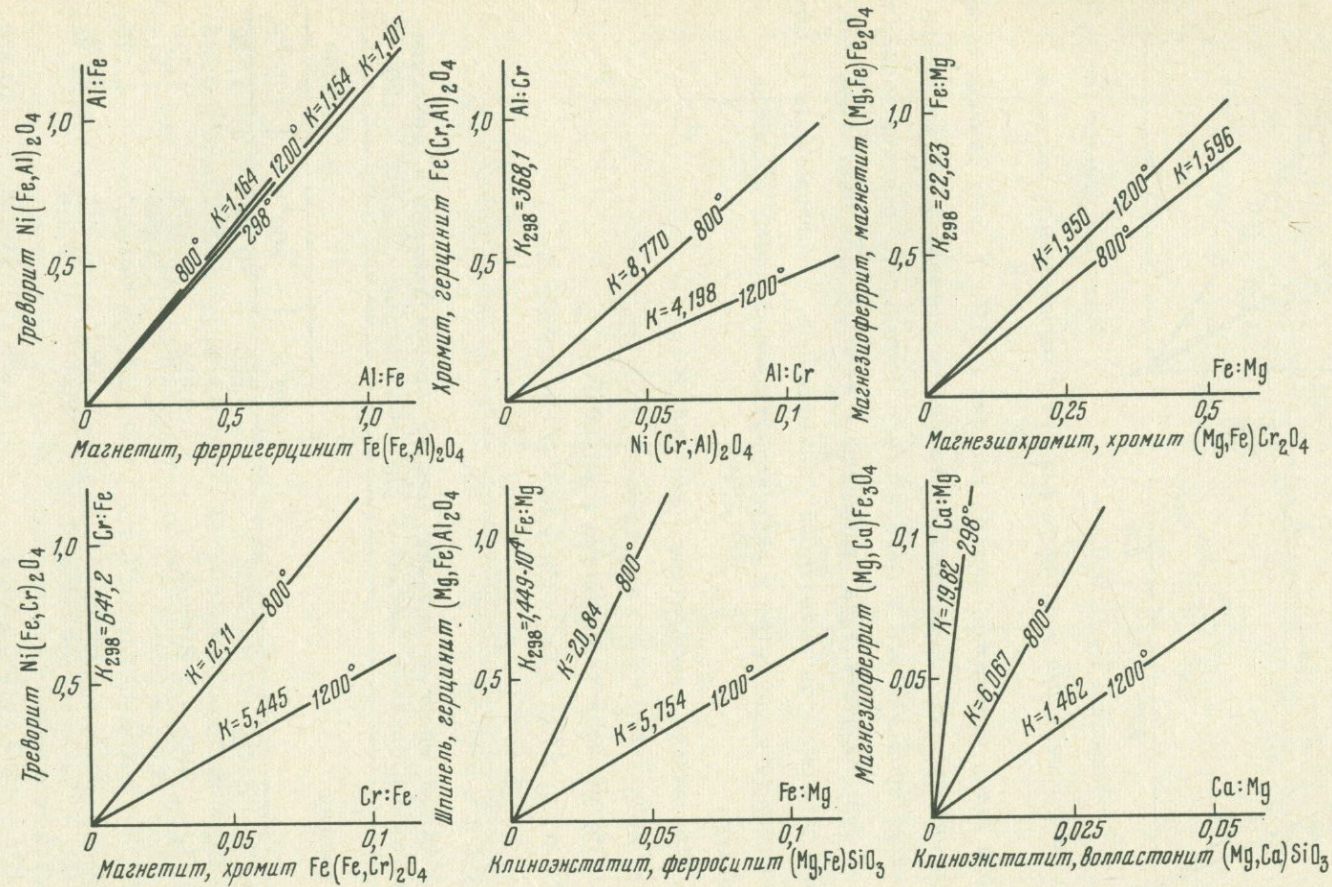


Фиг. 64. Равновесия шпинелидов и ферритов

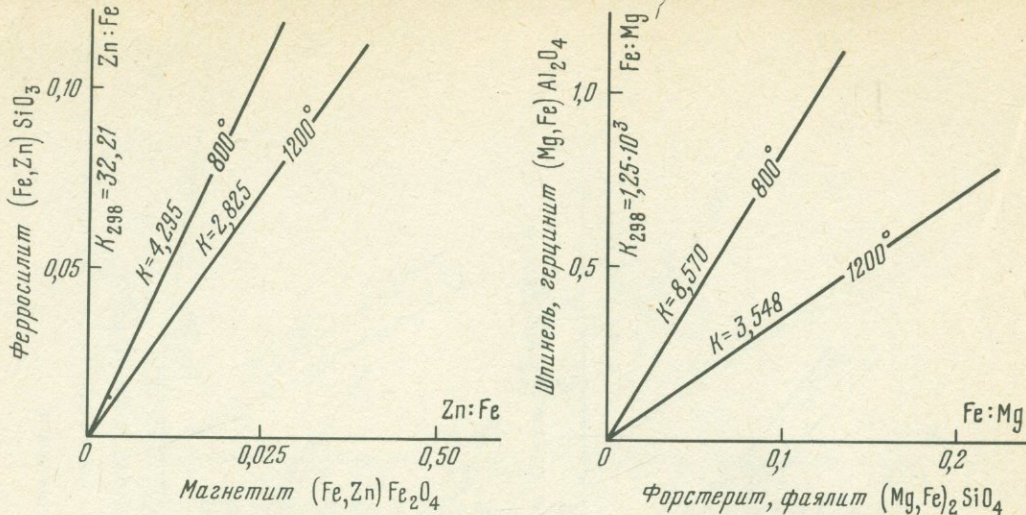
Mg, Fe. В настоящей работе большое внимание уделяется также тяжелым "рудным" металлам (Zn, Pb, Ni, Co). О распределении тяжелых металлов между силикатами имеются только некоторые петрохимические данные (Fleischer, 1968; Greenland et al, 1968 и др.).

Попытаемся выработать общий принцип подхода к равновесиям между ортосиликатами и метасиликатами и введем понятие химического сродства металлов к ортосиликату относительно сродства его к метасиликату. Эту величину можно определить свободной энергией реакций превращения ортосиликата в метасиликат при избытке кварца:





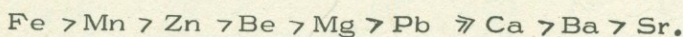
Фиг. 65, Распределение металлов между хромитами, шпинелидами, силикатами



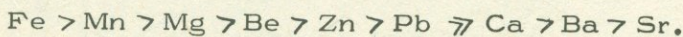
Фиг.66. Равновесия форстерита-фаялита с магнетитом и шпинелью

Чем выше свободная энергия реакции (ΔZ_T), тем сильнее проявлено химическое сродство соответствующего металла к ортосиликату относительно сродства его к метасиликату. Результаты расчета свободных энергий реакций этого типа приведены в табл.24 и на диаграмме фиг.67 По ним определяется следующий ряд металлов, расположенных по убыванию химического сродства к ортосиликату относительно сродства к метасиликату:

1. При низкой температуре (298–800°K):



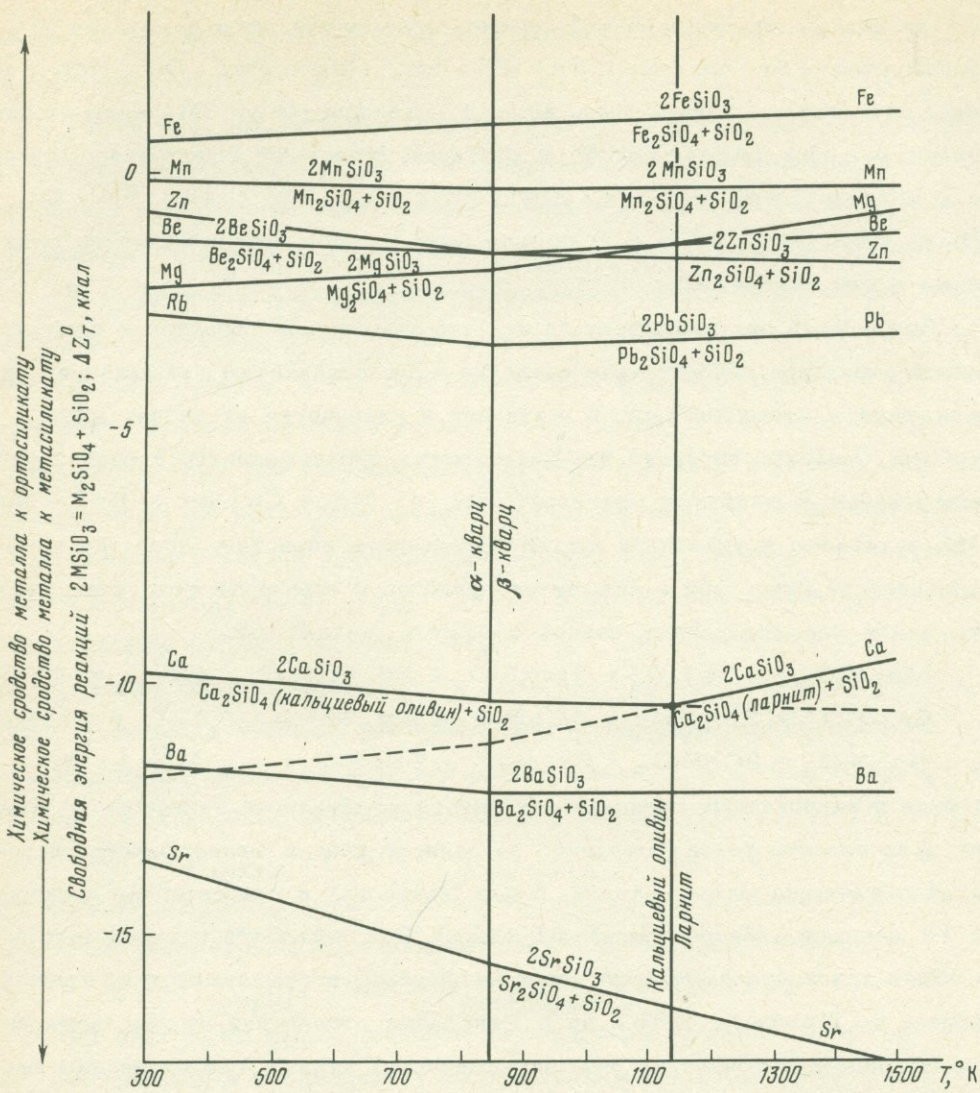
2. При высокой температуре ($\gg 1000^\circ\text{K}$):



Т а б л и ц а 24

Свободные энергии реакций между ортосиликатами и метасиликатами различных металлов при температурах 298, 800 и 1200°K

Реакция	ΔZ_T^0 , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{FeSiO}_3$	-0,698	-0,959	-1,132
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{MnSiO}_3$	0,106	0,257	0,243
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{ZnSiO}_3$	0,753	1,516	1,724
$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{BeSiO}_3$	1,274	1,526	1,315
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{MgSiO}_3$	2,204	1,867	1,175
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{PbSiO}_3$	2,734	3,296	3,232
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{CaSiO}_3$ (кальциевый оливин)	9,811	10,316	-
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{CaSiO}_3$ (ларнит)	11,858	11,245	10,339
$\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{BaSiO}_3$	11,625	12,125	12,136
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{SrSiO}_3$	13,501	15,392	16,635
$\text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{Na}_2\text{SiO}_3$	35,331	34,036	33,004
$\text{K}_4\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2 \text{K}_2\text{SiO}_3$	39,443	42,716	45,324

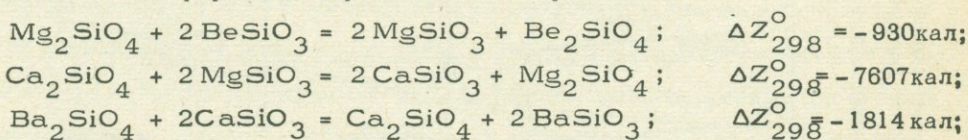


Фиг.67. Химическое сродство металлов к ортосиликатам и метасиликатам ($T = 300 - 1500$ K)

В начале ряда располагаются металлы (Fe , Mn , Zn , Be), ортосиликаты которых встречаются в горных породах и рудах с кварцем (фаялит, тефроит, виллемит, фенакит), тогда как ортосиликаты последующих металлов с кварцем не встречаются (форстерит, ларнит и др.). Метасиликат любого из этих металлов устойчив с ортосиликатами всех предыдущих по положению в ряду металлов (волластонит + фенакит, волластонит + фаялит и т.д.), а его ортосиликат - с метасиликатами последующих металлов (ларнит + Ba_2SiO_4 , ларнит + Sr_2SiO_4 и др.).

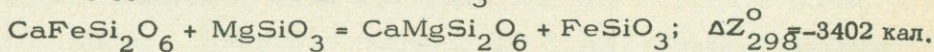
При идеальном распределении отношение содержаний любого металла к предыдущему (Sr : Ca; Ca : Pb; Pb : Mg; Mg : Be; Be' : Mn ; Mg : Fe и т.д.) должно быть выше в метасиликате по сравнению с равновесным с ним ортосиликатом, и, наоборот, отношение содержаний металла к металлу (Fe : Zn; Fe : Mg; Zn : Mg ; Mg : Pb; Pb : Ca; Pb : Ba; Ca : Sr и т.д) должно быть выше в ортосиликате по сравнению с метасиликатом.

Полученный ряд указывает на то, что химическое сродство к ортосиликатной структуре относительно сродства к метасиликатам повышается с уменьшением атомного радиуса металлов и увеличения их кислотных свойств. Особенно наглядно эта зависимость прослеживается в ряду щелочноземельных и щелочных металлов: Be - Mg - Ca (Ba и Sr) - Na - K, в котором в указанной последовательности нарастает сродство к метасиликатной структуре и снижается сродство к структуре ортосиликатной, что можно иллюстрировать серией обменных реакций типа:



В этих и аналогичных реакциях устойчивой комбинацией является сочетание ортосиликата более "мелкого" по радиусу иона и менее щелочного металла с метасиликатом металла, более "крупного" и относительно щелочного (с меньшей электроотрицательностью). Это находится в соответствии с общей кристаллохимической закономерностью, обсуждавшейся во многих работах (Ramberg, 1952 и др.). Некоторые отклонения от нее, возможно, связаны с неточностью термодинамических данных (по силикатам бария, стронция и др.).

Закономерные различия в рассматриваемом отношении выявляются также при сопоставлении метасиликатов различной структуры и состава - ортопироксенов и кальциевых клинопироксенов. Ортопироксены проявляют более высокое химическое сродство к металлам с небольшими ионными радиусами и более кислотными свойствами, тогда как относительно щелочные и крупные катионы обнаруживают тенденцию к концентрации в кальциевых клинопироксенах. Эта тенденция может иллюстрироваться распределением железа и магния между клинопироксеном (твердый раствор диопсид - геденбергит) $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ и ортопироксеном (твердый раствор энстатит - ферросилит) $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$.



Отрицательная свободная энергия реакции свидетельствует о смещенности ее вправо, т.е. о большем химическом сродстве ортопироксена к железу, а клинопироксена - к магнию. Соответственно в пироксеновых ассоциаци-

ациях в горных породах ортопироксен более железист по сравнению с клинопироксеном.

Таким образом, намечается ряд: оливины - ортопироксены - кальциевые клинопироксены, в котором последовательно увеличивается химическое сродство минералов к относительно крупным и более щелочным катионам и понижается сродство к мелким катионам с более кислотными свойствами.

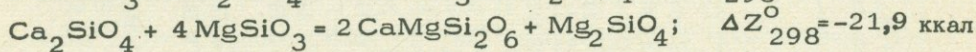
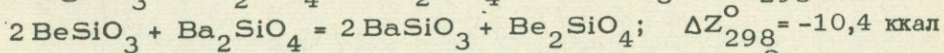
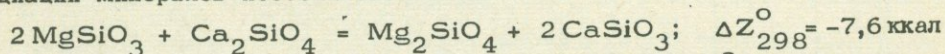
Установленные закономерности позволяют судить об идеальном распределении металлов между ортосиликатами (оливинами) и метасиликатами (пироксенами) и между ортопироксенами и клинопироксенами при отсутствии термодинамических данных, достаточных для расчета распределения. Рассмотрим для примера распределение кобальта и никеля. Оно должно определяться различием кислотно-щелочных свойств элементов. Кислотные свойства у никеля проявляются сильнее, чем у кобальта (электроотрицательность $X_{Ni} = 1,75$, $X_{Co} = 1,70$), и в равновесии ортосиликата с метасиликатом никель должен в большей мере концентрироваться в ортосиликате, тогда как кобальтом должен быть обогащен метасиликат. Этот вывод находится в хорошем соответствии с петрографическими данными по распределению кобальта и никеля между оливином и ортопироксеном в изверженных горных породах при высокой температуре (Fleischer, 1968):

$$(Ni/Co)_{\text{оливин}} : (Ni/Co)_{\text{ортопироксен}} = 1,18 - 2,03.$$

В цитируемой работе показано, что оливин обогащен никелем также относительно клинопироксена, находящегося с ним в парагенезисе:

$$(Ni/Co)_{\text{оливин}} : (Ni/Co)_{\text{клинопироксен}} = 0,85 - 3,90.$$

На диаграмме фиг. 87 металлы разделяются по химическому сродству к ортосиликату и метасиликату на две группы: 1) Fe, Mn, Zn, Be, Mg, Pb и 2) Ca, Ba, Sr. Реакции обмена металлами разных групп характеризуются очень большими величинами свободной энергии, взаимный обмен металлами между ними практически исключается, и имеют место ассоциации минералов постоянного состава:



Интерес представляют реакции обмена металлами в пределах каждой группы. Эти реакции характеризуются сравнительно небольшими величинами свободной энергии и существенной их температурной зависимостью. Свободная энергия обменных реакций вычисляется путем вычитания величин, приведенных в табл. 25.

Рассчитаем, например, распределение железа и магния между оливином $(Mg, Fe)_2SiO_4$ и пироксеном $(Mg, Fe)SiO_3$:

Т а б л и ц а 25

Свободные энергии и константы равновесия реакций обмена металлами между ортосиликатами и метасиликатами при температурах 298, 800 и 1200°K

Реакция	298° K			800° K		1200° K			
	$\Delta Z_T,$ ккал	lg K	K	$\Delta Z_T,$ ккал	lg K	$K_{\text{ккал}}$	$\Delta Z_T,$	lg K	K
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeSiO}_3 = 2\text{MgSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-2,902	1,064	11,59	-2,826	0,386	2,432	-2,307	0,210	1,622
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeSiO}_3 = 2\text{FeSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-1,451	0,532	3,404	-2,475	0,338	2,178	-2,856	0,260	1,820
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeSiO}_3 = 2\text{PbSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-3,432	1,258	18,11	-4,255	0,581	3,811	-4,364	0,397	2,495
$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeSiO}_3 = 2\text{BeSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-1,972	0,723	5,284	-2,485	0,339	2,183	-2,447	0,223	1,671
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnSiO}_3 = 2\text{ZnSiO}_3 + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-0,647	0,238	1,730	-1,259	0,172	1,486	-1,481	0,135	1,365
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnSiO}_3 = 2\text{PbSiO}_3 + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-2,628	0,963	9,183	-3,039	0,415	2,600	-2,989	0,272	1,871
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnSiO}_3 = 2\text{MgSiO}_3 + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-2,098	0,769	5,875	-1,610	0,220	1,660	-0,932	0,085	1,216
$\text{Mn}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeSiO}_3 = 2\text{MnSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-0,704	0,258	1,811	-1,216	0,166	1,466	-1,375	0,125	1,334
$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MnSiO}_3 = 2\text{BeSiO}_3 + \text{Mn}_2\text{SiO}_4$	-1,168	0,428	2,679	-1,269	0,173	1,489	-1,072	0,098	1,253
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{ZnSiO}_3 = 2\text{PbSiO}_3 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$	-1,981	0,727	5,333	-1,780	0,243	1,750	-1,508	0,137	1,371
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{ZnSiO}_3 = 2\text{MgSiO}_3 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$	-1,451	0,532	3,404	-0,351	0,048	1,117	0,549	-0,050	0,891
$\text{Be}_2\text{SiO}_4 + 2\text{ZnSiO}_3 = 2\text{BeSiO}_3 + \text{Zn}_2\text{SiO}_4$	-0,521	0,191	1,552	-0,010	0,001	1,002	0,409	-0,037	0,918
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{MgSiO}_3 = 2\text{PbSiO}_3 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$	-0,530	0,194	1,563	-1,429	0,195	1,567	-2,057	0,187	1,538
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BeSiO}_3 = 2\text{PbSiO}_3 + \text{Be}_2\text{SiO}_4$	-1,460	0,535	3,428	-1,770	0,242	1,716	1,917	0,174	1,497
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CaSiO}_3 = 2\text{SrSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (кальциевый оливин)	-3,690	1,353	22,54	-5,081	0,694	4,943	-	-	-
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CaSiO}_3 = 2\text{SrSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (ларнит)	-1,643	0,603	4,009	-4,152	0,567	3,690	-6,296	0,573	3,741
$\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CaSiO}_3 = 2\text{BaSiO}_3 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (кальциевый оливин)	-1,814	0,665	4,624	-1,809	0,247	1,766	-	-	-
Ca_2SiO_4 (ларнит) + $2\text{BaSiO}_3 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	-0,233	0,086	1,219	0,880	-0,120	0,759	1,797	-0,164	0,686
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BaSiO}_3 = 2\text{SrSiO}_3 + \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	-1,876	0,688	4,875	-3,272	0,447	2,799	-4,496	0,409	2,564
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{BeSiO}_3 = 2\text{MgSiO}_3 + \text{Be}_2\text{SiO}_4$	-0,930	0,341	2,193	-0,341	0,047	1,114	0,140	-0,070	0,971
$\text{Na}_2\text{SiO}_4 + 1/2\text{K}_4\text{SiO}_4 = 1/2\text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{K}_2\text{SiO}_3$	-2,023	0,742	5,521	-4,252	0,581	3,811	-6,028	0,549	3,540

$$\begin{aligned} \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 &= 2\text{MgSiO}_3; \quad \Delta Z_{298}^{\circ} = 2204 \text{ кал}, \quad \Delta Z_{800}^{\circ} = \\ &= 1867 \text{ кал}; \quad \Delta Z_{1200}^{\circ} = 1175 \text{ кал}; \quad \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2\text{FeSiO}_3; \\ \Delta Z_{298}^{\circ} &= -698 \text{ кал}, \quad \Delta Z_{800}^{\circ} = -959 \text{ кал}, \quad \Delta Z_{1200}^{\circ} = -1132 \text{ кал}; \\ \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{FeSiO}_3 &= 2\text{MgSiO}_3 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4; \quad \Delta Z_{298}^{\circ} = 2902 \text{ кал}, \\ K &= (\text{Mg}:\text{Fe})_{\text{Px}} : (\text{Mg}:\text{Fe})_{\text{Ol}} = 11,59; \quad Z_{800}^{\circ} = 2826 \text{ кал}, \quad K = 2,432, \\ \Delta Z_{1200}^{\circ} &= 2307 \text{ кал}, \quad K = 1,662. \end{aligned}$$

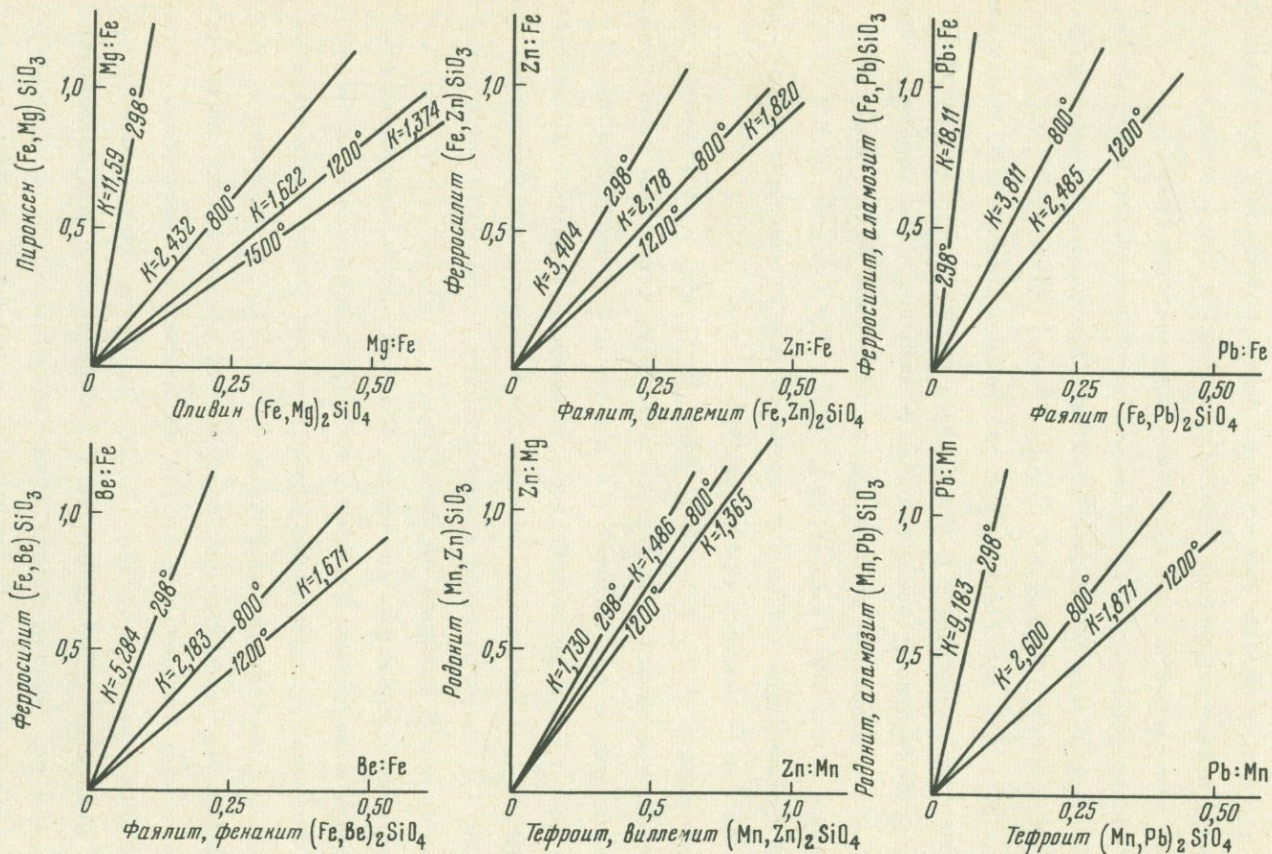
Расчет показывает, что оливин (ортосиликат) при идеальном распределении Fe и Mg между фазами должен быть более железистым по сравнению с равновесным с ним пироксеном (метасиликатом) и что с повышением температуры железистость этих минералов должна сближаться.

Общая сводка обменных реакций между ортопироксенами и клинопироксенами приведена в табл. 25, соответствующие диаграммы распределения сведены на фиг. 68-71. Отношения Mg : Fe, Zn : Fe, Pb : Fe, Be : Fe, Zn : Mn характеризуются диаграммами на фиг. 68. Отношения этих компонентов всегда выше в пироксенах, возрастание температуры приводит к относительному повышению их в оливинах, хотя равное распределение в рассматриваемом температурном интервале не достигается.

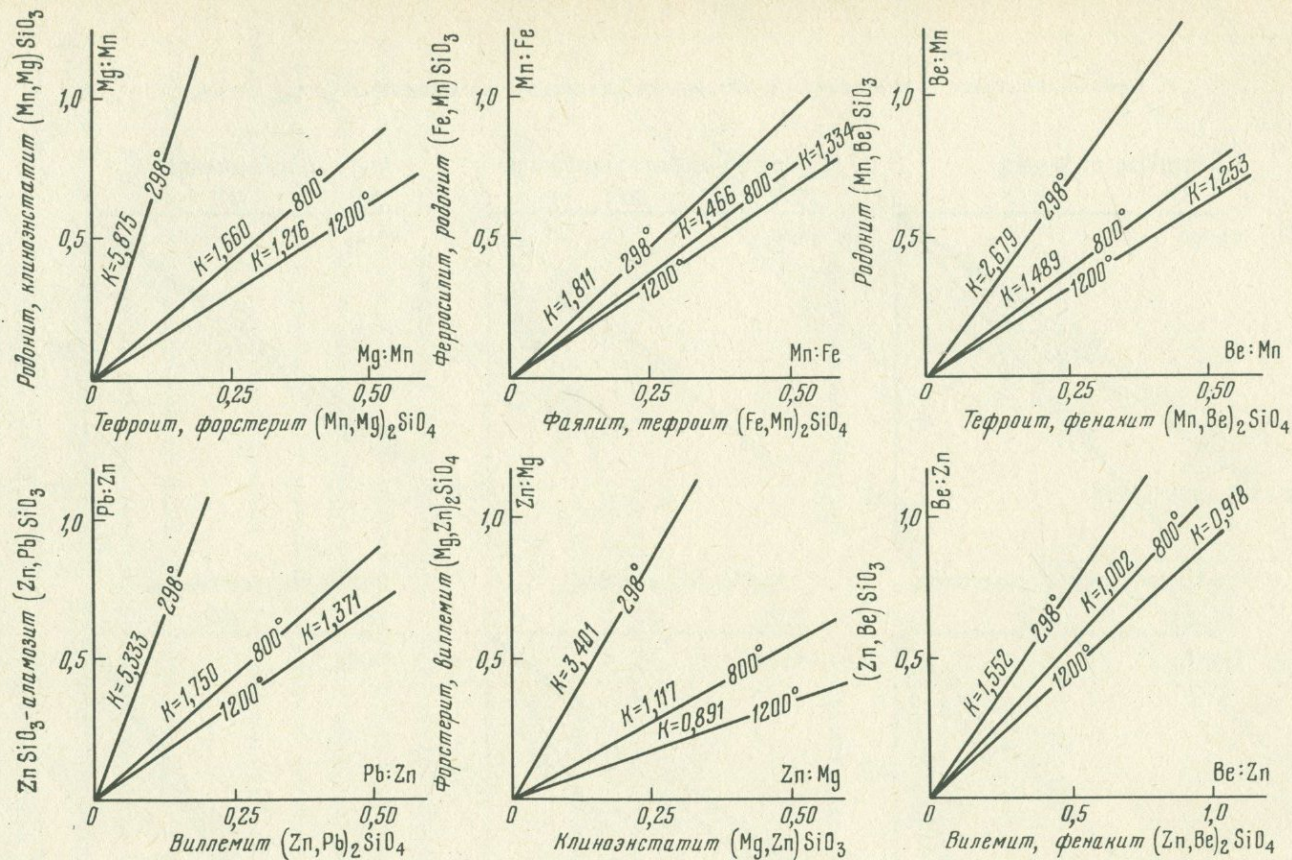
Отношения Zn : Mn (см. фиг. 68), Mn : Fe (см. фиг. 69), Pb : Mg (см. фиг. 70) отличаются небольшой зависимостью от температуры относительной близостью к равному распределению.

В распределении Be : Zn, Zn : Mg, Be : Mg наблюдается изменение знака: при низкой температуре указанные отношения компонентов выше в пироксенах, а при высокой - в оливинах. Это относится также к отношению Ba : Ca в метастабильном равновесии ларнита с волластонитом (см. фиг. 65). В равновесии кальциевого оливина с волластонитом отношение Ba : Ca всегда выше в волластоните (сродство к метасиликату у бария выше, чем у кальция; см. фиг. 67).

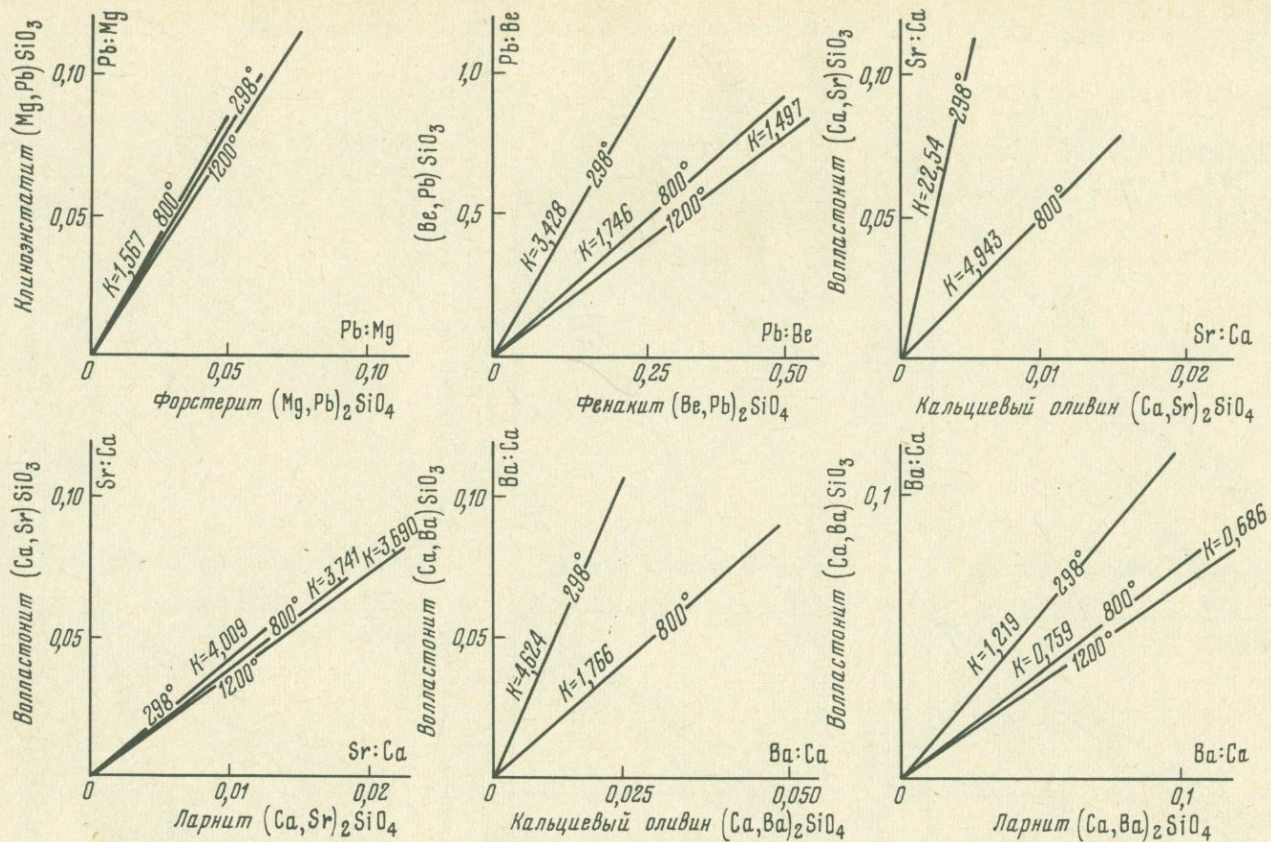
Силикаты, не содержащие алюминия, обладают очень низким химическим сродством к щелочным металлам, которые содержатся в них в виде небольшой примеси. Распределение калия и натрия между ортосиликатом и метасиликатом характеризует диаграмма на фиг. 71. Ею намечается сравнительно небольшая температурная зависимость распределения (некоторое обогащение калием относительно натрия ортосиликата с повышением температуры), но в общем отношение K:Na остается значительно более высоким в метасиликате по сравнению с равновесным с ним ортосиликатом. Этим еще раз подчеркивается общая закономерность распределения металлов между силикатами: более крупные и щелочные катионы проявляют тенденцию к концентрации в метасиликатах (минералах с относительно кислотным радикалом $[\text{SiO}_3]^{2-}$), и более мелкие катионы с более кислотными свойствами концентрируются в ортосиликатах, радикал которых $[\text{SiO}_4]^{2-}$ является менее кислотным.



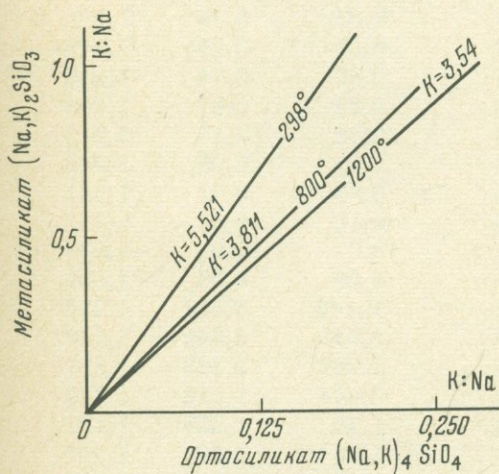
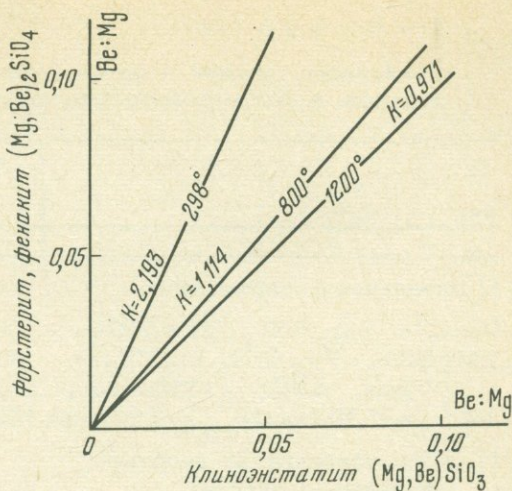
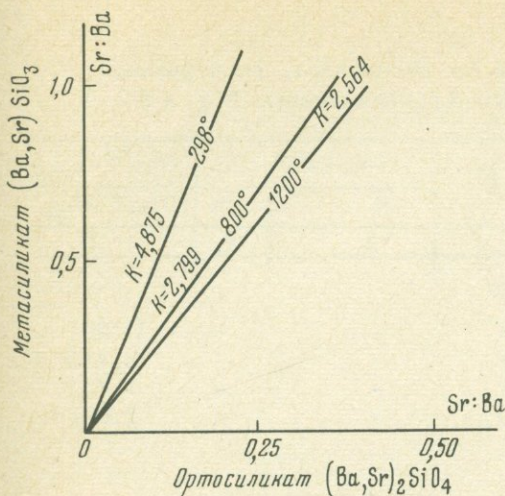
Фиг. 68. Изотермы идеального распределения (298, 800, 1200° К) металлов между ортосиликатами $M_2\text{SiO}_4$ и метасиликатами $M\text{SiO}_3$.



Фиг. 69. Распределение металлов между ортосиликатами M_2SiO_4 и метасиликатами $MSiO_3$.



Фиг. 70. Распределение металлов между ортосиликатами и метасиликатами.



Ф и г 71. Распределение металлов между щелочными и щелочноземельными ортосиликатами M_4SiO_4 , M_2SiO_4 и метасиликатами M_2SiO_3 , $MSiO_3$.

Интересны данные по Mg - Fe-распределению в равновесиях оливинов с ромбическим пироксеном. Распределение между ними магния и железа неоднократно использовалось в качестве показателя температуры формирования изверженных, метаморфических и метасоматических горных пород.

В табл. 26 дается сопоставление данных расчета идеального распределения Mg : Fe с реальным распределением, намечающимся по экспериментальным и петрографическим материалам. В области железистых составов намечается хорошее соответствие данных, однозначно свидетельствующих о том, что снижение температуры приводит к перераспределению компонентов в сторону возрастания отношения Mg : Fe в пироксене, находящемся в равновесии с оливином, причем наблюдается количественное соответствие расчетных данных с экспериментами ряда авторов (Bowen, Shairer, 1935; Green, Ringwood, 1964; Nafziger, Muan, 1967)

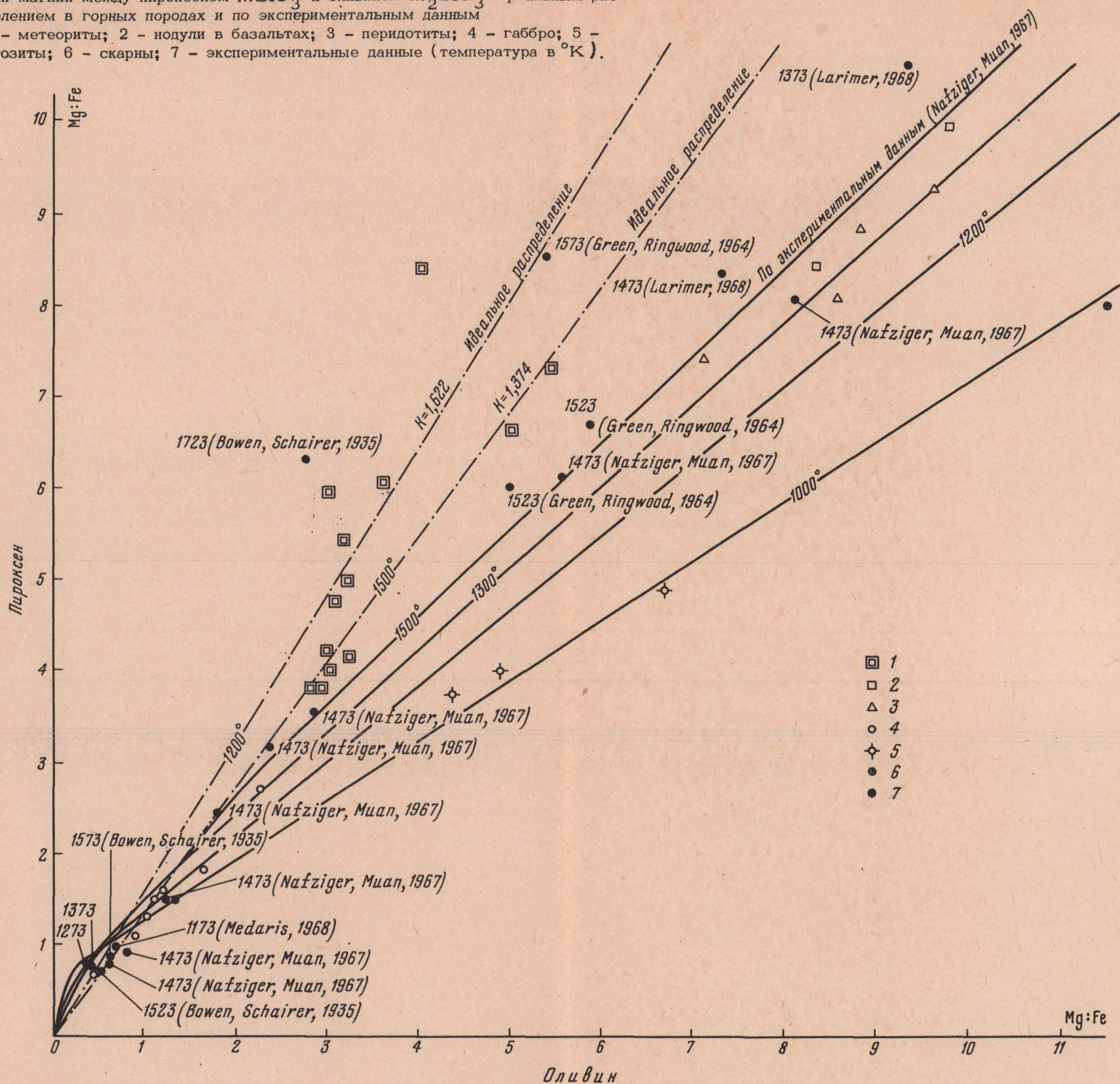
Т а б л и ц а 26

Равновесие оливин - ортопироксен по расчетным, экспериментальным и петрографическим данным (распределение Mg и Fe)

888	T, °K	Mg : Fe		(Mg/Fe) _{Px}
		Ol	Px	(Mg/Fe) _{Ol}
1	2	3	4	5
I. Идеальное распределение				
Реакция: Mg ₂ SiO ₄ + 2FeSiO ₃ =	298	-	-	11,59
2MgSiO ₃ + Fe ₂ SiO ₄ ; ΔZ ₂₉₈ ⁰ =	800	-	-	2,432
= -2902 кал, ΔZ ₈₀₀ ⁰ = -2826 кал, 1200		-	-	1,622
ΔZ ₁₂₀₀ ⁰ = -2307 кал, ΔZ ₁₅₀₀ ⁰ = -1893 кал 1500		-	-	1,374
II. Распределение по экспериментальным данным				
По Боуэну и Шейреру	1273	0,38	0,79	2,079
(Bowen, Shairer, 1935)	1373	0,39	0,76	1,949
	1523	0,50	0,74	1,480
	1573	0,62	0,87	1,403
	1723	2,78	6,17	2,219
По Грину и Рингвуду	1523	5,02	6,25	1,245
(Green, Ringwood, 1964)	1523	5,88	6,71	1,141
	1573	5,18	8,55	1,651
По Навзигеру и Муану	1473	19,0	19,0	1,000
(Nafziger, Muan, 1967)	1473	8,09	8,09	1,000
	1473	6,143	5,667	1,084
	1473	3,545	2,846	1,246
	1473	3,167	2,333	1,357
	1473	2,448	1,778	1,378
	1473	1,50	1,326	1,131
	1473	1,50	1,222	1,227
	1473	1,222	1,041	1,174
	1473	0,923	0,786	1,174
	1473	0,786	0,613	1,282
По Ларимеру	1373	9,34	10,64	1,139
(Larimer, 1968)	1473	7,39	8,36	1,144
	1573	12,70	14,38	1,132
По Медарису (Medaris, 1968)	1173	0,68	1,00	1,471
III. Распределение в горных породах				
Скарн, Памир (Зотов, 1968)	~1000	37,03	30,22	0,816
Скарн, Якутия (Маракушев, 1958)	~1000	11,50	8,09	0,703
Анортозит, Ангола (Симпсон, Отто, 1963)	~1000	6,69	4,88	0,729
	~1000	4,88	4,00	0,819
	~1000	3,76	3,35	0,891
Габброид, комплекс Дулут				
(Snyder, 1959)	~1200	1,63	1,83	1,123
	~1200	1,02	1,31	1,284
	~1200	0,89	1,11	1,247
	~1200	1,21	1,60	1,322
	~1200	1,11	1,50	1,351
Оливиновое габбро, ю.-з. Финляндия (Häkli, 1968)	~1300	2,23	2,70	1,211

Фиг. 72. Диаграмма сопоставления расчетного идеального распределения железа и магния между пироксеном $MSiO_3$ и оливином M_2SiO_3 с реальным распределением в горных породах и по экспериментальным данным

1 - метеориты; 2 - нодулы в базальтах; 3 - перидотиты; 4 - габбро; 5 - анортозиты; 6 - скарны; 7 - экспериментальные данные (температура в $^{\circ}K$).

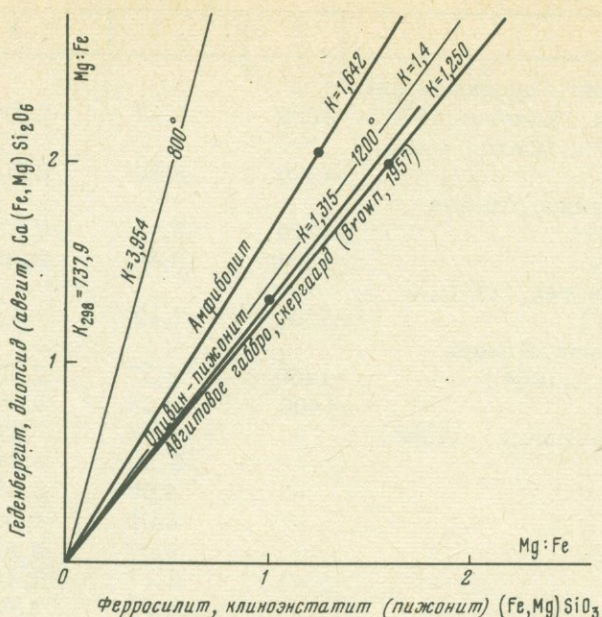


1	2	3	4	5
Оливиновый норит, Городищенский массив, Украина (Кононов, 1966)	~1300	0,42	0,69	1,643
Перидотит, Гавайи (Сахно и др., 1968)	~1300	8,58	8,10	0,944
Перидотит, Хоккайдо, Япония (Onuki, 1965)	~1300	9,62	10,97	0,966
	~1300	8,81	9,30	1,003
Перидотит, Норвегия (O'Hara, Mercy, 1963)	~1300	7,12	7,43	1,044
	~1400	8,37	8,43	1,007
Нодули в базальте, Япония (Ross et al., 1954)	~1400	9,75	9,95	1,021
	-	5,45	7,33	1,34
Метеориты (Schmus, 1969)	-	5,02	6,63	1,32
	-	4,05	8,43	2,08
	-	3,61	6,09	1,69
	-	3,02	5,99	1,98
	-	3,17	5,45	1,72
	-	3,02	4,03	1,33
	-	3,08	4,78	1,55
	-	3,22	4,99	1,55
	-	2,98	4,24	1,42
	-	2,91	3,83	1,32
	-	3,23	4,18	1,29
	-	2,82	3,83	1,36

и петрографическими материалами. Но с повышением общей магнезиальности расхождение экспериментальных и расчетных данных нарастает, и в области магнезиальных составов можно предположить даже температурную зависимость распределения магния и железа, обратную расчетной: обогащение магнием с понижением температуры не пироксена, а оливина, на что уже обращалось внимание в литературе (Маракушев, 1967).

Намечающиеся расхождение расчетных и эмпирических данных наглядно выражено на графике (фиг. 72). Причины такого расхождения не вполне ясны. Возможно это связано с большими величинами избыточных функций смешения и различными их знаками в оливине и пироксене (отсутствием взаимной компенсации), вследствие чего распределение магния и железа становится резко неидеальным и имеет место обратная температурная зависимость. Но возможно, что в магнезиальных породах при эксперименте и в низкотемпературных скарновых процессах не достигалось полностью равновесное распределение железа и магния между минералами. Вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

Результаты расчета распределения магния и железа между кальциевым клинопироксеном и пироксеном, бедным кальцием, приведены в табл. 27 и на диаграмме (фиг. 73), в которых приводятся также некоторые данные по горным породам, заведомо принадлежащим к различным



Ф и г. 73. Mg - Fe-распределение в пироксеновых равновесиях (по расчету и в естественных породах)

температурным ступеням минералообразования (амфиболитам и пижонитовым гипобиссальным габброидам). Намечается неплохое соответствие этих данных, хотя с привлечением более обширных материалов могут быть более значительные отклонения (особенно в области магниезальных составов) вследствие неидеальности Mg - Fe-распределения в относительно низкотемпературных горных породах, что обсуждалось ранее (Маракушев, 1967).

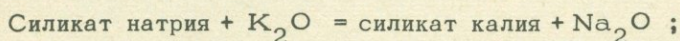
Т а б л и ц а 27

Распределение магния и железа между кальциевым клинопироксеном и пироксеном, бедным кальцием

	T, °K	Mg : Fe		$\frac{(Mg/Fe)^{Ca-Px}}{(Mg/Fe)^{Px}}$
		Ca-Px	Px	
1. Идеальное распределение				
Реакция: $CaFeSi_2O_6 + MgSiO_3 = CaMgSi_2O_6 + FeSiO_3$				
$\Delta Z_{298}^0 = -3918$ кал, $\Delta Z_{800}^0 = -2184$ кал	298	-	-	737,9
$\Delta Z_{1200}^0 = -802$ кал, $lg K_{298} = 2,868$	800	-	-	3,954
$lg K_{800} = 0,597$, $Lg K_{1200} = 0,146$	1200	-	-	1,400
11. Распределение в горных породах				
Амфиболит, Алданский щит (Маракушев, 1967)	~1000	2,039	1,242	1,642
Пижонитовое феррогаббро, Скергаардская интрузия, Гренландия (Brown, 1957)	~1300	1,303	0,991	1,315
Пижонитовое габбро, Скергаардская интрузия, Гренландия (Brown, 1957)	~1400	1,981	1,585	1,250

Алюмосиликаты обладают очень высоким химическим сродством к щелочным металлам, распределение которых между этими минералами представляет большой интерес и обсуждается во многих работах (Barth, 1951; Orville, 1960; Perchuk, Ryabchikov, 1968; Перчук, Павленко, 1967; Перчук, 1968₂).

Поскольку алюминий и кремний сильно различаются по кислотно-щелочным и другим свойствам, соотношение их в составе минералов и структурное положение должны оказывать существенное влияние на химическое сродство их к щелочным металлам, которое характеризуется величинами свободной энергии реакций типа:



$$\Delta Z_T^0 = \int \mu_{\text{K}_2\text{O}} - \int \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$$

Результаты расчета подобных реакций и исходные термодинамические данные приведены в табл. 28 и 29. Полученные соотношения иллюстрируются диаграммой (фиг. 74). Вертикальные линии на этой диаграмме отвечают реакциям без участия K_2O и Na_2O , свободная энергия которых в зависимости от температуры характеризует диаграмма на фиг. 75. Точками на ней обозначены температуры равновесных минеральных превращений при стандартном давлении ($\Delta Z_T^0 = 0$). К ним относятся полиморфные превращения KAlSi_3O_8 (микроклин - санидин), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (высокий альбит - низкий альбит), $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит - дегидратированный анальцит), разложение альбита на жадеит и кварц, жадеита на нефелин и альбит, лейцита на санидин и калисиллит. Соответствующими равновесиями определяются области устойчивости структурных разновидностей и ассоциаций рассматриваемых минералов на диаграмме (см. фиг. 74). Как следует из диаграммы, область устойчивости жадеита не совмещается с полем лейцита, который разлагается на ортоклаз и калиофиллит при более высокой температуре 1100°K ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$), что соответствует также экспериментальным данным (Scarfe et al., 1966). Поэтому равновесие лейцита с жадеитом термодинамически является метастабильным. Эти минералы различаются по структурной позиции алюминия, который в лейците входит в состав кислородных тетраэдров (имеет четверную координацию, как и кремний), а в жадеите находится в шестерной координации. Поэтому натровым аналогом лейцита является не жадеит, а экспериментально полученная фаза, так называемый "обезвоженный анальцит", неустойчивый в обычных условиях. Свободная энергия образования его (Robie, 1966) значительно выше свободной энергии образования жадеита (см. табл. 28). Согласно полученным данным (см. фиг. 74), наибольшим относительным хи-

Таблица 28

Реакция образования силикатов и алюмосиликатов щелочных металлов из элементов в стандартном состоянии

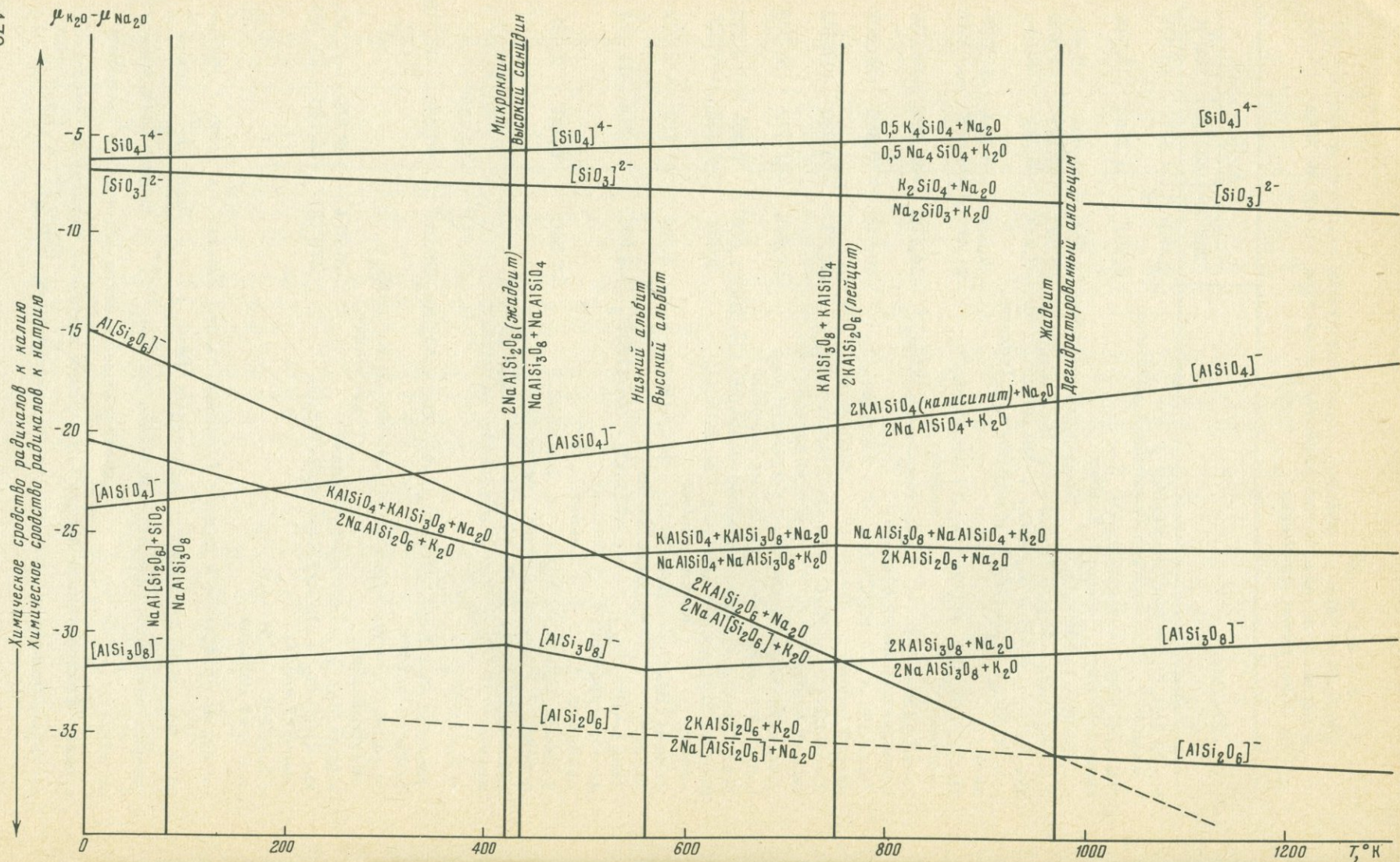
Реакция	$-\Delta Z_T^{\circ}$, ккал			Литературный источник
	298° К	800° К	1200° К	
$1/4 \text{ Na} + 1/4 \text{ Al} + 3/4 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/4 \text{ NaAlSi}_3\text{O}_8$ (высокий альбит)	220,671	198,724	181,266	Robie, Waldbaum, 1968
$1/4 \text{ Na} + 1/4 \text{ Al} + 3/4 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/4 \text{ NaAlSi}_3\text{O}_8$ (низкий альбит)	220,997	198,410	180,380	То же
$2 \text{ K} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ K}_4\text{SiO}_4$	222,774	-	-	Верятин и др., 1965
$1/4 \text{ K} + 1/4 \text{ Al} + 3/4 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/4 \text{ KAlSi}_3\text{O}_8$ (высокий санидин)	223,065	200,923	182,732	S_{298}° - расчетные данные Robie, Waldbaum, 1968
$1/4 \text{ K} + 1/4 \text{ Al} + 3/4 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/4 \text{ KAlSi}_3\text{O}_8$ (микроклин)	223,204	200,506	181,863	То же
$1/3 \text{ Na} + 1/3 \text{ Al} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/3 \text{ NaAlSi}_2\text{O}_6$ (дегидратированный анальцит)	223,698	201,128	183,029	Robie, 1966
$1/3 \text{ Na} + 1/3 \text{ Al} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/3 \text{ NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит)	225,735	201,517	182,168	Robie, Waldbaum, 1968
$1/3 \text{ Na} + 1/3 \text{ Al} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/3 \text{ NaAlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит)	225,830	201,612	182,203	Hlabce, Kleppa, 1968
$1/3 \text{ K} + 1/3 \text{ Al} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/3 \text{ KAlSi}_2\text{O}_6$ (лейцит)	227,214	204,797	186,060	Robie, Waldbaum, 1968
$1/3 \text{ Li} + 1/3 \text{ Al} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/3 \text{ LiAlSi}_2\text{O}_6$ (сподумен)	228,362	-	-	То же
$8/3 \text{ K} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ K}_2\text{SiO}_3$	229,544	-	-	S_{298}° - расчетные данные Верятин и др., 1965
$2 \text{ Na} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Na}_4\text{SiO}_4$	230,115	-	-	То же
$8/3 \text{ Na} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$	233,412	-	-	" "
$1/2 \text{ Na} + 1/2 \text{ Al} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ NaAlSiO}_4$ (нефелин)	234,383	211,044	192,111	Hlabce, Kleppa, 1968
$1/2 \text{ Na} + 1/2 \text{ Al} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ NaAlSiO}_4$ (нефелин)	234,832	211,494	192,561	Robie, Waldbaum, 1968
$1/2 \text{ K} + 1/2 \text{ Al} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ KAlSiO}_4$ (калсисилит)	236,610	212,435	191,705	Расчитано по Scarfe et al., 1966
$1/2 \text{ K} + 1/2 \text{ Al} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ KAlSiO}_4$ (калиофилит)	238,115	-	-	Robie, Waldbaum, 1968
$1/2 \text{ Li} + 1/2 \text{ Al} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ LiAlSiO}_4$ (эвкрипит)	239,065	-	-	То же
$8/3 \text{ Li} + 2/3 \text{ Si} + \text{O}_2 = 2/3 \text{ Li}_2\text{SiO}_3$	242,617	-	-	S_{298}° - расчетные данные Верятин и др., 1965
$2 \text{ Li} + 1/2 \text{ Si} + \text{O}_2 = 1/2 \text{ Li}_4\text{SiO}_4$	261,425	-	-	То же

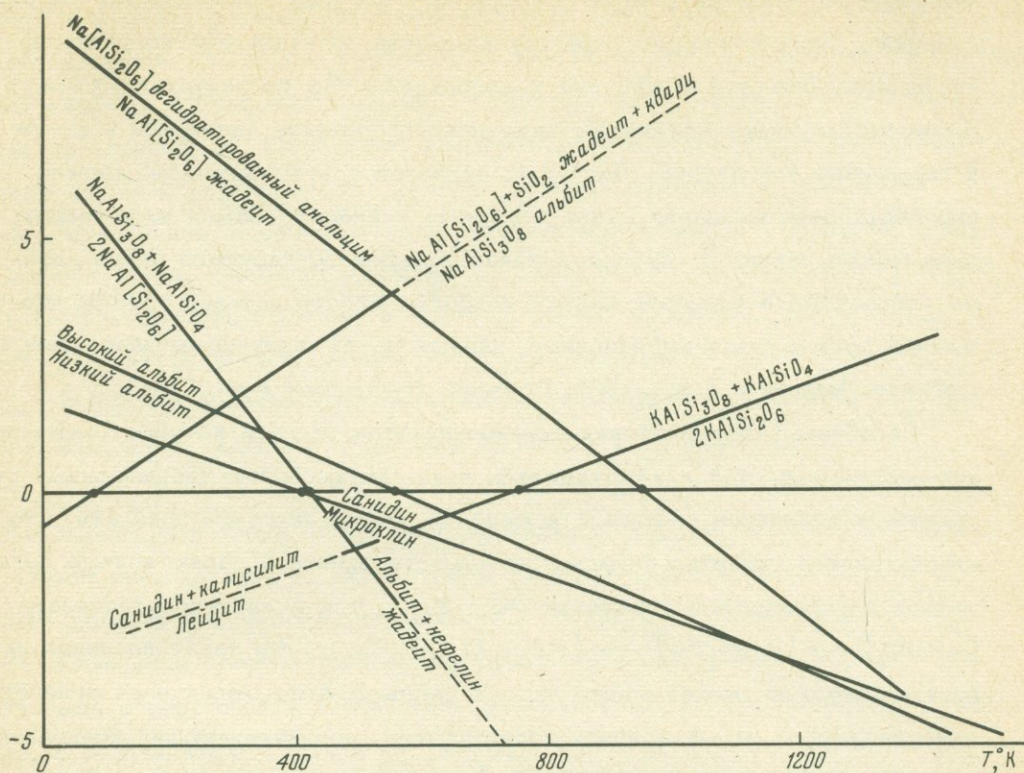
Т а б л и ц а 29

Свободные энергии реакций, характеризующих химическое сродство к калию и натрию алюмосиликатов, силикатов алюминия и силикатов, не содержащих алюминия

Реакция	ΔZ_T^0 , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
$\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] = \text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ жадеит дегидратированный анальцит	6,390	1,451	-2,479
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ низкий альбит высокий альбит	1,301	-1,254	-3,546
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (микроклин) = (Санидин)	0,554	-1,689	-3,477
$0,5\text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 0,5\text{K}_4\text{SiO}_4$	-5,880	-5,173	-4,608
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$	-7,384	-8,032	-8,548
$2\text{NaAlSiO}_4 + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{KAlSiO}_4$ (калиси- лит)	-22,097	-19,100	-17,020
$2\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ жадеит лейцит	-21,487	-32,648	-41,320
$2\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ дегидратированный анальцит	-34,279	-35,550	-36,830
$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ низкий альбит микроклин	-30,845	-30,302	-30,508
$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ низкий альбит высокий санидин	-29,737	-33,680	-37,462
$2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ высокий альбит высокий санидин	-32,339	-31,172	-30,370
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (низкий альбит) = $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] + \text{SiO}_2$	1,850	5,901	8,737
$2\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSiO}_4$ жадеит низкий альбит	2,230	-6,058	-12,526
$2\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSiO}_4$ жадеит высокий альбит	3,531	-7,312	-16,072
$2\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSiO}_4$ дегидратированный высокий анальцит альбит	-9,249	-10,214	-11,114
$2\text{KAlSi}_2\text{O}_6 = \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSiO}_4$ лейцит высокий санидин калисилит	-2,200	0,201	2,021
$2\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{KAlSi}_3\text{O}_8 +$ жадеит микроклин калисилит	-24,241	-30,758	-
$+ \text{KAlSiO}_4$			
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSiO}_4 + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{KAlSiO}_4$ высокий альбит	-25,018	-25,536	-27,716
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSiO}_4 + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + \text{KAlSiO}_4 +$ низкий альбит калисилит			
$+ \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (высокий санидин)	-25,914	-26,390	-27,241
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{NaAlSiO}_4 + \text{K}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} +$ высокий альбит	27,215	-25,136	-23,795
$+ \text{KAlSiO}_4 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ высокий санидин			

мическим сродством к натрию (соответственно низким - к калию) обла-
дают щелочные силикаты с радикалами $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и $[\text{SiO}_3]^{2-}$, затем
следуют щелочные силикаты алюминия $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_6]^-$, дальше идут алю-
мосиликаты $[\text{AlSi}_n\text{O}_m]^-$, проявляющие высокое химическое сродство
к калию (относительно натрия). В группе щелочных силикатов "кислот-
ность" радикалов нарастает в последовательности $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow [\text{SiO}_3]^{2-}$,



$\Delta Z_T^0, \text{ккал}$ 

Ф и г. 75. Температурная зависимость свободной энергии ΔZ_T^0 реакций между силикатами и алюмосиликатами щелочей. Точками обозначены температуры равновесия ($\Delta Z_T^0 = 0$)

и, соответственно, увеличивается химическое сродство к более щелочному катиону - калию и уменьшается сродство к натрию.

Щелочные силикаты алюминия, типичным представителем которых является жадеит $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$, обладают более высоким общим сродством к щелочам и относительным сродством к калию по сравнению с силикатами, не содержащими алюминия. С другой стороны, привлекает внимание резкое снижение химического сродства к калию (относительно сродства к натрию) при переходе от алюмосиликатов к силикатам алюминия, что характеризуется метастабильной реакцией между лейцитом (алюмосиликатом) и жадеитом (силикатом алюминия): $2\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6] + \text{K}_2\text{O}$; $\Delta Z_{298}^0 = +22,1$ ккал; $\Delta Z_{800}^0 = +32,0$ ккал. Это имеет очень большое петрологическое значение в иссле-

Фиг. 74. Диаграмма, характеризующая химическое сродство к натрию и калию алюмосиликатов $\text{M}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, $\text{M}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ и $\text{M}[\text{AlSiO}_4]$ силикатов алюминия $\text{MAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и щелочных силикатов $\text{M}_4[\text{SiO}_4]$, $\text{M}_2[\text{SiO}_3]$ при $T = 0-1200^\circ\text{K}$

дованиях геохимии глубинных зон Земли, в которых господствуют высокие давления, способствующие переходу алюминия из четверной координации (в алюмосиликатах) в шестерную координацию (в силикатах алюминия) с соответствующим снижением химического сродства силикатов к калию и повышения - к натрию. Давление, согласно с этим выводом, должно способствовать миграции калия в верхние горизонты Земли и, наоборот, связыванию натрия в глубинных зонах. С этим согласуются петрографические данные о бедности калием и обогащенности натрием нижних частей земной коры и мантии (например, данные по алмазонасным эклогитам, см. Соболев, Боткунов и др., 1969; Соболев, Пустынцев и др., 1969).

Перейдем к рассмотрению алюмосиликатов. Исходя из общих химических закономерностей и наметившихся выше взаимоотношений щелочных силикатов и силикатов алюминия и щелочей, можно было бы полагать, что относительное сродство алюмосиликатных радикалов к калию должно повышаться с увеличением отношения $Al : Si$, т.е. в последовательности $[AlSiO_4]^- \rightarrow [AlSi_2O_6]^- \rightarrow [AlSi_3O_8]^-$. Но такая последовательность, возможно, имеет место лишь в очень низкотемпературной области, хотя данных по этому вопросу недостаточно (соответствующий безводный алюмосиликат натрия $Na[AlSi_2O_6]$ в низкотемпературной области неустойчив и переходит в жадеит $NaAl[Si_2O_6]$). По расчету в температурной области выше $300^\circ K$ неизменно выдерживается иная последовательность повышения химического сродства радикалов к калию:

$[AlSiO_4]^- \rightarrow [AlSi_3O_8]^- \rightarrow [AlSi_2O_6]^-$. Реальность этой последовательности хорошо контролируется в высокотемпературной области, в которой стабилен лейцит. В высокотемпературных горных породах отношение $K_2O : Na_2O$ в сосуществующих минералах всегда понижается в последовательности: нефелин $(Na, K) \cdot AlSiO_4 \rightarrow$ щелочной полевой шпат $(K, Na)AlSi_3O_8 \rightarrow$ лейцит $(K, Na)AlSi_2O_6$. Лейцит в калиевых эффузивах кристаллизуется в числе первых минералов и имеет более высокое отношение $K : Na$ по сравнению с санидином, чем и подтверждается указанный ряд относительного химического сродства минералов к калию. Но с понижением температуры, как следует из диаграммы, химическое сродство к калию у лейцита, по-видимому, падает, и лейцит при данном отношении $K : Na$ в магме становится неустойчивым и замещается псевдолейцитом: лейцит + магма \rightarrow нефелин + калиевый полевой шпат. Расчет температурных зависимостей распределения щелочей между рассматриваемыми минералами значительно осложняется исключительным разнообразием структурных разновидностей щелочных алюмосиликатов, связанных постепенными взаимопереходами и нередко сохраняющихся в метастабильном состоянии. Так, в группе полевых шпатов выделяются следующие структурные разновидности твердых растворов, сменяющие друг друга с повышением температуры

приблизительно в такой последовательности (Дир и др., 1965): (микроклин - низкий альбит) - (ортоклаз - низкий альбит) - (санидин - высокий альбит) - (высокий санидин - высокий альбит). Эта схема является крайне упрощенной, и реальные взаимоотношения структурных разновидностей полевых шпатѳв много сложнее. Твердые растворы низкий альбит - микроклин очень ограничены и реальны лишь для членов с большим содержанием калия. Растворы ортоклаз - низкий альбит осложняются наличием высокого альбита, особенно в богатых калием образцах ($Or_{79} - Or_{85}$), что приводит к предположению о том, что высокое содержание калия препятствует образованию структуры низкотемпературного альбита. В твердых растворах санидина с высоким альбитом в пределах составов $Or_{25} - Or_{60}$ существуют несмешивающиеся натровые и калиевые фазы. Изменение симметрии от триклинной, характерной для членов с большим содержанием натрия, до моноклинной, присущей калиевым членам, позволяет разделить серии на апортоклазы ($< Or_{37}$) и санидины ($> Or_{37}$). Калиевая фаза криптопертитов этого типа является обычно моноклинной, но были обнаружены и триклинные разновидности, не принадлежащие, однако, к микроклинам (распад на натровую и калиевую фазы произошел после изменения симметрии в триклинную). В связи с этим калиевые фазы находятся в напряженном состоянии и обладают триклинной симметрией, что обусловлено влиянием триклинной структуры натровой фазы (Дир и др., 1965). В твердых растворах высокий альбит - высокий санидин структурная неоднородность проявляется в том, что при составе $Or_{37}Ab_{63}$ имеет место изменение симметрии: образцы более калиевые обладают при комнатной температуре моноклинной симметрией, а более натровые члены серии являются триклинными. Состав, при котором происходит изменение симметрии, зависит от температуры, и выше $1300^{\circ}K$ все составы имеют моноклинную симметрию. Как показали исследования Маккензи (MacKenzie, 1957) и Гольдшмидта и Лавеса (Goldsmith, Laves, 1954), структура решетки щелочных полевых шпатов может изменяться постепенно в очень широких пределах - от почти моноклинной до триклинной. Как следует из изложенного, с повышением степени триклинности полевых шпатов химическое сродство их к калию должно существенно снижаться, а сродство к натрию - возрастать. Соответственно в равновесиях со щелочными минералами (нефелином, лейцитом и др.) отношение $K:Na$ в щелочных полевых шпатах должно снижаться за счет перераспределения этих элементов независимо от температуры.

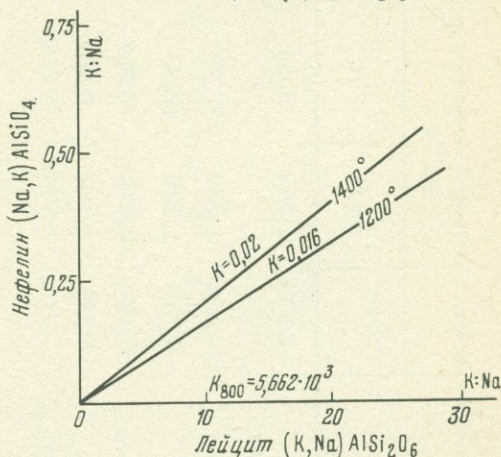
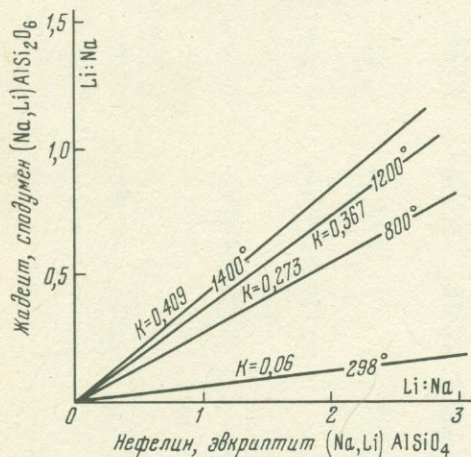
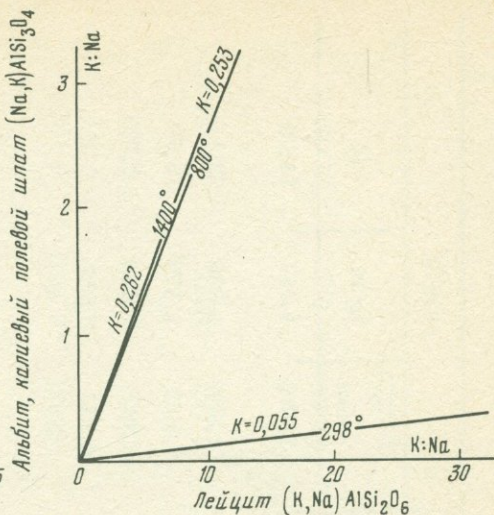
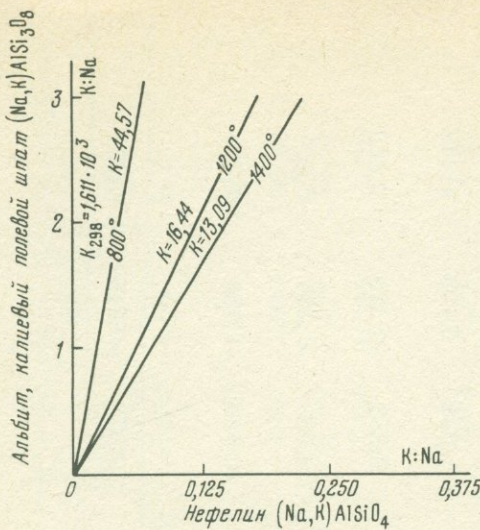
В табл. 30 приводится расчет температурных зависимостей $K - Na$ -распределения между минералами с учетом их структурных разновидностей. На фиг. 76 представлены диаграммы расчетного распределения калия

Т а б л и ц а 30

Свободные энергии и константы равновесия реакций обмена натрием и калием между щелочными алюмосиликатами с учетом их структурных равновесий

Реакция	298°K			800°K		
	ΔZ_T^0 , ккал	lg K	K	ΔZ_T^0 , ккал	lg K	K
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSiO}_4 = \text{NaAlSiO}_4 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ высокий альбит калисилит нефелин высокий санидин	-5,121	3,754	$5,675 \cdot 10^3$	-6,036	1,649	44,57
низкий альбит + калисилит = нефелин + высокий санидин	-3,820	2,800	631,00	-7,290	2,992	981,7
низкий альбит + калисилит = нефелин + микроклин	-4,374	3,207	$1,611 \cdot 10^3$	-5,601	1,530	33,88
высокий альбит + калисилит = нефелин + микроклин	-5,675	4,161	$1,449 \cdot 10^4$	-4,347	1,188	15,42
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6 = \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ высокий альбит лейцит дегидратированный анальцим высокий санидин	0,970	-0,711	0,195	2,169	0,593	0,255
низкий альбит + лейцит = дегидратированный анальцим + высокий санидин	2,271	-1,664	0,022	0,935	-0,255	0,556
низкий альбит + лейцит = дегидратированный анальцим + микроклин	1,717	-1,259	0,055	2,624	-0,717	0,192
высокий альбит + лейцит = дегидратированный анальцим + микроклин	0,416	-0,305	0,496	3,878	-1,060	0,087
$\text{NaAlSiO}_4 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6 = \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KAlSiO}_4$ нефелин лейцит дегидратированный анальцим калисилит	5,654	-4,145	$7,161 \cdot 10^5$	8,225	-2,247	$5,662 \cdot 10^3$
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{LiAlSiO}_4 = \text{NaAlSiO}_4 + \text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ жадеит эвкрипит нефелин сподумен	1,658	-1,216	0,061	2,065	-0,564	0,273

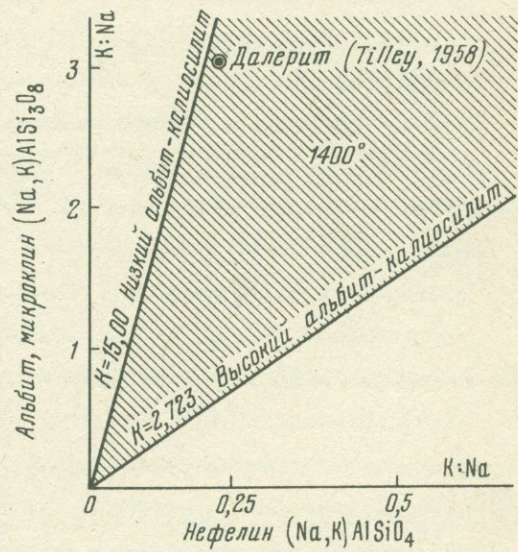
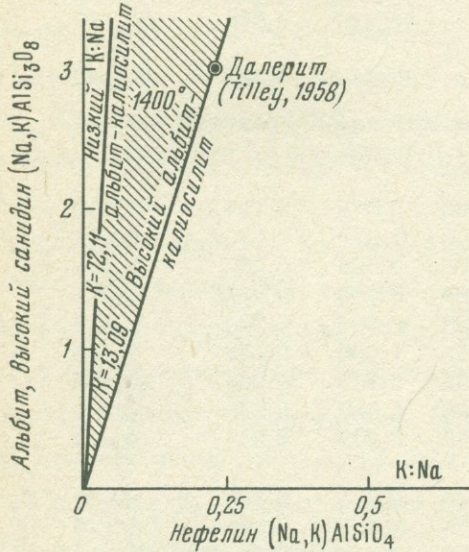
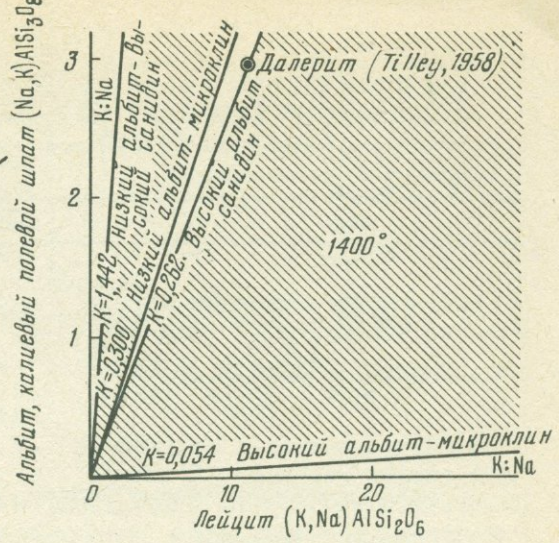
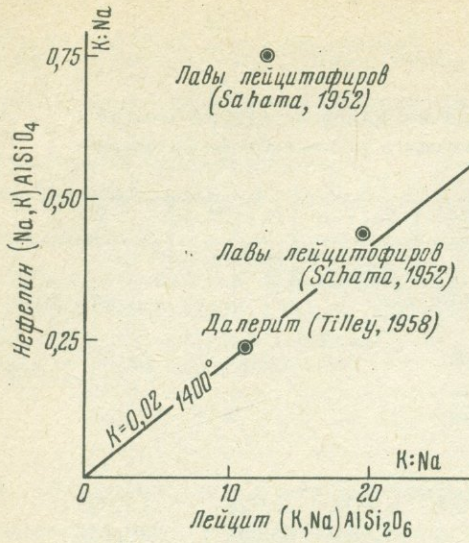
Реакция	1200°K			1400°K		
	ΔZ_T^0 , ккал	lg K	K	ΔZ_T^0 , ккал	lg K	K
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSiO}_4 + \text{NaAlSiO}_4 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ высокий альбит калисилит нефелин высокий санидин	-6,675	1,216	16,44	-7,158	1,117	19,09
низкий альбит + калисилит = нефелин + высокий санидин	-10,221	1,862	72,78	-11,904	1,858	72,11
низкий альбит + калисилит = нефелин + микроклин	-6,744	1,228	16,90	-7,533	1,176	15,00
высокий альбит + калисилит = нефелин + микроклин	-3,198	0,583	3,828	-2,787	0,435	2,723
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6 = \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ высокий альбит лейцит дегидратированный анальцим высокий санидин	3,230	0,588	0,258	3,728	0,582	0,262
низкий альбит + лейцит = дегидратированный анальцим + высокий санидин	-0,316	0,058	1,143	-1,018	0,159	1,442
низкий альбит + лейцит = дегидратированный анальцим + микроклин	3,161	0,576	0,266	3,353	-0,523	0,300
высокий альбит + лейцит = дегидратированный анальцим + микроклин	6,707	-1,222	0,060	8,099	-1,264	0,054
$\text{NaAlSiO}_4 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6 = \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KAlSiO}_4$ нефелин лейцит дегидратированный анальцим калисилит	9,905	21,804	0,016	10,886	-1,699	0,020
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{LiAlSiO}_4 = \text{NaAlSiO}_4 + \text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ жадеит эвкрипит нефелин сподумен	2,389	-0,435	0,367	2,551	-0,398	0,409



Ф и г. 76. Диаграммы идеального распределения натрия и калия между алюмосиликатами и лития между алюмосиликатами и силикатами алюминия

и натрия между фазами, термодинамически стабильными при данной температуре. Но для щелочных алюмосиликатов характерно неидеальное распределение металлов. Это в значительной мере объясняется, по-видимому, тем, что структурные их разновидности в твердых растворах в той или иной мере сохраняются в метастабильном состоянии (за пределами их термодинамической устойчивости). Поэтому представляет интерес рассмотрение $K : Na$ -распределения с учетом метастабильного существования фаз, как показано на диаграммах (фиг. 77).

Изотермические линии при переходе к таким диаграммам превращаются в широкие изотермические поля. Для сопоставления на диаграммы нанесены некоторые точки реального высокотемпературного распределения (табл. 31), наблюдаемого в эффузивных породах - долеритах Фогельсберга (Tilley, 1958) и в лавах Центральной Африки (данные Сахама, 1952,



Ф и г. 77. Расчетное распределение щелочей между лейцитом, нефелином и щелочными полевыми шпатами с учетом структурных разновидностей минералов. Для сравнения нанесены точки высокотемпературного распределения в горных породах

цит.: по Дир и др., 1966). В долеритах Фогельсберга ассоциирующий лейцит, нефелин и моноклинный санидин характеризуются таким содержанием щелочей (в %): K_2O 19,42; Na_2O 1,12; K_2O 5,75; Na_2O 16,61; K_2O 12,09; Na_2O 2,66. В лейцит-нефелиновых ассоциациях из лав Африки лейциты содержат (в %): K_2O 18,50; Na_2O 0,60 и K_2O 19,44, Na_2O 0,98 %, а нефелины (в %): K_2O 8,78, Na_2O 13,23 и K_2O 12,22, Na_2O 10,66 соответственно. Эти ассоциации, по представлениям упомянутых авторов, отвечают температурам выше $1300^{\circ}K$ (лейцит в них не заместился псевдолейцитом), что неплохо согласуется с расчет-

Т а б л и ц а 31

Сопоставление идеального распределения калия и натрия между лейцитом, нефелином и полевыми шпатами с реальным распределением в горных породах

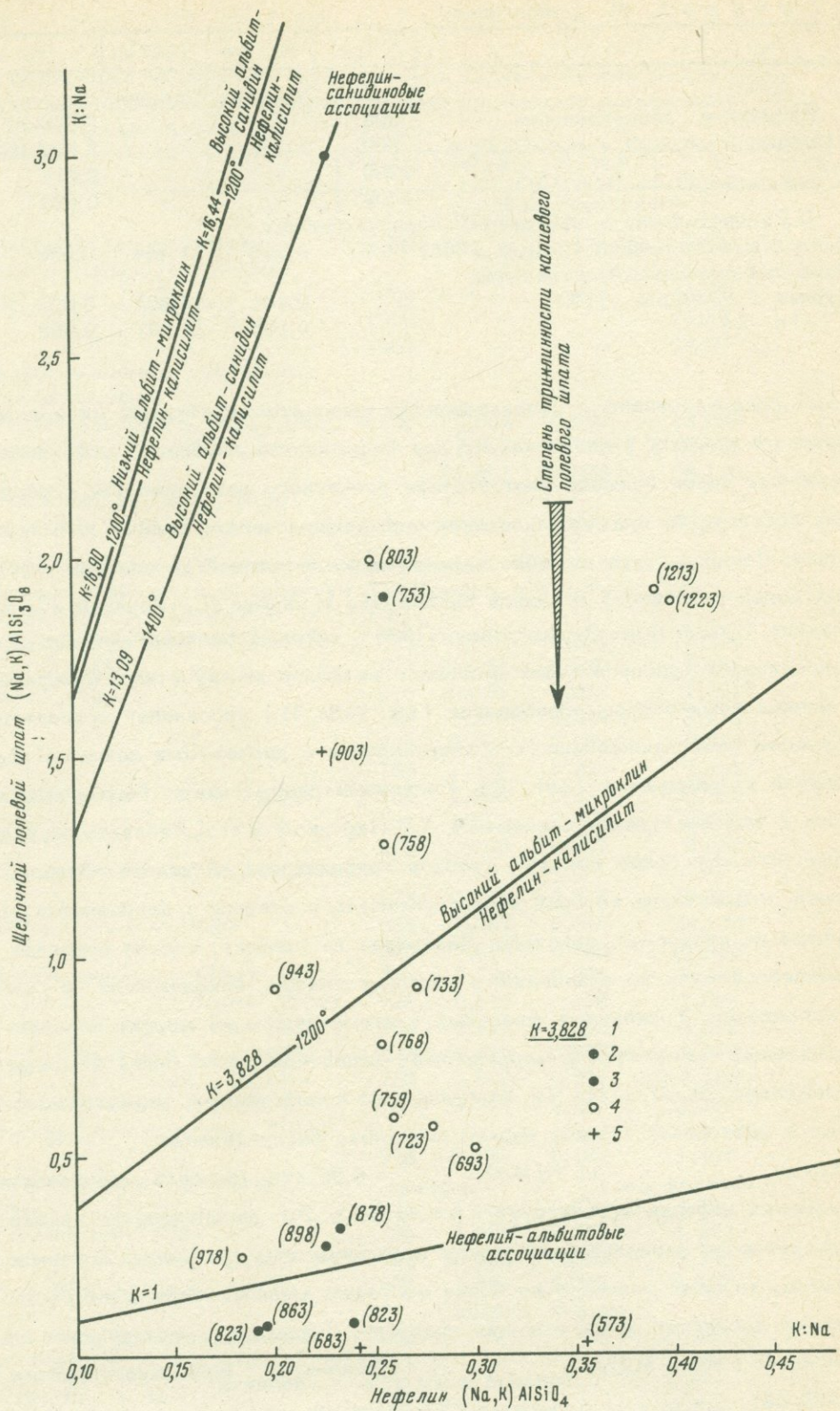
	T, °K	K:Na		K
		Полевой шпат	Нефелин	
1. Идеальное распределение	298	-	-	1,611·10 ³
Реакция: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSiO}_4 =$	800	-	-	44,57
$= \text{NaAlSiO}_4 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8$	1200	-	-	16,44
	1400	-	-	13,09
II. Распределение в эффузивных горных породах				
Долериты, Фогельсберг (Tilley, 1958)	~1400	3,002	0,229	13,097
Рисчорриты (Галахов, 1959)		7,695	0,299	25,735
То же		40,667	0,699	58,170
Тингуайты, Монтана, США (Zies, Chayes, 1960)		32,333	0,333	97,000
III. Распределение в глубинных горных породах (вероятные температуры приводятся по расчетам Л.Л.Перчука и И.Д.Рябчикова (Perchuk, Ryabchikov, 1968))				
Нефелиновые сиениты из пегматитов (Barth, 1963)	863	0,078	0,195	0,400
	823	0,070	0,190	0,368
То же	878	0,325	0,232	1,401
" "	898	0,285	0,224	1,272
" "	823	0,092	0,238	0,387
" "	753	1,906	0,256	7,445
Мариуполиты (Morozewicz, 1930)	753	5,756	0,284	20,260
То же	903	1,512	0,225	6,720
" "	683	0,020	0,241	0,083
Мариуполиты (Perchuk, Ryabchikov, 1968)	573	0,031	0,355	0,087
Рисчорриты (Галахов, 1959)	823	40,667	0,699	58,170
То же	873	7,695	0,299	25,735
Нефелиновые сиениты (Tilley, 1961)	768	0,783	0,252	3,107
То же (Bose, 1964)	723	0,577	0,279	2,068
" " (Tilley, Gittins, 1961)	943	0,923	0,200	4,615
" " (Белянкин и др., 1938)	1213	1,915	0,393	4,872
" " (Perchuk, Ryabchikov, 1968)	733	0,923	0,271	3,406
" " chikov, 1968)	759	0,597	0,259	2,305
Ионит-нефелиновые сиениты (Tilley, 1954)	978	0,256	0,182	1,407
Биотит-нефелиновые сиениты (Роненсон, 1964)	1223	1,890	0,403	4,689
Ювиты (Кононова, 1962)	758	1,278	0,256	4,992
Лигфильдиты (Baylley, 1892)	693	0,522	0,300	1,740
Фойяиты (Morozewicz, 1930)	803	1,994	0,250	7,976
		Санидин	Лейцит	
1. Идеальное распределение	298	-	-	0,055
Реакция: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6 =$	800	-	-	0,255
$= \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8$	1200	-	-	0,258
	1400	-	-	0,262
II. Распределение в эффузивных горных породах				
Долериты, Фогельсберг (Tilley, 1958)	~1400	3,003	11,454	0,262

Т а б л и ц а 31 (окончание)

	T°, К	К : Na	К : Na	К
		Нефелин	Лейцит	
1. Идеальное распределение	298	-	-	$5,546 \cdot 10^{-3}$
Реакция: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{KAlSi}_2\text{O}_6 =$	800	-	-	$5,662 \cdot 10^{-3}$
	1200	-	-	0,016
$= \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 + \text{KAlSi}_3\text{O}_8$	1400	-	-	0,020
П. Распределение в эффузивных горных породах				
Долериты, Фогельберг (Tilley, 1958) ~1400		0,229	11,454	0,020
Лавы лейцитифиров, Центральная Африка (Sahama, 1952)		0,435	19,607	0,022
То же		0,753	13,071	0,058

ным распределением с использованием высокотемпературных минералов — высокоальбита и санидина, но для большинства глубинных нефелинсо-держащих пород большое соответствие расчетного распределения с реальным достигается при использовании термодинамических данных по микроклину. Подобное рассмотрение нефелин-полевошпатовой ассоциации глубинных пород различного генезиса содержится в работе Л.Л.Перчука и И.Д.Рябчикова (Perchuk, Ryabchikov, 1968), которые особенно подчеркивают неидеальность распределения щелочных металлов между этими минералами, и оценка температуры образования (см. табл. 31) ассоциаций проводится с учетом этой неидеальности. Сопоставление с расчетными данными приводится на диаграмме (фиг. 78). Расчетные данные могут быть согласованы с температурами, даваемыми Л.Л.Перчуком и И.Д.Рябчиковым, если допустить еще более высокую степень триклинности калиевого полевого шпата, возрастание которой должно смещать изотермы в направлении, указанном на диаграмме стрелкой. Как видно на графике, состав нефелина изменяется мало по сравнению с полевым шпатом, находящимся с ним в ассоциации. Триклинные щелочные полевые шпаты во многих нефелин-сиенитовых пегматитах и мариуполитах характеризуются более высоким отношением $\text{K}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ по сравнению с нефелинами, находящимися с ними в равновесии (самая низкая константа распределения $K = (K/Na)_{\text{полевой шпат}} : (K/Na)_{\text{нефелин}} = 0,08$ отмечается в мариуполитах, в которых нефелин ассоциирует с альбитом). Это распределение резко отличается от распределения между нефелином и моноклинным полевым шпатом, который значительно более обогащен калием: коэффициент распределения достигает очень высоких значений, например, в тингуаитах и фонолитах ($K = (K/Na)_{\text{полевой шпат}} : (K/Na)_{\text{нефелин}} \approx 90$), рихсдорритах ($K=25-58$), лейцитовых долеритах ($K=13$) и др.

Изменение состава щелочных полевых шпатов в ассоциации с нефелином в зависимости от их структурных особенностей отмечалось во многих петрографических работах. Так, в Хибинском щелочном массиве, по дан-



ным Б.Е.Боруцкого (1969), выделяются две разновидности: кали-натровые пертиты триклинной сингонии и существенно калиевые. Кали-натровые полевые шпаты характерны для трахитоидных нефелиновых сиенитов, существенно калиевые - для пойкилитовых нефелиновых сиенитов, ийолит-уртитов, ювинитов, луавритов, малиньитов и апатит-нефелиновых руд.

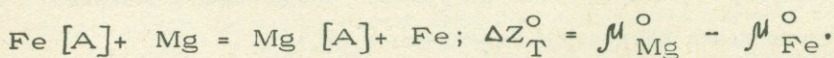
Остановимся на равновесии жадеита и сподумена (силикатов алюминия и щелочей), $(Na, Li) Al [Si_2O_6]$ с нефелином и щелочными полевыми шпатами - алюмосиликатами $(Na, K) [AlSiO_4]$, $(NaK)[AlSi_3O_8]$. Они представлены на диаграммах (см. фиг.76). Отношения $Li : Na$ и $Na : K$ значительно выше в силикатах алюминия по сравнению с равновесными с ними алюмосиликатами, которые относительно обогащены более щелочными металлами (с большими ионными или атомными радиусами). Эта закономерность имеет общее значение и может быть прослежена в распределении многих других металлов, различающихся по кислотно-щелочным свойствам

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ ЖЕЛЕЗА И МАГНИЯ

Магний является типичным петрогенным элементом, тогда как железо только отчасти рассеивается в породообразующих минералах, накапливаясь в рудах. Поэтому распределение этих металлов между минералами должно в какой-то мере отразить общие черты геохимического разделения рудных и петрогенных элементов.

Распределение магния и железа между минералами отчасти рассматривалось выше. В отношении силикатов анализ его проводился во многих работах (Ramberg, 1952; Маракушев, 1965; Перчук, 1968₁ и др.). Влияние температуры в общем плане рассматривалось Л.Л.Перчуком.

Здесь мы попытаемся подойти к проблеме путем вывода общего ряда минеральных радикалов в отношении их химического сродства к железу и магнию. Этот ряд характеризуется величинами свободных энергий реакций вытеснения железа магнием:



Ф и г. 78. Распределение $K : Na$ в равновесии нефелин - щелочной полевой шпат по расчету и в естественных породах
1 - расчетные изотермы с учетом структурных разновидностей полевых шпатов; 2 - долериты; 3 - пегматиты; 4 - нефелиновые сиениты, ювиты, личфильдиты, фойяиты; 5 - мариуполиты. Указаны температуры (T^0, K) - по расчету в работе Perchuk, Ryabchikov (1968)

Возрастание этих величин определяется повышением химического сродства радикалов [A] к железу относительно магния и наоборот.

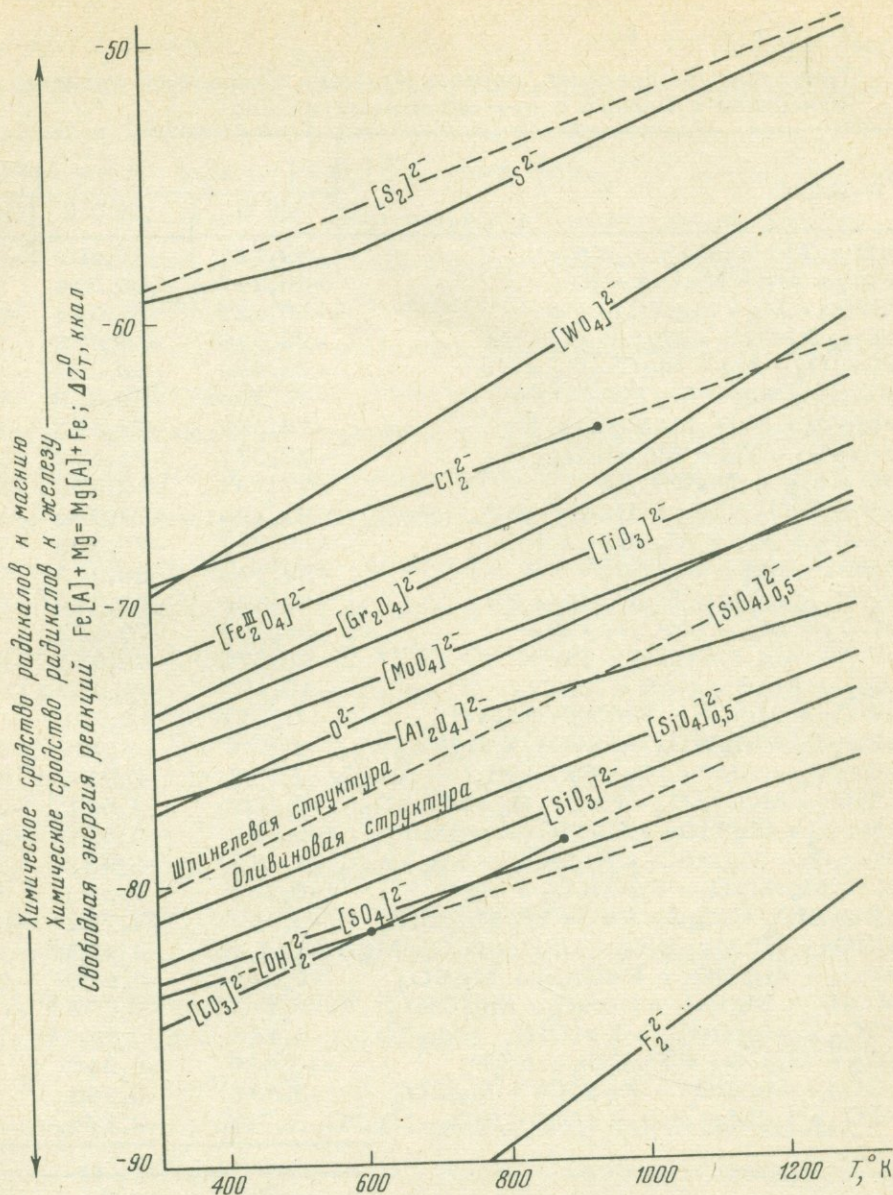
Термодинамический расчет основных реакций приводится в табл. 32 и иллюстрируется диаграммой (фиг. 79). Им устанавливаются следующие ряды возрастания феррофильности (понижения магнезиофильности минералов):

1. При низкой температуре (около 300°K): фториды (F_2^{2-}) карбонаты $[CO_3]^{2-}$ → гидраты $[OH]_2^{2-}$ → сульфаты $[SO_4]^{2-}$ → метасиликаты $[SiO_3]^{2-}$ → ортосиликаты $[SiO_4]_{0,5}^{2-}$ → простые окислы (O^{2-}) → шпинелиды $[Al_2O_4]^{2-}$ → молибдаты $[MoO_4]^{2-}$ → титанаты $[TiO_3]^{2-}$ → хромиты $[Cr_2O_4]^{2-}$ → ферриты $[Fe_2^{III}O_4]^{2-}$ → вольфрамиты $[WO_4]^{2-}$ → хлориды (Cl_2^{2-}) → моносulfиды (S^{2-}) → дисulfиды (S_2)_{0,5}.

2. При высокой температуре (~1300°K): фториды (F_2^{2-}) → гидраты $[OH]_2^{2-}$ → сульфаты $[SO_4]^{2-}$ → карбонаты $[CO_3]^{2-}$ → метасиликаты $[SiO_3]^{2-}$ → ортосиликаты $[SiO_4]_{0,5}^{2-}$ → шпинелиды $[Al_2O_4]^{2-}$ → молибдаты $[MoO_4]^{2-}$ → простые окислы (O^{2-}) → титанаты $[TiO_3]^{2-}$ → хромиты $[Cr_2O_4]^{2-}$ → хлориды (Cl_2^{2-}) → ферриты $[Fe_2^{III}O_4]^{2-}$ → вольфрамиты $[WO_4]^{2-}$ → моносulfиды (S^{2-}) → дисulfиды (S_2)_{0,5}.

Сродство к магнию нарастает с переходом от дисulfидов к моносulfидам (см. распределение Mg между пиритом и пирротинном). Промежуточное положение занимают окислы, в группе которых относительное сродство к магнию нарастает в последовательности: ферриты → хромиты → титанаты → простые окислы → шпинелиды → гидроокислы. Силикаты и карбонаты отличаются высоким относительным химическим сродством к магнию и другим петрогенным металлам, которое повышается в порядке: ортосиликаты → метасиликаты → карбонаты. Крайне низким сродством к железу и высоким к магнию обладают фториды. Характер изменения химического сродства с переходом от хлоридов к фторидам аналогичен тому, который наблюдается при переходе от sulfидов к окислам: анионы относительно крупного размера (сера и хлор) обнаруживают более высокое сродство к железу и другим рудным металлам, а относительно мелкие анионы (кислород, фтор) более склонны вступать в соединения с магнием и другими петрогенными катионами (кальцием и др.).

Аналогичные по-существу соотношения прослеживаются при сопоставлении карбонатов и силикатов. Комплексный карбонатный ион CO_3^{2-} имеет трехугольное строение, характеризуясь межатомными размерами C-O=1,24Å, O-O=2,3Å. Тетраэдрический комплекс SiO_4^{2-} значительно более крупный по размеру: Si-O = 1,6Å, O-O=2,7Å, и относительно высокое хими-



Ф и г. 79. Диаграмма, иллюстрирующая химическое сродство к железу и магнию дисульфидов, моносульфидов, сложных и простых окислов в сопоставлении с другими минералами (карбонатами, силикатами, сульфатами, галогенидами).

ческое сродство его к железу по сравнению с карбонатным ионом соответствует общей закономерности. Она прослеживается, таким образом, в анионных парах: $\text{Cl}^- - \text{F}^-$, $\text{S}^{2-} - \text{O}^{2-}$, $\text{SiO}_3^{2-} - \text{CO}_3^{2-}$, коррелируясь с величинами электроотрицательности соответствующих элементов: $X_{\text{F}} = 4,10$, $X_{\text{Cl}} = 2,83$, $X_{\text{S}} = 2,44$, $X_{\text{O}} = 3,5$, $X_{\text{Si}} = 1,74$, $X_{\text{C}} = 2,5$. Более электроотрицательные анионы в рассматриваемых парах проявляют более высокое химическое сродство к магнию как металлу, более электроположительному

Термодинамика реакций, характеризующих химическое сродство минералов к магнезию и двухвалентному железу

Реакция	ΔZ_T^0 , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
$FeS + Mg = MgS + Fe$	-59,121	-55,402	-51,181
$FeCl_2 + Mg = MgCl_2 + Fe$	-69,248	-65,054	-
$FeWO_4 + Mg = MgWO_4 + Fe$	-69,522	-62,528	-56,292
$FeFe_2O_4 + Mg = MgFe_2O_4 + Fe$	-72,018	-67,525	-61,860
$FeCr_2O_4 + Mg = MgCr_2O_4 + Fe$	-73,855	-68,277	-63,454
$FeTiO_3 + Mg = MgTiO_3 + Fe$	-74,390	-69,818	-65,779
$FeMoO_4 + Mg = MgMoO_4 + Fe$	-75,365	-71,492	-67,742
$FeAl_2O_4 + Mg = MgAl_2O_4 + Fe$	-77,077	-74,474	-71,133
$FeO + Mg = MgO + Fe$	-77,337	-72,298	-67,621
$1/2Fe_2SiO_4 + Mg = 1/2Mg_2SiO_4 + Fe$	-81,296	-77,089	-73,152
$FeSiO_3 + Mg = MgSiO_3 + Fe$	-82,747	-78,502	-74,305
$FeSO_4 + Mg = MgSO_4 + Fe$	-83,393	-80,072	-76,762
$Fe(OH)_2 + Mg = Mg(OH)_2 + Fe$	-83,836	-80,510*	-77,196*
$FeCO_3 + Mg = MgCO_3 + Fe$	-85,082	-79,463	-
$FeF_2 + Mg = MgF_2 + Fe$	-98,171	-88,803	-82,390
$FeCl_2 + MgS = FeS + MgCl_2$	-10,127	-9,652	-
$FeWO_4 + MgCl_2 = FeCl_2 + MgWO_4$	-0,274	+2,526	-
$FeFe_2O_4 + MgWO_4 = FeWO_4 + MgFe_2O_4$	-2,496	-4,997	-5,568
$FeCr_2O_4 + MgFe_2O_4 = FeFe_2O_4 + MgCr_2O_4$	-1,737	-0,752	-1,594
$FeTiO_3 + MgCr_2O_4 = FeCr_2O_4 + MgTiO_3$	-0,535	-1,541	-2,325
$FeMoO_4 + MgTiO_3 = FeTiO_3 + MgMoO_4$	-0,975	-1,674	-1,963
$FeAl_2O_4 + MgMoO_4 = FeMoO_4 + MgAl_2O_4$	-1,712	-2,982	-3,391
$FeO + MgAl_2O_4 = FeAl_2O_4 + MgO$	-0,260	2,176	3,512
$1/2Fe_2SiO_4 + MgO = FeO + 1/2Mg_2SiO_4$	-3,959	-4,791	-5,531
$FeSiO_3 + 1/2Mg_2SiO_4 = 1/2Fe_2SiO_4 + MgSiO_3$	-1,451	-1,443	-1,153
$FeSO_4 + MgSiO_3 = FeSiO_3 + MgSO_4$	-0,646	-1,570	-2,457
$Fe(OH)_2 + MgSO_4 = FeSO_4 + Mg(OH)_2$	-0,443	-0,438*	-0,434*
$FeCO_3 + Mg(OH)_2 = Fe(OH)_2 + MgCO_3$	-1,146	1,047*	-
$FeF_2 + MgCO_3 = FeCO_3 + MgF_2$	-13,089	-9,340	-
$FeCO_3 + MgSiO_3 = FeSiO_3 + MgCO_3$	-2,335	-0,961	-
$FeCO_3 + 1/2Mg_2SiO_4 = 1/2Fe_2SiO_4 + MgCO_3$	-3,786	-2,374	-
K			
	298°K	800°K	1200°K
$FeCl_2 + MgS = FeS + MgCl_2$	$2,655 \cdot 10^7$	$4,335 \cdot 10^2$	-
$FeWO_4 + MgCl_2 = FeCl_2 + MgWO_4$	1,589	0,204	-
$FeFe_2O_4 + MgWO_4 = FeWO_4 + MgFe_2O_4$	67,45	23,17	10,33
$FeCr_2O_4 + MgFe_2O_4 = FeFe_2O_4 + MgCr_2O_4$	18,75	1,603	1,950
$FeTiO_3 + MgCr_2O_4 = FeCr_2O_4 + MgTiO_3$	2,466	2,636	2,649
$FeMoO_4 + MgTiO_3 = FeTiO_3 + MgMoO_4$	5,188	2,864	2,280
$FeAl_2O_4 + MgMoO_4 = FeMoO_4 + MgAl_2O_4$	17,99	6,531	4,150
$FeO + MgAl_2O_4 = FeAl_2O_4 + MgO$	1,552	0,254	0,229
$1/2Fe_2SiO_4 + MgO = FeO + 1/2Mg_2SiO_4$	798,0	20,37	10,16
$FeSiO_3 + 1/2Mg_2SiO_4 = 1/2Fe_2SiO_4 + MgSiO_3$	11,59	2,432	1,622
$FeSO_4 + MgSiO_3 = FeSiO_3 + MgSO_4$	2,979	2,685	2,799
$Fe(OH)_2 + MgSO_4 = FeSO_4 + Mg(OH)_2$	2,113	1,318*	1,999*
$FeCO_3 + Mg(OH)_2 = Fe(OH)_2 + MgCO_3$	6,918	0,517*	-
$FeF_2 + MgCO_3 = FeCO_3 + MgF_2$	$3,945 \cdot 10^9$	$3,556 \cdot 10^2$	-
$FeCO_3 + MgSiO_3 = FeSiO_3 + MgCO_3$	51,40	1,828	-
$FeCO_3 + 1/2Mg_2SiO_4 = 1/2Fe_2SiO_4 + MgCO_3$	597,0	4,457	-

*Реакции с участием метастабильных фаз.

по сравнению с железом ($X_{Mg} = 1,23$, $X_{Fe} = 1,64$). Эти простые соотношения в случае силикатов осложняются полимеризацией кремнекислородных тетраэдров. Усиление ее ведет к изменению кристаллохимических свойств силикатных анионов $[SiO_4]_{0,5}^{2-} \longrightarrow [SiO_3]^{2-}$ и т.д., соответствующему как бы повышению электроотрицательности кремния (в ряду химического сродства радикалов к железу и магнию метасиликаты находятся ближе к карбонатам, чем ортосиликаты).

Обратный эффект вызывает повышение координационного числа кремния: переход от обычных ортосиликатов (с четверной координацией кремния) к силикатам шпинелевой структуры (с кремнием в шестерной координации) сопровождается значительным усилением химических связей с железом и ослаблением связей с магнием.

Взаимоотношения силикатов оливиновой и шпинелевой структур характеризуются графиком (фиг. 80), на который нанесены экспериментальные точки, относящиеся к давлению 95 кбар (Akimoto, Fujisawa, 1968 :

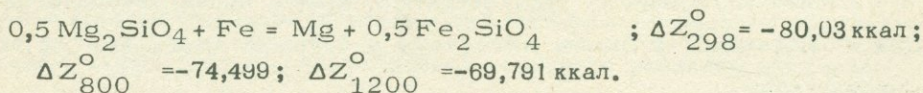
$$K_T = \left(\frac{Fe}{Mg} \right)_{\text{оливиновой структуры}} : \left(\frac{Fe}{Mg} \right)_{\text{шпинелевой структуры}} ; \Delta Z_T = -RT \ln K ;$$

$$K_{1073} = 0,235 : 1,222 = 0,192 ; \Delta Z_{1073} = +7,038 \text{ ккал} ;$$

$$K_{1273} = 0,333 : 1,703 = 0,196 ;$$

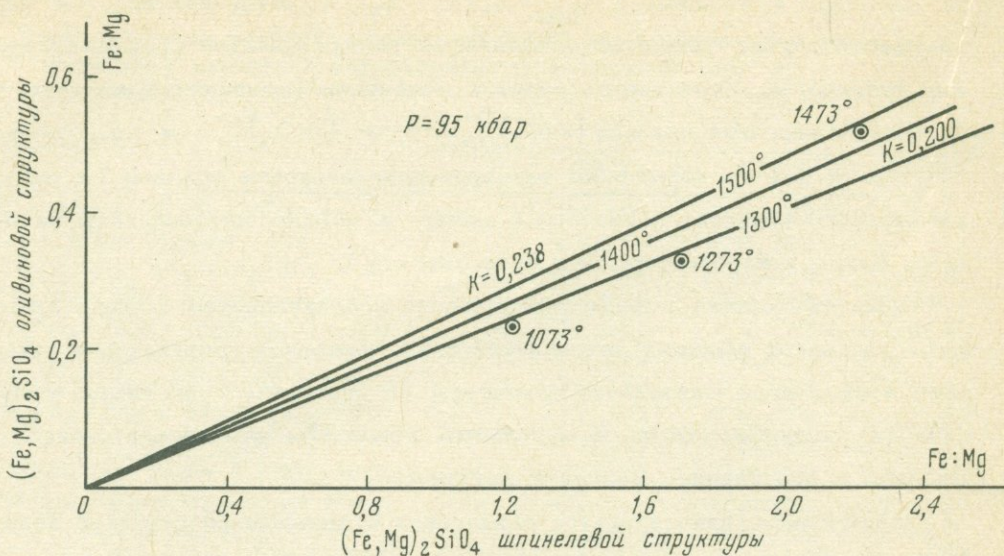
$$K_{1473} = 0,515 : 2,226 = 0,231 ; \Delta Z_{1473} = +8,038 \text{ ккал} .$$

Исходя из этих данных, с учетом небольшой поправки на давление, получаем следующую стандартную реакцию, связывающую магниезиальный и железистый силикаты шпинелевой структуры:



Ею определяется положение этих минералов в ряду других соединений, приведенных на графике (см. фиг. 79). Феррофильность соединений увеличивается в последовательности: карбонаты \longrightarrow метасиликаты \longrightarrow ортосиликаты со структурой оливина \longrightarrow ортосиликаты со структурой шпинели. В этом ряду координационное число центральных атомов в комплексных ионах изменяется в последовательности: три (углерод в карбонатах) \longrightarrow четыре (кремний в обычных силикатах) \longrightarrow шесть (кремний в силикатах шпинелевой структуры). Силикаты шпинелевой структуры близки к шпинелидам $(Mg, Fe) Al_2 O_4$. При температуре ниже $950^\circ K$ химическое сродство их к магнию относительно железа выше, чем у шпинелидов, а в более высокотемпературных условиях имеют место обратные соотношения (см. фиг. 79).

Взаимоотношения силикатов оливиновой и шпинелевой структуры интересны в связи с общими проблемами состава и строения глубинных



Ф и г. 80. Изотермы распределения железа и магния между ортопироксенами M_2SiO_4 оливиновой и шпинелевой структуры. Точки соответствуют экспериментальным данным Akimoto, Fujisawa (1968)

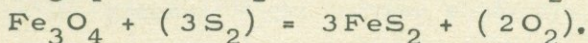
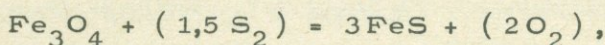
зон Земли, в которых ортосиликаты структуры оливина становятся неустойчивыми, вытесняясь силикатами шпинелевой структуры. Повышение химического сродства при этом силикатов к железу (к другим рудным элементам) имеет важное петрологическое значение, указывая на то, что силикаты глубинных зон, вероятно, имеют более железистый состав и обогащены рудными металлами в большей мере, чем силикаты земной коры.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Разнообразие парагенезисов минералов сульфидно-окисных руд обусловлено не только сложностью их металлического состава и вариациями температуры и давления, но также непостоянством режима кислорода и серы, учет особенностей которого очень важен при рассмотрении минеральных фаций. Как было показано в другой работе (Маракушев, 1965) по режиму кислорода и серы, намечаются следующие группы минеральных фаций сульфидно-окисного оруденения.

1. Фации при вполне подвижном поведении кислорода и серы (инертны только металлические компоненты).
2. Фации при вполне подвижном поведении кислорода (инертны сера и металлы).
3. Фации при вполне подвижном поведении серы (инертны кислород и металлы).
4. Фации инертного поведения кислорода, серы и металлов.

Прежде чем перейти к подробному их рассмотрению, остановимся на некоторых типичных соотношениях сульфидно-окисного оруденения, которые могут служить иллюстрацией реального различия намеченных групп метасоматических фаций. На многих месторождениях обычной является смена, с падением температуры, окисного оруденения сульфидным. При этом нередко мономинеральные окисные ряды замещаются сульфидными рудами (например, на железорудных магнетитовых месторождениях):



Согласно этим реакциям, замещение магнетита как пирротинном, так и пиритом возможно лишь при вполне подвижном поведении серы и кислорода, что обычно достигается в зонах интенсивной фильтрации гидротермальных растворов. При более слабой интенсивности гидротермального процесса и сера и кислород могут переходить в инертное состояние, что ведет к увеличению числа минералов в рудных ассоциациях. Инертное поведение серы особенно наглядно проявляется в случаях замещения малосернистых сульфидов, связанных с их окислением, по схеме: малосер-

нистый сульфид + кислород = окисел + сульфид, более богатый серой, например: $2\text{FeS} + (2/3\text{O}_2) = 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeS}_2$. Подобная схема процесса прослеживается на многих месторождениях - Таежное железорудное месторождение в Якутии (Маракушев, 1958), Сибайское колчеданное месторождение на Урале (К.Д.Субботин, цит. по: Бетехтин и др., 1958) и др.

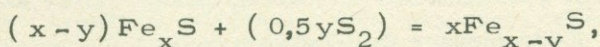
Интерес представляют равновесия минералов, осуществляющиеся с выносом-привносом только серы, тогда как кислород уравнивается в минералах:



Минеральные парагенезисы этой фации вполне подвижного поведения серы при инертном кислороде в гипогенных месторождениях, по-видимому, более ограничены.

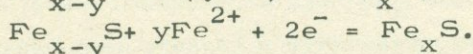
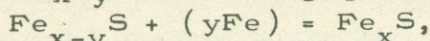
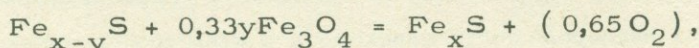
Хорошим примером руд, сформировавшихся в условиях инертного поведения серы и кислорода, могут служить железистые кварциты низких и средних ступеней регионального метаморфизма, например, на Кимканском месторождении на Малом Хингане. Пирит-пирротин-магнетитовые и пирит-магнетит-гематитовые руды этих месторождений распространены широко, а во вмещающих сланцах встречается парагенезис пирротина с пиритом.

Изменение состава пирротина в ряду $\text{Fe}_x\text{S} \rightarrow \text{Fe}_{x-y}\text{S}$ в фации вполне подвижного поведения серы характеризуется реакцией смещенного равновесия:



согласно которой увеличение содержания серы в пирротине при постоянстве температуры обусловлено повышением химического потенциала серы μ_{S_2} . На диаграмме $\mu_{\text{S}_2} - T$ (см. фиг. 82) реакции смещенного равновесия проведены по экспериментальным данным Тулмина и П.Б.Бартона (1968). Но такая схема не во всех случаях может быть обоснована.

Характер изменения плотности пирротина в зависимости от содержания железа и рентгеноструктурные данные скорее указывают на то, что снижение отношения $\text{Fe}:\text{S}$ в пирротине обусловлено удалением из кристаллической решетки атомов железа с образованием вакансий при постоянном числе атомов серы (Брегг, Кларингбулл, 1967), что ближе соответствует таким реакциям смещенного равновесия:



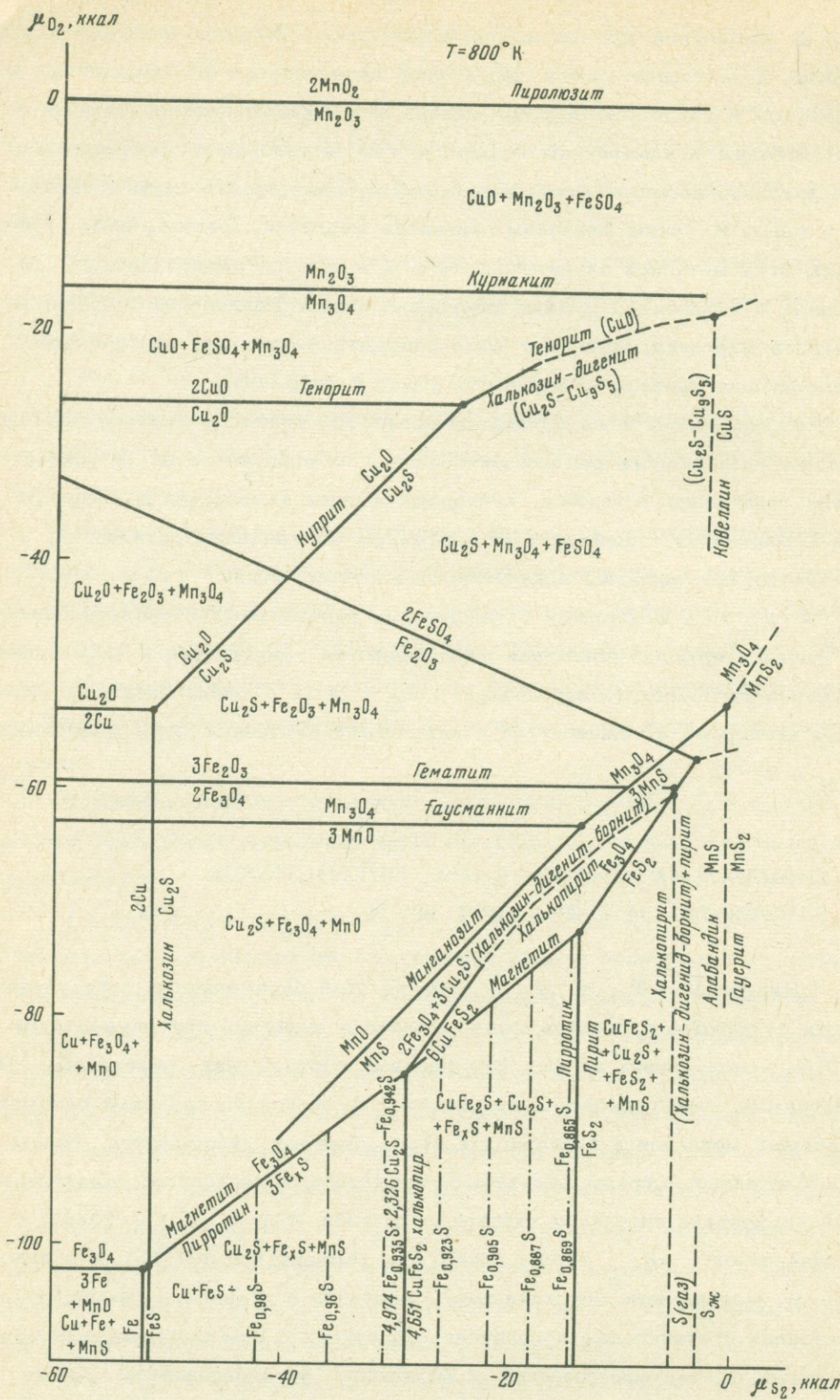
Возможны многие другие частные соотношения, но обычно сера и кислород ведут себя в процессе инфильтрационного гидротермального рудообразования более подвижно по сравнению с металлами.

В выделении рудных минеральных фаций большое значение имеют металлы, характеризующиеся переменной валентностью в соединениях с кислородом и серой, так как их минералы и минеральные ассоциации чувствительны к изменениям геохимической обстановки рудообразования (окислительно-восстановительным условиям, содержанию серы в растворах и т.д.). К таким металлам относятся марганец, железо, медь. Минералы этих металлов очень разнообразны и широко представлены в гипогенных и экзогенных рудных месторождениях. Равновесия сульфидов и окислов марганца, железа и меди рассматриваются как критические, определяющие границы минеральных фаций и субфаций.

Режимом серы и кислорода определяются основные графики, отображающие устойчивость рудных минералов и их парагенезисов. В условиях вполне подвижного поведения кислорода и серы химические потенциалы этих компонентов – независимые параметры минеральных равновесий, и, соответственно, наиболее показательны изотермические диаграммы $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$. Основными интенсивными параметрами в метасоматической фации инертного поведения серы являются температура и химический потенциал кислорода (диаграмма $\mu_{O_2} - T$), а в фации инертного поведения кислорода – температура и химический потенциал серы (диаграмма $\mu_{S_2} - T$).

ДИАГРАММА ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ КИСЛОРОДА И СЕРЫ ПРИ 800°K

Диаграмма $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$, на которой определяются поля устойчивости сульфидов и окислов меди, железа и марганца при температуре 800°K, представлена на фиг. 81. Фазовые соотношения, намеченные на диаграмме, определяются особенностями химического сродства рассматриваемых металлов к кислороду и сере. Марганец выделяется своим исключительно высоким химическим сродством к кислороду: относительный химический потенциал кислорода реакции $2Mn + O_2 = 2MnO$ крайне низок: $\mu_{O_2} - 155,9$ ккал (при температуре 800°K), что определяет совершенную неустойчивость марганца в природе в самородном состоянии и стабильные ассоциации его закиси с самородными железом и медью. Но высокое сродство к кислороду устанавливается только для двухвалентного марганца, и дальнейшее его окисление происходит с трудом: закись марганца (мангаозит) устойчива с магнетитом в широком интервале окислительно-восстановительных условий, а в ассоциациях окислов степень окисления железа обычно выше, чем степень оки-



Ф и г. 81. Минеральные фации железных, марганцевых и медных сульфидно-окисных руд на диаграмме $\mu_{O_2} - \mu_{S_2}$ ($T = 800^\circ K$)

сления марганца ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{MnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ и т.д.). С другой стороны, металлическая медь окисляется с большим трудом и с повышением кислородного потенциала устойчива в самородном состоянии в следующем ряду ассоциаций: $\text{Cu} + \text{Fe} + \text{MnO}$, $\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{MnO}$, $\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Mn}_3\text{O}_4$, $\text{Cu} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$, замещаясь далее купритом $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ и затем теноритом CuO . В рудных месторождениях ассоциация самородной меди с окислами и гидроокислами железа и марганца обычна. Двухвалентный марганец обнаруживает высокое химическое сродство к сере: равновесный относительный потенциал серы для реакции $2\text{Mn} + \text{S}_2 = 2\text{MnS}$ низок: $\int \text{S}_2 = -107,8$ ккал ($T = 800^\circ\text{K}$). Но дальнейший переход к дисульфиду марганца требует очень высокого потенциала серы, так что моносulfид марганца (алабандин) устойчив в широком диапазоне $\int \text{S}_2$, встречаясь в рудных месторождениях в ассоциациях и с моносulfидом, и с дисульфидом железа. Двухвалентное состояние марганца в sulfидах и окислах, таким образом, значительно более стабильно по сравнению с двухвалентным состоянием железа. Пирротин сменяется пиритом при умеренном потенциале серы, тогда как алабандин MnS является, по-видимому, единственным стабильным sulfидом марганца при $T = 800^\circ\text{K}$. Гауерит MnS_2 — крайне редкий низкотемпературный минерал, который встречается в осадочных породах и рудах (например, в Чиатурском марганцевом месторождении).

Устанавливаются близкие пределы устойчивости самородных железа и меди в отношении химического потенциала серы, но медь несколько более устойчива: намечается небольшое поле стабильности парагенезиса $\text{Cu} + \text{FeS}$. Ассоциация самородной меди с троилитом в железном метеорите описана И.А.Юдиным (Минералы, 1960). Область устойчивости sulfидов меди показана на диаграмме схематично, так как наиболее устойчивый sulfид меди — халькозин Cu_2S образует твердые растворы с дигени-том Cu_9S_5 , борнитом Cu_5FeS_4 и халькопиритом CuFeS_2 , которые в полной мере учесть не представилось возможным. Экспериментально они исследовались во многих работах (Yung, Kullerud, 1966; Бретт, 1969 и др.). Область устойчивости халькозина (и халькозиновых твердых растворов) очень широка, что соответствует образованию этого минерала в самых различных геологических условиях. Халькозин встречается как собственно магматический минерал, будучи связан "с магмами, бедными серой, и заключен в виде тончайших капелек в ранних силикатах, например, в интрузиве в Скаергаарде, Гренландия; в Доросе, Юго-Западная Африка" (Рамдор, 1962, стр. 454). В титано-магнетитовых габбро Волковского и Серебрянского месторождений на Урале халькозин находится в ассоциации с борнитом и магнетитом (Константинов и др., 1965). Крупнозерни-

тый белый халькозин встречается в пегматитах. В гидротермальных рудных жилах отмечаются ассоциации халькозина с пиритом, халькопиритом, борнитом. В окислительной обстановке халькозин образуется как продукт вторичного сульфидного обогащения на колчеданных месторождениях, где он замещает халькопирит, галенит, сфалерит, пирит и другие сульфиды первичных руд. Это хорошо согласуется с соотношениями халькозина с другими сульфидами, намеченными на диаграмме: в отличие от других сульфидов, халькозин устойчив в окислительной обстановке, в которой неустойчивы все другие сульфиды (фации $Cu_2S + Fe_2O_3 + Mn_3O_4$; $Cu_2S + Mn_3O_4 + FeSO_4$ на фиг. 81). Халькозиновые руды зон вторичного обогащения сульфидных месторождений распространены очень широко. На них приходится значительная часть мировой добычи меди. Халькозин встречается также в осадочных породах, например, в красноцветных медистых песчаниках. В этих условиях наряду с халькозином образуются окислы меди - куприт Cu_2O и тенорит CuO . Более высокие степени окисления меди в природных минералах неизвестны. Куприт образуется в экзогенных условиях (широко распространен в зоне окисления медных месторождений или в осадочных породах, например, в фосфоритовых конкрециях). Тенорит (медная чернь) - также типичный экзогенный минерал, хотя и распространенный менее широко. Известны находки его в возгонах вулканов на Камчатке и в Италии вместе с гематитом, тридимитом, афтиталитом (Минералы, 1965). Также в основном в экзогенных условиях встречаются ассоциации минералов фаций курнакита и пиролюзита. Пиролюзит - широко распространенный минерал в зонах окисления марганцевых месторождений, в больших массах он отлагался в осадочных рудах в прибрежных частях морских и озерных бассейнов в условиях доступа кислорода. Сравнительно редко пиролюзит образуется в гидротермальных месторождениях в условиях крайне окислительной среды. В кварцевых золотоносных и других жилах он образует яснокристаллические выделения, известные под названием полианита (описаны в Чехословакии, в Египте, в Австралии и в других местах). Пиролюзит в них находится в ассоциации с манганитом, браунитом, гаусманитом среди кварц-барит-кальцитовой жильной массы (Минералы, 1965). Такие высокоокислительные условия могли создаваться, по-видимому, во взаимодействии глубинных гидротерм с поверхностными вадозовыми водами. Так или иначе, но их наличие свидетельствует об очень высоком верхнем пределе кислородного потенциала гипогенного минералообразования.

Аналогично крайне высокий потенциал серы определяется появлением в гипогенных рудах таких минералов, как гауерит и ковеллин: месторож-

дения Бьютт (штат Монтана, США), Тсумеб (Южная Африка), Бор (Югославия), Бенца Бихорулуй (Румыния) и др.

Таким образом, в гипогенном рудообразовании устанавливаются очень широкие вариации режима как серы (от ассоциации троилита с самородными медью или железом до появления гипогенных ковеллина и гауэрита), так и кислорода (от ассоциаций пирротина до появления окислов меди и пиролюзита). Но в преобладающих типах оруденения вариации режима серы и кислорода более умеренны, хотя они и фиксируются нередко в пределах одного рудного тела или месторождения. Особенно показательны явления вертикальной окислительно-восстановительной зональности на месторождениях малой глубинности. Так, в медно-никелевых месторождениях Западной Сибири магнетит, развитый на верхних горизонтах, сменяется с глубиной пиритом и пирротинном, что интерпретируется как первичная зональность отложения, обусловленная изменением режима серы и кислорода (Константинов, 1965, стр. 59). На некоторых месторождениях устанавливается еще более значительный диапазон изменения окислительно-восстановительных условий. Например, на Кутимском железорудном месторождении на Урале гематитовые руды верхних горизонтов сменяются с глубиной магнетитовыми (мушкетовидными), затем пиритовыми и пирротиновыми рудами (Кожевников, Первухин, 1939).

Перейдем к анализу режима серы при инертном поведении кислорода и затем к анализу режима кислорода при инертном поведении серы.

ДИАГРАММА ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ СЕРЫ — ТЕМПЕРАТУРА

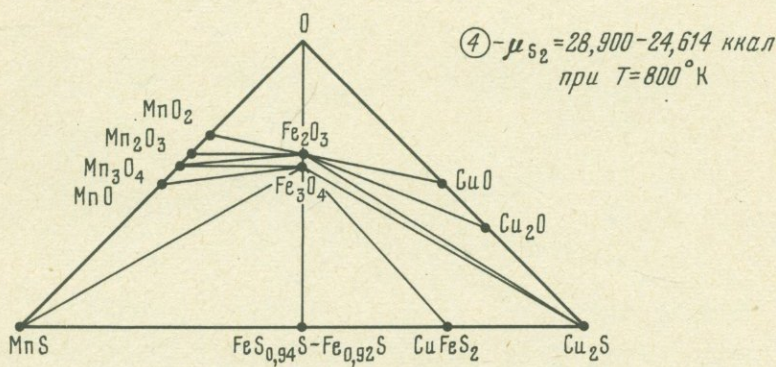
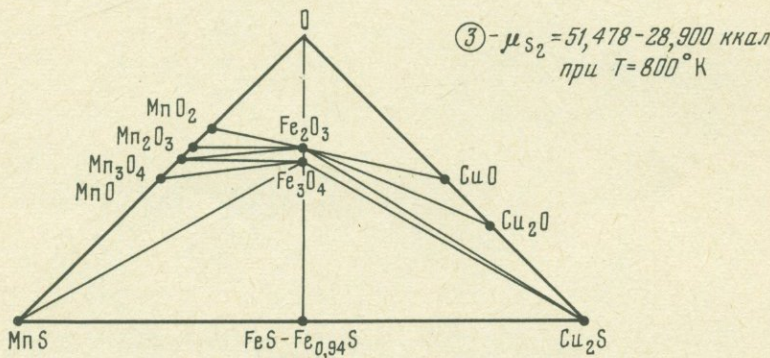
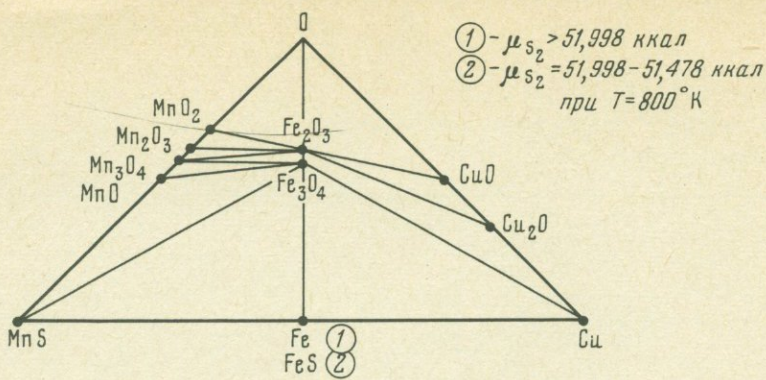
Рассмотрим путем построения диаграммы $\mu_{S_2} - T$ (при инертном поведении кислорода) минеральные фации сначала марганцевых, железных и медных руд, а затем привлечем данные по другим металлам. Основные реакции приведены в табл. 33. Реакции между сульфидами и окислами железа, меди и марганца с участием газообразной серы приведены на диаграмме (фиг. 82). Ими определяются минеральные фации, рассматриваемые ниже в порядке повышения химического потенциала серы (парагенетические схемы 1 \rightarrow 9 (фиг. 83 и 84) относятся к изотермическому сечению диаграммы при 800°K).

В фации очень низкого потенциала серы (см. фиг. 83, фация 1) устойчив только один сульфид — алабандин $MnS + Fe + Cu$. В рудных месторождениях ассоциации алабандина с железом и медью неизвестны, но как искусственный продукт алабандин возникает при многих металлургических процессах и встречается в штейнах. Алабандин, железо и медь могут ас-

Т а б л и ц а 33

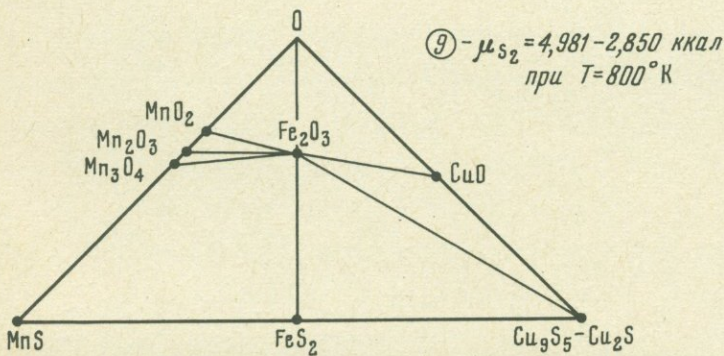
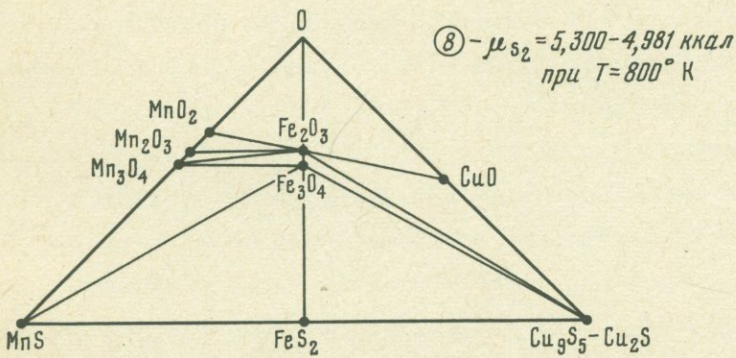
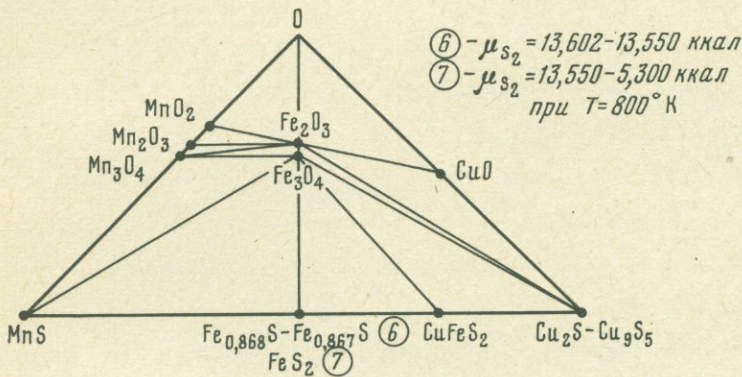
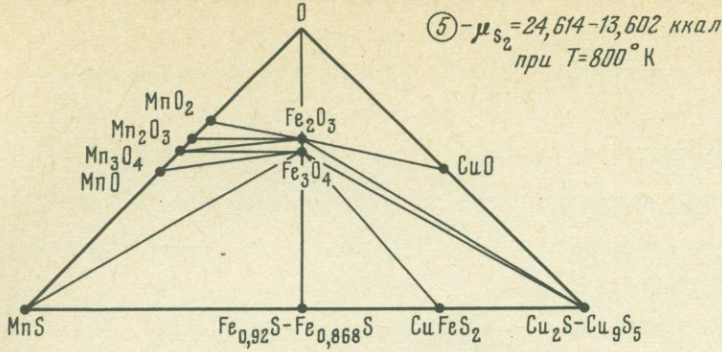
Реакции между сульфидами и окислами при участии газообразной серы (S_2)

Реакция	$-\Delta Z_T^0$, ккал		
	298°K	800°K	1200°K
$8FeO + S_2 = 2FeS + Fe_3O_4$	83,746	53,974	35,402
$2Fe + S_2 = 2FeS$	67,558	51,998	40,838
$4Cu + S_2 = 2Cu_2S$	60,588	51,478	46,634
$2Cu_2S + 4Fe_xS + S_2 = 4CuFeS_2$	(53,200)	28,900	(9,000)
$2Fe_xS + S_2 = 2FeS_2$	(46,700)	13,550	-
$4CuFeS_2 + S_2 = 4FeS_2 + 2Cu_2S$	(43,852)	-	-
$4Cu_2O + S_2 = 2Cu_2S + 4CuO$	42,492	24,614	13,118
$8MnO + S_2 = 2MnS + 2Mn_3O_4$	42,270	13,602	-9,610
$3Fe_3O_4 + S_2 = FeS_2 + 4Fe_2O_3$	39,038	4,981	-
$0,615Fe_2O_3 + S_2 = 0,769FeS_2 + 0,462FeSO_4$	29,242	2,340	-
$2Cu_{9+x}S + S_2 = 18CuS$	(23,000)	(2,900)	-
$2MnS + S_2 = 2MnS_2$	23,096	-	-
$S_2(\text{газ}) = 2S(\text{ж})$	-19,220	--	-
$2,667Co + S_2 = 0,667Co_4S_{3+x}$	-	-	(32,420)
$1,6Co_4S_{3+x} + S_2 = 3,6Co_9S_8$	-	-	(20,015)
$2Co_4S_{3+x} + S_2 = 8CoS_{1+x}$	-	-	(23,550)
$4FeSiO_4 + S_2 = 2Fe_xS + 4SiO_2 + 2Fe_3O_4$	54,946	33,272	22,154
$2Ni_3S_2 + S_2 = 6NiS$	(49,800)	(29,700)	-
$2Ni_6S_5 + S_2 = 12NiS$	-	(29,960)	(9,890)
$4Ni_3S_2 + S_2 = 2Ni_6S_5$	(44,400)	(29,440)	(17,310)
$0,5Co_9S_8 + S_2 = 1,5Co_3S_4$	(40,250)	(24,200)	-
$6Co_xS + S_2 = 2Co_3S_4$	-	19,910	-
$2Co_xS + S_2 = 2CoS_2$	-	(15,492)	(-7,900)
$Co_3S_4 + S_2 = 3CoS_2$	(42,500)	15,250	-
$2Ni_xS + S_2 = 2NiS_2$	-	12,200	-
$2PtS + S_2 = 2PtS_2$	23,272	(2,029)	-
$2Co_9S_8 + S_2 = 18Co_xS$	23,124	26,410	-
$3Ni + S_2 = Ni_3S_2$	67,100	48,000	-
$4SnS + S_2 = 2Sn_2S_3$	61,329	28,954	-
$2Sn_2S_3 + S_2 = 4SnS_2$	29,035	11,980	-



Ф и г. 83. Парагенетические схемы к диаграмме фиг.82 для условий низкого химического потенциала серы ($T = 800^\circ\text{K}$)

социировать с манганозитом, магнетитом и купритом. Возрастание потенциала серы приводит к замещению железа троилитом, а меди халькозином (см. фиг. 83, фации 2 и 3). С самородным железом, как и с магнетитом, устойчив моносульфид железа стехиометрического состава (троилит). При очень низком химическом потенциале серы троилит устойчив в парагенезисе с железом и магнетитом, например, в метеоритах (Рамдор, 1962, стр.570). С возрастанием потенциала серы в равновесие с магнетитом вступает пирротин, все более бедный железом, что на диаграмме



Ф и г. 84. Парагенетические схемы к фиг.82 для условий умеренного и высокого μ_{S_2} при $T = 800^\circ \text{K}$

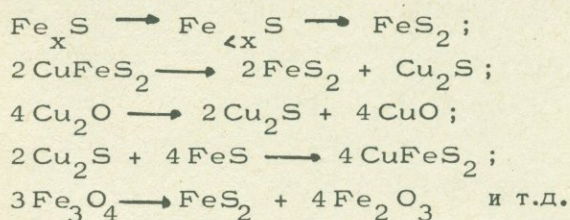
отображается пунктирными линиями постоянного состава пирротина (пределы содержания железа в нем для каждой фации показаны также на треугольных схемах, см. фиг. 83 и 84). На диаграмме $\mu S_2 - T$ схематически намечена верхняя граница устойчивости парагенезиса халькозина с пирротином (переход от фации 3 к фации 4, см. фиг. 83). Эта граница усложняется наличием борнита Cu_5FeS_4 , парагенезис которого с пирротином хотя и редко, но встречается в рудных месторождениях. С халькозином он образует твердые растворы. Но данных по борниту для детального расчета равновесия недостаточно. Поэтому граница халькопиритового поля на диаграмме проведена приблизительно с использованием экспериментальных данных П.Б.Бартона и П.Тулмина (1968). В фациях халькопирит-пирротиновых руд (см. фиг. 83 и 84, фации 4,5) устойчивы пирротины с дефицитом железа ($Fe <_{0,94} S$). В ассоциации с этими минералами может входить магнетит, как в титаномagnetитовых медных рудах Кируны или в магнезиальных магнетитовых скарнах Якутии (Маракушев, 1958). Халькопиритовое поле в значительной части совмещается также с полем устойчивости пирита, в котором пирротин неустойчив (см. фиг. 84, фация 7). Ассоциация магнетит + пирит + халькопирит распространена в рудных месторождениях очень широко. С дальнейшим повышением химического потенциала серы халькопирит вытесняется ассоциацией пирита с минералами халькозинового ряда (халькозином, дигенитом, борнитом). В этих фациях высокого потенциала серы (см. фиг. 84, фации 8,9) магнетит неустойчив, разлагаясь на ассоциацию гематита с пиритом. Пирит-гематитовая ассоциация встречается в своеобразных гематит-пирит-кварцевых (кремнистых) образованиях некоторых колчеданных месторождений на Южном Урале, возникая или в конечные стадии гипогенного оруденения или в связи с зонами окисления. Эти кремнистые пиритсодержащие породы, окрашенные в красный цвет тонко распыленным гематитом нередко цементируют брекчии первичных сульфидных руд.

Устойчивость сульфидов и окислов других металлов в пределах выделенных фаций иллюстрируется графиком (фиг. 85), составленным по расчетам равновесий в табл. 33 и данным о химическом сродстве металлов к сере. С самородными медью и железом, как следует из диаграммы, устойчивы многие моносulfиды - MnS , MoS_2 , CaS , ZnS , CdS . С другой стороны, такие металлы, как Co , Ni , Sn , W , Pb , Ru , Pt , Ag , значительно перекрывают поля устойчивости сульфидов железа и меди, что согласуется с данными о парагенетических ассоциациях в рудных месторождениях, хотя имеются отдельные несоответствия, на которых и остановимся. Согласно расчетам, представленным на фиг. 85, кажется маловероятным стабильный парагенезис платины с халькопиритом и совершен-

но невероятен парагенезис ее с пиритом. Но в рудных месторождениях ассоциация платины с халькопиритом не представляет редкости. Например медно-никелевые и платиновые месторождения Феои в Норвегии, Сэндслут в Трансваале или Мельбури в Тасмании характеризуются таким набором минералов: пирротин, халькопирит, пентландит, платина, магнетит (Рамдор, 1962, стр. 1113). Возможно, эти минералы не являются одновременно, и медная минерализация относится к более поздней, относительно низкотемпературной стадии, наложенной на платиновую минерализацию: $(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Pt} + \text{Fe}_x\text{S}) \longrightarrow (\text{CuFeS}_2 + \text{Fe}_{<x}\text{S})$. Не исключена возможность и того, что нижняя граница устойчивости халькопирита, определенная, как отмечалось на диаграмме, приблизительно, располагается в области несколько более низкого потенциала серы, так что халькопирит частично перекрывается с полем устойчивости платины.

Примером руд, в которых явно выражено наложение нескольких стадий оруденения, могут служить полиминеральные руды Садбери в Канаде, в которых устанавливается следующий набор минералов, распространенных в разнообразных сочетаниях: пирротин, пентландит, халькопирит, пирит, ильменит, магнетит, платина, сперилит, кубанит, сфалерит, галенит, паркерит, марказит, молибденит, гессит, теллур, маухерит, станнит (Рамдор, 1962, стр.1108). В этом примере имело место наложение на руды, вероятно, магматического происхождения не одной, а нескольких стадий гидротермального процесса, что привело к образованию явно неравномерных ассоциаций (платина + пирит, пирит + марказит и т.д.).

Процессы гидротермального оруденения, охватывающие часто значительные отрезки геологического времени, обычно проявляют отчетливо регрессивный характер: каждая последующая стадия оруденения является более низкотемпературной по отношению к предыдущей стадии. Как следует из построений на фиг.82 и 85, падение температуры должно приводить к замещениям минералов, не содержащих серу и малосернистые сульфиды, сульфидами, более богатыми серой:



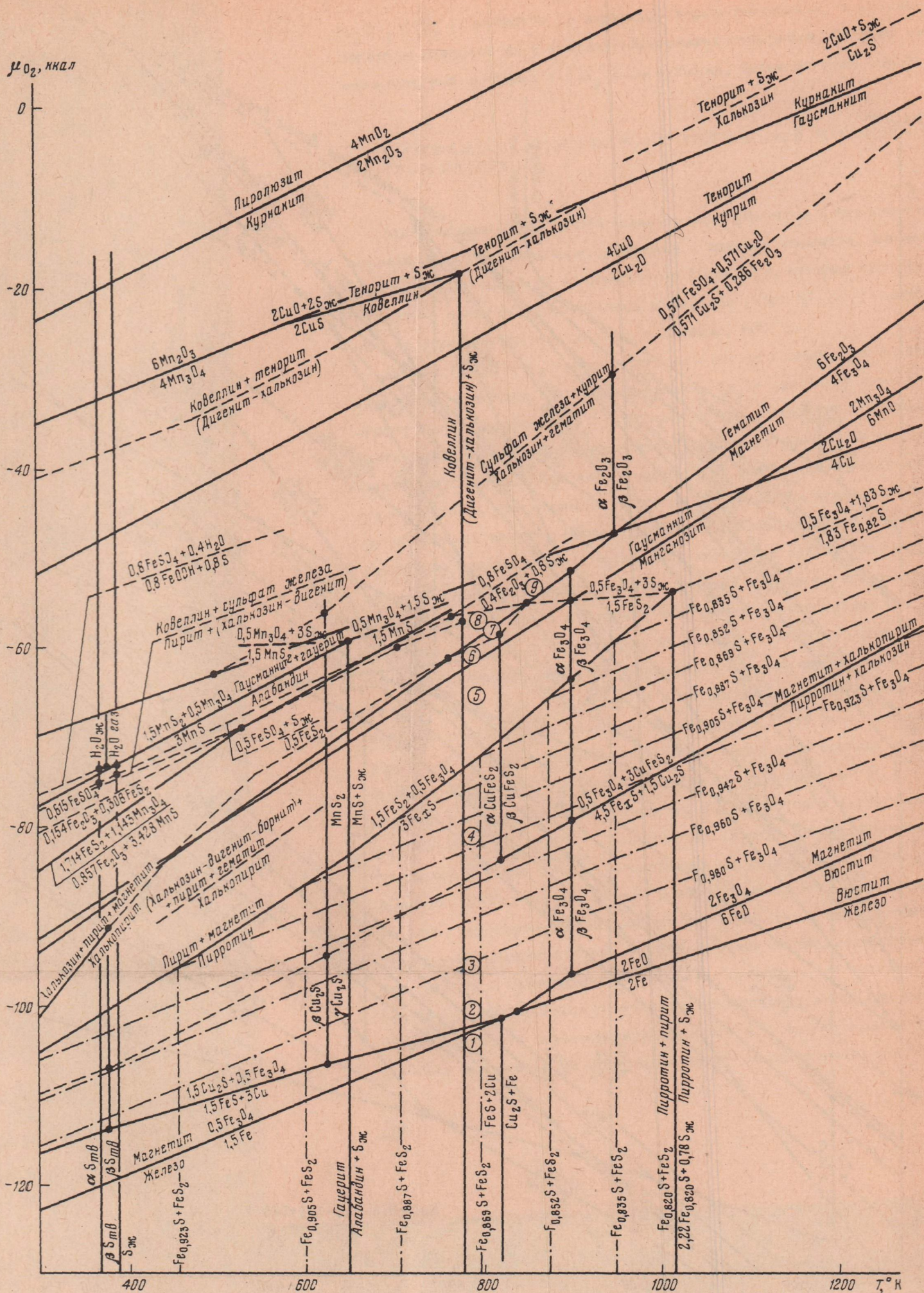
Такая направленность метасоматических замещений давно привлекала внимание, создавая иллюзию того, что к конечным стадиям рудообразования химический потенциал серы неизменно возрастает. Реакции поглощения минералами серы (S_2), как и любого другого летучего компонента (O_2 ,

H_2O , CO_2), являются по характеру экзотермическими, и падение температуры смещает их в сторону образования сульфидов, богатых серой: малосернистый сульфид + (S_2) \rightarrow сульфид, более богатый серой.

ДИАГРАММА ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КИСЛОРОДА - ТЕМПЕРАТУРА

Минеральные фации в отношении этих параметров (при инертном поведении серы) по реакциям сульфидов и окислов марганца, железа и меди (табл. 34) намечены на диаграмме (фиг. 86), которая поясняется треугольными схемами парагенезисов минералов (фиг. 87, 88), составленными для изотермического сечения диаграммы 800°K .

Фации 1, 2, 3 и 4 отвечают условиям низкого химического потенциала кислорода, в которых устойчив пирротин, тогда как пирит имеет крайне ограниченную устойчивость (исключаются его ассоциации с железом и магнетитом). В фациях более высокого потенциала кислорода пирротин полностью неустойчив, вытесняясь ассоциацией магнетита с пиритом. На эту ограниченность устойчивости пирротина в отношении химического потенциала кислорода впервые обратил внимание Д.С.Коржинский (1948). В пирротиновых фациях низкого потенциала кислорода состав пирротина закономерно изменяется в зависимости от режима кислорода и температуры, причем характер этого изменения неодинаков в ассоциациях его с пиритом и в парагенезисах с магнетитом, что намечено на диаграмме двумя системами пунктирных линий фиксированного состава пирротина ($\text{Fe}_x\text{S} + \text{FeS}_2$ и $\text{Fe}_x\text{S} + \text{Fe}_3\text{O}_4$). В равновесии с пиритом состав пирротина определяется главным образом температурой, хотя эта зависимость, вероятно, не является строгой вследствие вариаций в составе пирротина отношения сульфидного и дисульфидного ионов (S^{2-} и $(\text{S}_2)^{2-}$ и связанного с этим изменения отношения двухвалентного и трехвалентного железа Fe^{II} и Fe^{III} . В последних работах по мессбауэровской спектроскопии наличие Fe^{III} в пирротине не фиксируется (Марфунин, Мкртчян, 1967), так что вопрос требует дальнейшего исследования. Кроме того, некоторое влияние может оказывать отклонение от стехиометрических соотношений состава пирита. Все эти особенности состава минералов связаны с химическим потенциалом кислорода, от которого зависит состав гидротермальных растворов (соотношения в них двухвалентного и трехвалентного железа, дисульфидного и моносульфидного ионов и т.д.). Поэтому положение на диаграмме линий фиксированного состава пирротин-

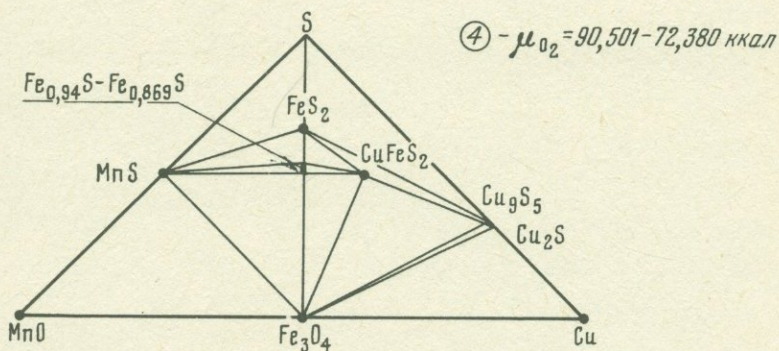
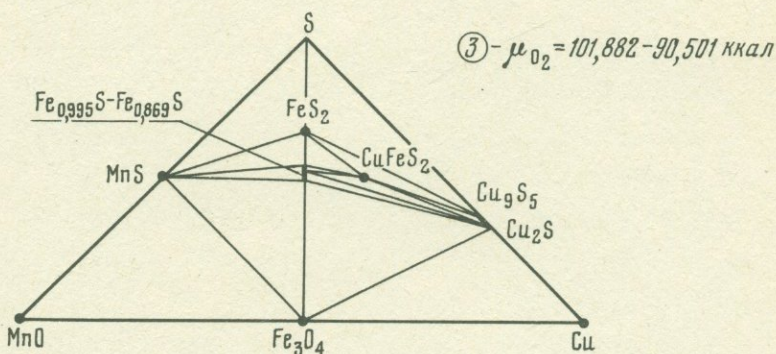
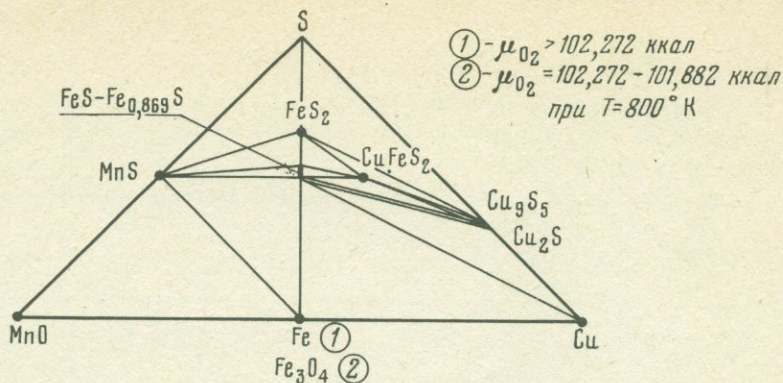


Фиг. 86. Диаграмма μ_{O_2} сульфидов и окислов марганца, железа и меди.
 Цифры в кружках отвечают парагенетическим диаграммам на фиг. 87 и 88

Т а б л и ц а 34

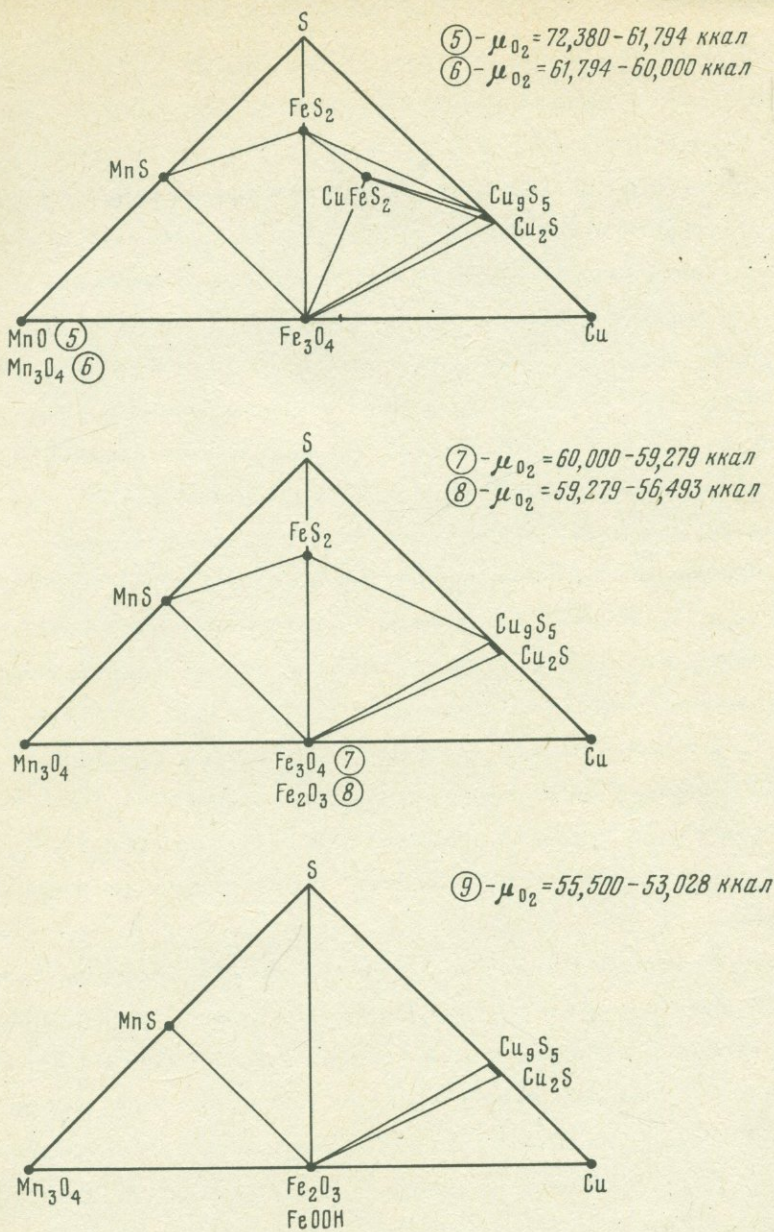
Реакции сульфидов и окислов марганца, железа и меди с газообразным кислородом, определяющие границы минеральных фаций и субфаций

Реакция	- ΔZ_T^0 , ккал		
	298°K	800°K	1200°K
$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	(133,688)	(103,752)	84,108
$1,5\text{Fe} + \text{O}_2 = 0,5\text{Fe}_3\text{O}_4$	121,547	102,272	(88,185)
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	(117,500)	(101,778)	89,544
$1,5\text{FeS} + 3\text{Cu} + \text{O}_2 = 1,5\text{Cu}_2\text{S} + 0,5\text{Fe}_3\text{O}_4$	116,300	101,882	92,533
$4,5\text{Fe}_x\text{S} + 1,5\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 0,5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{CuFeS}_2$	(111,850)	84,980	(64,000)
$3\text{FeS}_{1+x} + \text{O}_2 = 0,5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1,5\text{FeS}_2$	105,200	72,380	-
$6\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = 0,5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4,5\text{FeS}_2 + 3\text{Cu}_2\text{S}$	(101,150)	-	-
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	93,992	59,279	29,892
$6\text{MnO} + \text{O}_2 = 2\text{Mn}_3\text{O}_4$	92,308	61,794	38,022
$0,857\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3,428\text{MnS} + \text{O}_2 =$ $= 1,714\text{FeS}_2 + 1,143\text{Mn}_3\text{O}_4$	84,703	(50,450)	-
$0,522\text{MnS} + 0,261\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 =$ $= 0,522\text{FeSO}_4 + 1,171\text{Mn}_3\text{O}_4$	(81,352)	(54,805)	-
$0,154\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,308\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = 0,615\text{FeSO}_4$	80,584	55,500	-
$0,5\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = 0,5\text{FeSO}_4 + \text{S}(\text{ж})$	(78,227)	(55,623)	-
$1,83\text{Fe}_{0,82}\text{S} + \text{O}_2 = 0,5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1,83\text{S}(\text{ж})$	-	(63,025)	(55,611)
$1,5\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = 0,5\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{S}(\text{ж})$	-	(56,315)	(53,425)
$1,333\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = 0,667\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2,667\text{S}(\text{ж})$	-	(56,493)	(50,412)
$3\text{MnS} + \text{O}_2 = 1,5\text{MnS}_2 + 0,5\text{Mn}_3\text{O}_4$	77,927	-	-
$0,571\text{Cu}_2\text{S} + 0,286\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 =$ $= 0,571\text{FeSO}_4 + 0,571\text{Cu}_2\text{O}$	-	(42,473)	(10,165)
$4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$	70,044	53,028	40,420
$2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{CuO}$	51,948	26,164	6,904
$4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Mn}_2\text{O}_3$	35,326	15,882	1,752
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{S}(\text{ж})$	-	(14,957)	(-4,155)
$2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{MnO}_2$	23,465	0,002	(-18,192)



Фиг. 87. Парагенетические схемы к диаграмме*фиг. 86 (восстановительные условия)

на $\text{Fe}_x\text{S} + \text{FeS}_2$, параллельное оси μ_{O_2} , является схематическим. Особый интерес представляют равновесия пирротина с магнетитом. В общем случае пирротин в этом парагенезисе богаче железом по сравнению с пирротинном из ассоциации с пиритом (см. фиг. 87), но с повышением кислородного потенциала составы пирротина этих двух ассоциаций сближаются и становятся одинаковыми вдоль линии полного разложения пирротина на магнетит и пирит. Отношение $\text{Fe} : \text{S}$ в пирротине с магнетитом срав-



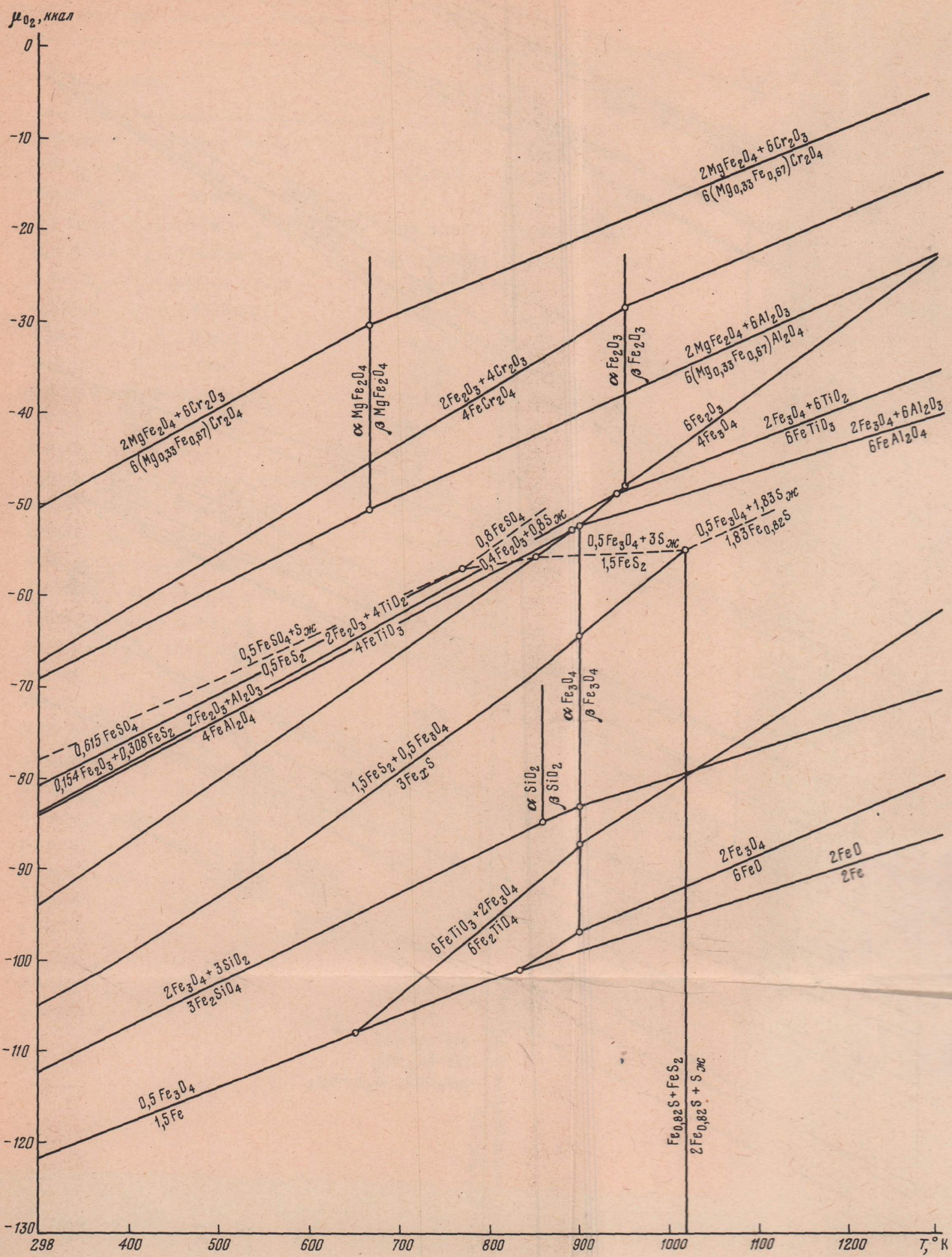
Фиг. 88. Парагенетические схемы к фиг. 86 (окислительные условия)

нительно мало зависит от температуры, определяясь главным образом химическим потенциалом кислорода, и, следовательно, этот парагенезис является очень важным в познании геохимических условий минералообразования. В ассоциации с магнетитом и самородным железом (граница фаций 1, 2) устойчив троилит или пирротин, близкий к стехиометрическому составу FeS . Последовательное снижение отношения $Fe:S$ в пирротине из магнетитовых ассоциаций прослеживается в фациях пирротин-халькозинновой (3) и магнетит-халькопиритовой (4), в которой пирротин вытесня-

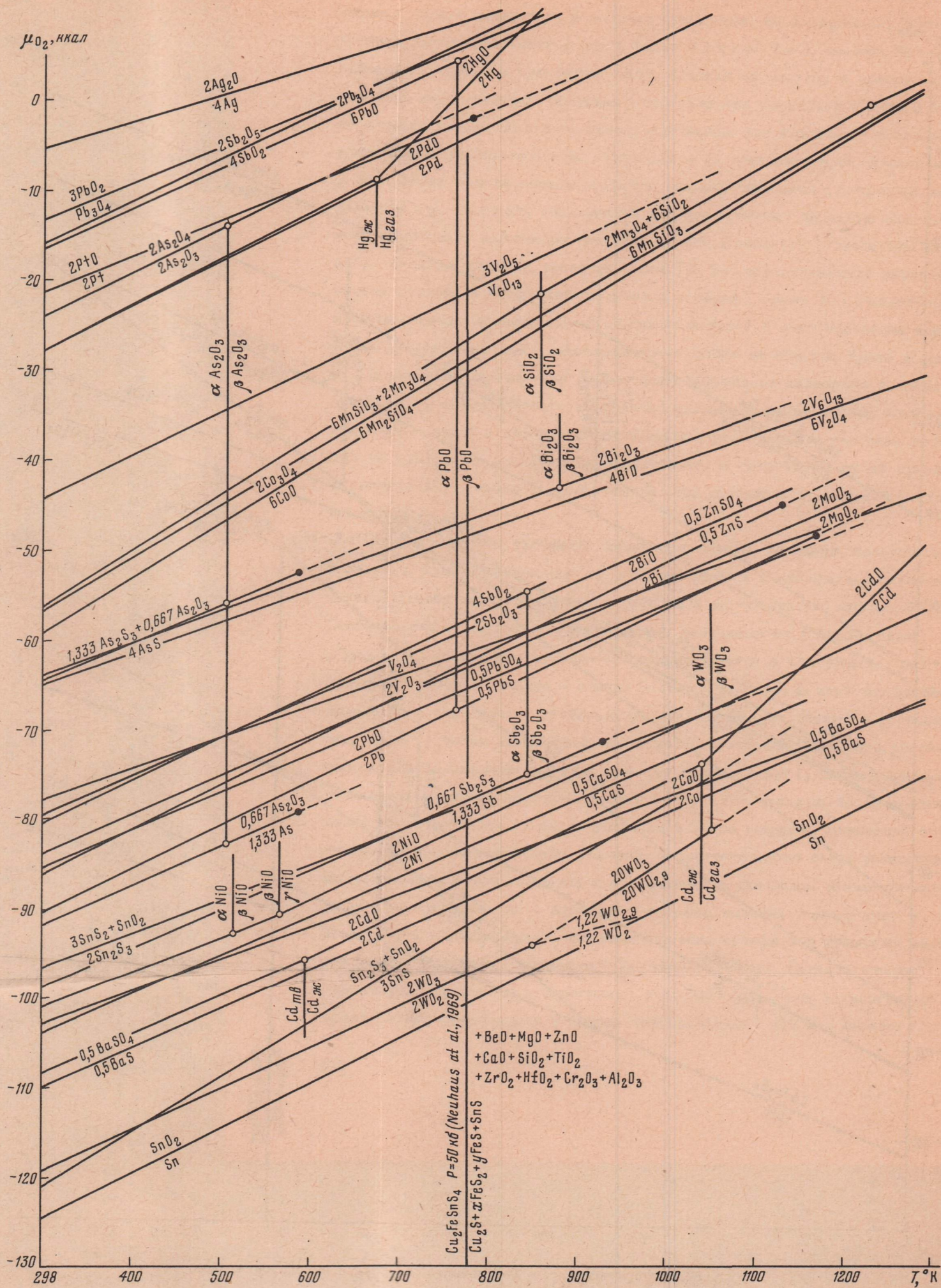
ется пиритом с переходом к фации 5 (см. фиг. 88). Дальнейшее повышение кислородного потенциала сопровождается расширением области устойчивости пирита, магнетита и медных сульфидов, не содержащих железа, которые вытесняют халькопирит (фации 5 и 6 → 7 и 8, см. фиг. 88). Устойчивость пирита и сульфидов меди, близких по составу к халькозину в довольно окислительных условиях (особенно при умеренной и низкой температуре), хорошо подтверждается изучением зон вторичного обогащения колчеданных месторождений, связанных с их поверхностным окислением. В этих зонах обычно концентрируются медные минералы (халькозин, ковеллин и др.) и пирит, образующий так называемую "пиритную сыпучку", непосредственно подстилающую зону бурого железняка ("железную шляпу"). Фации, в которых устойчив пирит (7, 8), ограничиваются парагенезисами окислов и гидроокислов железа с серой (фация 9). Гидроокислы железа нередко ассоциируют с самородной серой в зоне окисления колчеданных месторождений (месторождение Блява на Южном Урале и др.).

Дальнейшее повышение химического потенциала кислорода должно приводить к неустойчивости ассоциации окислов и гидроокислов железа и марганца с серой и образованию сульфатов, равновесия с участием которых на диаграмме показаны приблизительно. В гипогенных рудах сульфаты марганца и железа не встречаются, что связано с их высокой растворимостью.

Более стабильны сульфаты щелочноземельных металлов, положение которых в рассмотренных фациях в сопоставлении с сульфатами железа, цинка и свинца характеризуется в табл. 35 и на графиках (фиг. 89, 90). Стабильность сульфатов ограничивается реакциями их с сульфидами (сульфид + кислород = сульфат). Она понижается в следующем ряду металлов: барий - кальций - свинец - цинк - железо. В этой же последовательности повышается стабильность сульфидов, устойчивых в условиях все более и более высокого кислородного потенциала. Наиболее устойчивым в ряду сульфатов является сульфат бария (барит), широко распространенный в рудных месторождениях (тогда как сульфид бария практически не встречается). Барит устойчив в очень широком диапазоне окислительно-восстановительных условий, и соответственно очень разнообразны ассоциации этого минерала с сульфидами и окислами. Менее распространен сульфат кальция - ангидрит (сульфид кальция - ольдгамит - встречается в метеоритах). Взаимоотношения сульфата и сульфида кальция рассматривались Ларимером (Larimer, 1968). Сульфат свинца (англезит) образуется в экзогенных условиях, тогда как в гипогенных рудах свинец представлен в форме моносульфида (PbS - галенит).



Фиг. 89. Диаграмма μ_{O_2} - T сульфидов, окислов и силикатов железа



Фиг. 90. Диаграмма μ_{O_2} -T сульфатов, сульфидов, окислов и силикатов различных металлов

Т а б л и ц а 35

Реакции сульфатов, сульфидов, окислов и силикатов
различных металлов с газообразным кислородом

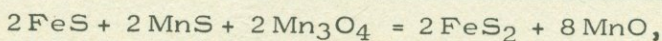
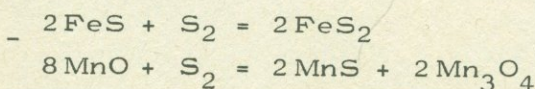
Реакция	$-\Delta Z_T^0$, ккал		
	298°K	800°K	1200°K
$3 \text{SnS} + \text{O}_2 = \text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{SnO}_2$	120,375	90,387	-
$2 \text{WO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{WO}_3$	119,062	96,440	-
$20 \text{WO}_{2,9} + \text{O}_2 = 20 \text{WO}_3$	-	(93,520)	75,330
$0,5 \text{BaS} + \text{O}_2 = 0,5 \text{BaSO}_4$	109,887	87,938	70,748
$0,5 \text{CaS} + \text{O}_2 = 0,5 \text{CaSO}_4$	103,841	82,316	66,057
$2 \text{Sn}_2\text{S}_3 + \text{O}_2 = \text{SnO}_2 + 3 \text{SnS}_2$	96,155	77,657	-
$0,5 \text{PbS} + \text{O}_2 = 0,5 \text{PbSO}_4$	85,699	64,559	-
$2 \text{MoO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{MoO}_3$	82,102	62,098	-
$2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4 \text{SbO}_2$	80,410	56,742	-
$0,5 \text{ZnS} + \text{O}_2 = 0,5 \text{ZnSO}_4$	79,200	57,764	-
$2 \text{V}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{V}_2\text{O}_4$	78,005	60,006	47,005
$6 \text{V}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{V}_6\text{O}_{13}$	65,000	47,000	34,000
$4 \text{AsS} + \text{O}_2 = 1,333 \text{As}_2\text{S}_3 + 0,667 \text{As}_2\text{O}_3$	64,433	56,175	-
$4 \text{BiO} + \text{O}_2 = 2 \text{Bi}_2\text{O}_3$	63,884	45,822	-
$6 \text{CoO} + \text{O}_2 = 2 \text{Co}_3\text{O}_4$	59,420	28,620	1,932
$6 \text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 6 \text{MnSiO}_3 + 2 \text{Mn}_3\text{O}_4$	56,800	26,634	3,388
$6 \text{MnSiO}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{Mn}_3\text{O}_4 + 6 \text{SiO}_2$	56,164	25,092	1,926
$2 \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{As}_2\text{O}_4$	24,001	-	-
$6 \text{PbO} + \text{O}_2 = 2 \text{Pb}_3\text{O}_4$	16,538	-6,464	-
$4 \text{SbO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{Sb}_2\text{O}_5$	16,000	-8,260	-
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 3 \text{PbO}_2$	13,268	-7,526	-
$6 \text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{O}_2 = 6 \text{FeTiO}_3 + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4$	(137,138)	95,582	68,124
$4 \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{Al}_2\text{O}_3$	84,204	57,591	(38,805)
$4 \text{FeTiO}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{TiO}_2$	84,088	55,727	(35,933)
$6 \text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6 \text{Al}_2\text{O}_4$	(79,316)	(56,756)	43,266
$6 \text{FeTiO}_3 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6 \text{TiO}_2$	(79,142)	(53,960)	38,958
$6 (\text{Mg}_{0,33} \text{Fe}_{0,67}) \text{Al}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 =$ $= 2 \text{MgFe}_2\text{O}_4 + 6 \text{Al}_2\text{O}_3$	69,207	44,656	26,718
$4 \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{Cr}_2\text{O}_3$	67,500	37,317	17,797
$6 (\text{Mg}_{0,33} \text{Fe}_{0,67}) \text{Cr}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 =$ $= 2 \text{MgFe}_2\text{O}_4 + 6 \text{Cr}_2\text{O}_3$	50,584	24,877	8,566
$3 \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{SiO}_2$	112,304	87,647	73,473

Еще в большей мере это относится к взаимоотношениям сульфата цинка (цинкозита) и моносulfида цинка (сфалерита).

На диаграммах (см. фиг. 89, 90) видно положение в окислительно-восстановительных минеральных фациях многих других минералов, обычных в рудных месторождениях.

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СУЛЬФИДАХ И ОКИСЛАХ

Точки пересечения моновариантных линий на диаграммах (фиг. 82, 85, 86, 89 и 90) соответствуют температурам минеральных равновесий при инертном поведении металлов, кислорода и серы, так как в этих точках фиксированы химические потенциалы μ_{O_2} , μ_{S_2} и температура. Ими определяются границы температурных фаций оруденений, определяющиеся реакциями между минералами, в которых уравниваются все компоненты. Например, на диаграмме (см. фиг. 85) пересекаются линии равновесия пирита с пирротинном (схематическая реакция $2FeS + S_2 = 2FeS_2$) и равновесия алабандина с гаусманитом и манганозитом ($8MnO + S_2 = 2MnS + 2Mn_3O_4$). В точке пересечения, отвечающей температуре $800^\circ K$, достигается равновесие всех перечисленных минералов. Соответствующая реакция получается простым вычитанием реакций двух пересекающихся равновесий:



т.е. пиротин + алабандин + гаусманит = пирит + манганозит. Она определяет границу двух температурных фаций - пирит-манганозитовой ($T < 800^\circ K$) и пирротин-алабандин-гаусманитовой ($T > 800^\circ K$). Аналогично можно судить о температурной устойчивости многих других рудных ассоциаций, определяющихся пересечением линий независимых равновесий на диаграммах $\mu_{S_2} - T$ и $\mu_{O_2} - T$. Эти пересечения имеют очень большое значение в исследовании температурного режима оруденения, так же как и полиморфные превращения в минералах. На рассматриваемых диаграммах полиморфные превращения выражаются линиями, перпендикулярными осям температуры, так как в общем случае они не зависят от химических потенциалов кислорода или серы. Эти линии отвечают температурам равновесия двух модификаций, при которых их изобарные потенциалы (свободные энергии) становятся одинаковыми: $Z_1 = Z_2$, $\Delta Z_{T,P} = 0$. Но их теплоемкость, энтропия, коэффициенты сжимаемости и термического расширения и мольные объемы в точках равновесных превращений в общем случае неодинаковы и испытывают скачки: $C_{p2} - C_{p1} = \Delta C_p$,

$S_2 - S_1 = \Delta S_{T,P}$, $V_2 - V_1 = \Delta V_{T,P}$. В некоторых предельных случаях фиксируются только скачки теплоемкости ΔC_p , тогда как тепловой и объемный эффекты отсутствуют. Согласно классификации Эренфеста, такие превращения относятся к фазовым переходам второго рода, так как в точках этих превращений первые производные термодинамического потенциала: энтропия $S = -(\partial Z / \partial T)_P$ и объем $V = (\partial Z / \partial P)_T$ остаются неизменными, а испытывают скачки вторые его производные: теплоемкость $C_p = -T(\partial^2 Z / \partial T^2)_P$, сжимаемость $\beta = -1/V(\partial^2 Z / \partial P^2)$ и коэффициент теплового расширения $\alpha = 1/V(\partial^2 Z / \partial T \partial P)$. Такие соотношения прослеживаются в разнообразных типах соединений (Kelley, 1960): металлах (железо, $\alpha \neq \beta$, $T_{пр} = 1033^\circ\text{K}$, точка Кюри), окислах (Fe_2O_3 , $\beta \neq \gamma$, $T = 1050^\circ$, $\Delta C_p^0 = -2,44$, $\Delta S_{1050}^0 = 0$), силикатах (NaAlSiO_4 , $\alpha \neq \beta$, $T = 467^\circ$, $\Delta C_p^0 = -3,32$, $\Delta S_{467}^0 = 0$), $\beta \neq \gamma$, $T = 1180^\circ$, $\Delta C_p^0 = -3,05$, $\Delta S_{1180}^0 = 0$) и т.д. В сульфидах они изучены слабо. Примером является дисульфид титана TiS_2 , который кристаллизуется в тригональной сингонии и имеет две модификации: $\alpha \neq \beta$, $T_{пр} = 420^\circ\text{K}$, $\Delta C_p^0 = -2,4$ кал, $\Delta S_{420}^0 = 0$ (Верятин и др., 1965).

Зависимость температурного превращения этого типа от давления выражается очень сложно, так как энтропийный и объемный эффекты реакций равны нулю, и использование уравнения Клаузиуса-Клапейрона приводит к неопределенности: $dP/dT = \Delta S/\Delta V = 0/0$, раскрытие которой по правилу Лопиталья дает уравнение, выведенные Эренфестом (цит. по: Базаров, 1961):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}; \quad \frac{dP}{dT} = - \frac{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}.$$

Они показывают, что для установления взаимозависимости равновесных температуры и давления необходимы детальные данные не только по теплоемкости, но и по изобарическому расширению и изотермическому сжатию модификаций, которые обычно отсутствуют.

В фазовых переходах первого рода, более изученных в минералогии, образование высокотемпературных модификаций сопровождается в общем случае скачкообразными снижениями теплоемкости и возрастанием энтропии минерала (отношение $\Delta S/\Delta C_p$ в точке превращения имеет отрицательное значение). Полиморфные превращения в минералах с большими энтропийными и объемными эффектами и малым изменением теплоемкости осуществляются обычно необратимо, со значительным перегревом фаз. Они выделяются в минералогии в особый тип монотропных превращений в отличие от легко обратимых энантиотропных превращений. Экспериментальные данные по температурам монотропных превращений обычно не отно-

сятся к условиям равновесного сосуществования модификаций. Это некоторые критические температуры, значительно отличающиеся от равновесных и существенно зависящие от ряда кинетических факторов. Условия равновесия в этих случаях более надежно определяются путем термодинамического расчета, чем непосредственным экспериментом.

В сводке полиморфных превращений сульфидов и окислов (табл. 36) Указана температура превращения минерала при нагревании, устанавливаемая экспериментально, и вероятная температура равновесного превращения. Эти температуры практически одинаковы для энантиотропных превращений, но для монотропных превращений они существенно различаются, причем равновесная температура (определяемая термодинамическими расчетами или путем косвенных данных об устойчивости полиморфных модификаций в рудных месторождениях) во многих случаях может быть оценена очень приблизительно.

Перейдем к характеристике полиморфных превращений. Наиболее низкотемпературным в сульфидах является $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращение дигенита (кубического халькозина), фиксирующееся при $348 - 351^\circ\text{K}$. Превращение является очень сложным, так как минерал непостоянен по составу, и в высокотемпературной β -форме обычно наблюдаются отклонения от состава $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. В более богатом медью джарленте $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ различаются тетрагональная и кубическая модификации, переходящие одна в другую также при очень низкой температуре $\sim 373^\circ\text{K}$ (100°C) (Куллеруд, 1966). Собственно халькозин Cu_2S кристаллизуется в ромбической сингонии и при нагревании переходит в гексагональную модификацию ($\sim 90 - 110^\circ\text{C}$), что сопровождается значительным эндотермическим эффектом. Но теплоемкость минерала меняется при этом не очень значительно. В медных рудах обычны параморфозы ромбического халькозина по гексагональной модификации и кубическому дигениту. Гексагональный халькозин устойчив до температуры 623° , переходя затем в кубическую модификацию.

Обратимое превращение моноклинного акантита в кубический аргентит происходит при 452° , причем более высокотемпературный аргентит представлен двумя модификациями с температурой перехода $\sim 850^\circ$ (температура плавления $\sim 1110^\circ$). В рудах обычны псевдоморфозы акантита по аргентиту.

Температура обратимого перехода киноварь \rightleftharpoons метациннабарит ($\sim 617^\circ$) существенно зависит от примесей: замещение ртути железом и цинком или серы селеном и теллуrom значительно понижает температуру превращения, расширяя область устойчивости метациннабарита. Благодаря влиянию этих примесей превращения минералов затрудняется, и в рудах обычна

Т а б л и ц а 36

Полиморфные превращения в окислах и сульфидах

Реакция	$\Delta V,$ см ³	$\Delta S_{T}^{\circ},$ кал	$\Delta C_{P,T}^{\circ},$ кал	$\frac{\Delta S_{T}^{\circ}}{\Delta C_{P,T}^{\circ}}$	$\frac{\Delta S_{T}^{\circ}}{\Delta V^{\circ}},$ атм/град	Темпе- ратура равно- весия, °К	Темпе- ратура превра- щения при на- грева- нии, °К
1	2	3	4	5	6	7	8
$\alpha Ti_3O_5 = \beta Ti_3O_5$	-	4,98	-3,54	-1,41	(52,07)	-	450
$\alpha Ti_2O_3 = \beta Ti_2O_3$	-	0,45	-2,13	-0,211	(250,0)	-	473
Клаудетит αAs_2O_3 (монокл.) = арсенолит βAs_2O_3 (куб.)	3,96	8,09	0	∞	84,355	506	582
Бунзениит αNiO (ромб.) = бунзениит βNiO (куб.)	-	0	-1,44	0	-	525	525
Бунзениит βNiO (куб.) = бунзениит γNiO (куб.)	-	0	-1,56	0	-	565	565
Глет αPbO (тетр.) = массикот βPbO (ромб.)	-0,76	0,10	-1,42	-0,07	-5,43	762	-
Сенармонтит αSb_2O_3 (ромб.) = валентинит βSb_2O_3 (куб.)	2,2	-	-	-	(151,84)	-	843
Кварц αSiO_2 (триг.) = кварц βSiO_2 (гекс.)	0,179	0,175	-1,74	-0,10	40,34	806	866
Бисмит αBi_2O_3 (монокл.) = бисмит βBi_2O_3 (тетр.)	2,16	-	-	-	(154,37)	-	848
Анатаз αTiO_2 (тетр.) = рутил βTiO_2 (тетр.)	-1,7	0,083	-0,06	-1,374	-2,018	884	-
Магнетит αFe_3O_4 (куб.) = магнетит βFe_3O_4 (куб.)	-	0	-	0	-	900	900
Гематит αFe_2O_3 (ромб.) = гематит βFe_2O_3 (ромб.)	-	0,17	-4,77	-0,036	(702,0)	950	950
Гематит βFe_2O_3 (ромб.) = гематит γFe_2O_3 (ромб.)	-	0	-2,44	0	-	1050	1050
αWO_3 (монокл.) = βWO_3 (тетр.)	-	0,39	-	-	(200,0)	-	1050

Т а б л и ц а 36 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8
Кварц β SiO_2 (гекс.) = тридимит γ SiO_2 (гекс.)	2,81	0,105	0,03	35,00	1,54	1140	1140
α TiO (куб.) = β TiO (куб.)	0,13	0,65	0,63	1,032	206,45	-	1264
Гаусманит α Mn_3O_4 (тетр.) = гаусманит β Mn_3O_4 (куб.)	0,135	3,44	-0,20	-17,4	1052,07	1445	1445
Бадделейт α ZrO_2 (монокл.) = руфит β ZrO_2 (тетр.)	-1,97	0,961	-1,35	-0,712	20,27	-	1478
Тридимит γ SiO_2 (гекс.) = кристобалит δ SiO_2 (куб.)	-1,68	0,029	-0,28	-0,104	-0,71	-	1743
Дигенит α $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (куб.) = дигенит β $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (куб.)	-	-	-	-	-	-	351
Джарлейт α $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ (тетр.) = джарлейт β $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ (куб.)	-	-	-	-	-	-	373
Халькозин α Cu_2S (ромб.) = халькозин β Cu_2S (гекс.)	0,03	2,44	-0,14	-17,42	3356,9	376	376
Пирротин α FeS (монокл.) = пирротин β FeS (гекс.)	0,37	1,38	1,52	0,907	153,6	411	> 573
α TiS_2 (триг.) = β TiS_2 (триг.)	-	0	-2,4	0	-	420	420
Акантит α Ag_2S (монокл.) = аргентит β Ag_2S (куб.)	0,6	2,23	-1,42	-1,57	153,6	452	452
Пирротин β FeS (гекс.) = пирротин γ FeS (гекс.)	-	0,2	-3,77	-0,053	(825,8)	598	-
Киноварь α HgS (гекс.) = метациннабарит β HgS (куб.)	1,753	1,54	-	-	70,4	617	617
Миллерит α NiS (триг.) = миллерит β NiS (гекс.)	-	-	-	-	-	-	623
Марказит α FeS_2 (ромб.) = пирит β FeS_2 (куб.)	-0,638	-	-	-	(-150,0)	-	808
Герценбергит α SnS (ромб.) = герценбергит β SnS (?)	-	0,18	-2,03	-0,089	(800,0)	-	875
α SnS_2 (триг.) = β SnS_2 (?)	-	-	-	-	-	965	965
α TiS (гекс.) = β TiS (гекс.)	-	-	-	-	-	973	973
Хоулит α CdS (куб.) = гринолит β CdS (гекс.)	0,06	-	-	-	(1981,1)	973	973
Сфалерит α ZnS (куб.) = вюртцит β ZnS (гекс.)	0,016	2,84	-0,07	-40,06	7330,3	1293	1293

ассоциация метациннабарита и киновари. В регрессивном процессе рудообразования метациннабарит образуется в ранние стадии и впоследствии замещается киноварью, но как правило, не полностью.

Взаимоотношения моноклинного и гексагонального пирротинов очень сложны. Указанная в табл. 36 температура превращения 411°K относится к стехиометрическому составу FeS , но моноклинная форма такого состава неустойчива и превращается в тетрагональную модификацию. Условия этого превращения не изучены. Стабилизации моноклинного пирротина благоприятствует обогащение его состава серой относительно железа, и пирротины $\text{Fe}_{0,87}\text{S}$ сохраняют моноклинную сингонию до температуры порядка $580-600^{\circ}$. Судя по умеренному отношению $\Delta S / \Delta C_p = 0,9$, превращение стехиометрического пирротина FeS должно быть хорошо обратимым. Однако заторможенность его увеличивается с повышением дефицита железа, и в рудах обычно совместное нахождение моноклинной (магнитной) и гексагональной (парамагнитной) модификаций пирротина, несколько различающихся по составу. Взаимное проникновение их является настолько тонким, что отдельные фазы практически не различаются, и магнитная восприимчивость минерала изменяется непрерывно в зависимости от его состава и температуры.

Полиморфное превращение тригонального α -миллерита в β -форму при 623° сопровождается повышением координационного числа никеля с 5 до 6. Можно полагать, что низкотемпературная форма обладает меньшим молекулярным объемом по сравнению с высокотемпературной формой, и давление должно способствовать понижению температуры превращения, но данных для расчета этой зависимости недостаточно. Аналогично по объемным соотношениям монотропное превращение ($\sim 808^{\circ}$) ромбического марказита в кубический пирит - более плотную модификацию FeS_2 . Структуры минералов сходны и характеризуются наличием комплексных ионов S_2^{2-} с расстоянием $\text{S}-\text{S} = 2,05 \text{ \AA}$, а железо по отношению к сере находится в шестерной координации. Но в марказите расстояние $\text{Fe}-\text{S} = 2,30 \text{ \AA}$, а в пирите $\text{Fe}-\text{S} = 2,26 \text{ \AA}$. Сокращение межатомных расстояний с переходом к более высокотемпературной форме свидетельствует о повышении степени ковалентности связей, что должно коррелироваться с понижением молярной теплоемкости минерала. Превращение этих минералов необратимо, и обычно нахождение метастабильного марказита в ассоциации с пиритом.

Имеется мало данных по высокотемпературным превращениям ($T = 875-973^{\circ}$): $\alpha \rightleftharpoons \beta$ герценбергит, $\alpha \text{SnS}_2 = \beta \text{SnS}_2$ и $\alpha \text{TiS} = \beta \text{TiS}$

Сульфиды цинка и кадмия представлены двумя структурными рядами: сфалерит ZnS - хоулит CdS (кубические минералы) и вюрцит ZnS -

гринокит CdS (гексагональные минералы). Первый ряд относительно низкотемпературных сульфидов характеризуется ограниченным изоморфизмом $Zn - Cd$, тогда как в более высокотемпературных гексагональных сульфидах смесимость компонентов полная. Превращение крайних членов этих рядов отвечают температурам: хоулиит αCdS (куб.) = гринокит βCdS (гекс.) - 973° ; сфалерит αZnS (куб.) = вюртцит βZnS (гекс.) - 1293° . Эти соотношения показывают, что замещение цинка кадмием существенно понижает температуру сфалерит-вюртцитового перехода. Аналогичное влияние оказывает вхождение в минерал железа и марганца, расширяющих область устойчивости вюртцита. При этом переход становится все более заторможенным и необратимым. Железистые вюртциты нередко образуются в метастабильном состоянии в результате кристаллизации из кислых растворов при низкой температуре, например, в процессах диагенеза осадочных пород. Переход вюртцита в сфалерит затруднен и полностью не осуществляется.

Равновесия хоулиит - гринокит и сфалерит - вюртцит практически не зависят от давления, характеризуясь большими тепловыми и незначительными объемными эффектами. Теплоемкость минералов в результате реакций мало изменяется, так же как и межатомные расстояния: у сфалерита $Zn - S = 2,35 \text{ \AA}$, у вюртцита $Zn - S = 2,36 \text{ \AA}$. Структуры минералов близки, отвечая кубической и гексагональной плотнейшим упаковкам. В обеих структурах атомы серы расположены между четырьмя атомами цинка, которые находятся в тетраэдрической координации. Известны пять структурных модификаций вюртцита: собственно вюртцит, харлбатит, флейшерит, бёргерит и митраит, из которых первые три кристаллизуются в гексагональной, остальные две в тригональной сингониях. Отмечаются разнообразные тонкие срастания перечисленных модификаций друг с другом и со сфалеритом.

Отметим очень слабую изученность полиморфных превращений в сульфидах. Но и имеющиеся данные свидетельствуют о большой их сложности и разнообразии. Одни из них являются легко обратимыми ($\alpha TiS_2 - \beta TiS_2$, $\alpha Ag_2S - \beta Ag_2S$, $\alpha HgS - \beta HgS$, $\alpha Cu_2S - \beta Cu_2S$ и др.), другие же заторможены и происходят со значительным перегревом или переохлаждением фаз, что связано с неблагоприятным соотношением термодинамических параметров (высокое отношение $\Delta S / \Delta C_p$) и с влиянием непостоянства состава минералов ($\alpha FeS - \beta FeS$, $\alpha FeS_2 - \beta FeS_2$, $\alpha ZnS - \beta ZnS$ и др.). Полиморфные превращения в окислах исключительно широко представлены и ранообразны. Полностью обратимые переходы ($\Delta S \approx 0$) прослеживаются в бунзените NiO ($\alpha_{ромб} \rightleftharpoons \beta_{куб}$ при $525^{\circ}K$,

$\beta_{\text{куб}} \rightleftharpoons \gamma_{\text{куб}}$ при 565°); магнетите ($\alpha_{\text{куб}} \rightleftharpoons \beta_{\text{куб}}$ при 900°) и гематите ($\beta_{\text{ромб}} \rightleftharpoons \gamma_{\text{ромб}}$ при 1050°). Близкие к ним энантиотропные превращения отмечаются в кварце ($\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 856°K), гематите ($\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 950°) и некоторых других окислах. Они характеризуются очень малыми тепловыми эффектами при значительном изменении теплоемкости. Резко заторможенные превращения, сопровождающиеся значительной перестройкой кристаллической структуры минералов, характерны для окислов мышьяка (моноклинный клаудетит = кубический арсенолит), сурьмы (ромбический сенармонтит = кубический валентинит) и висмута (моноклинный бисмит = тетрагональный бисмит), окислов циркония (бадделейт = руфит) и других минералов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Остановимся на некоторых результатах выполненной работы в связи с направлениями дальнейших исследований.

1. К наиболее сложным проблемам минералогии относятся соотношения ионности-ковалентности химических связей и их энергетических показателей (прочности и "жесткости"). В настоящей работе выявились ряды минералов, в которых повышение прочности связей коррелируется с возрастанием степени их ионности (ряды ионного усиления связей), и ряды минералов, в которых прослеживается противоположная тенденция ковалентного усиления связей (см. фиг. 6). В первых упрочение связей сопровождается увеличением межъядерных расстояний, искажением атомных структур относительно низкой координации и заменой их структурами более высокой координации (например, TiO_2 (к.ч.=6) \longrightarrow ZrO_2 (к.ч.=7) \longrightarrow HfO_2 (к.ч.=8) и др.). Во вторых намечаются противоположные тенденции: усиление связей ведет к уменьшению межатомных расстояний, искажению структур высокой координации и образованию группировок атомов с более низким координационным числом, например, PbO_2 (к.ч.=6) \longrightarrow SnO_2 \longrightarrow GeO_2 \longrightarrow SiO_2 (к.ч.=4) и др. (см. фиг. 2, 3, 5). В сульфидах и окислах щелочноземельных металлов прослеживаются обе эти тенденции: максимальная в группе этих соединений прочность связей кальция с кислородом и серой понижается в ряду соединений $\text{Ca} \longrightarrow \text{Sr} \longrightarrow \text{Ba}$ (ионное ослабление связей) и в ряду $\text{Ca} \longrightarrow \text{Mg} \longrightarrow \text{Be}$ (ковалентное ослабление связей). Намеченные ряды минералов нуждаются в дополнительной количественной характеристике путем исследования эффективных зарядов атомов.

2. Рассчитаны строгие количественные характеристики химического сродства и показатели индифферентности металлов к кислороду и сере ("показатели самородности"). В результате наметились закономерные ряды металлов по химическому сродству их к сере и кислороду, которыми определяются стабильные ассоциации: сульфидов с оксидами и силикатами в широком диапазоне температур 298-1300°K. Ряды сродства к сере и кислороду хорошо коррелируются со многими фундаментальными химическими характеристиками металлов (атомными радиусами, см. фиг. 39),

кислотно-щелочными свойствами и т.д. Устанавливается периодический закон изменения сродства металлов к сере относительно сродства к кислороду (см. фиг. 41). Намеченные закономерности должны иметь непосредственное значение в решении многих вопросов генезиса сульфидно-окисного оруденения, и желательны дальнейшие уточнения и детализация путем синтеза парагенезисов сульфидов и окислов, силикатов и самородных металлов.

3. Рассчитаны диаграммы температурной зависимости идеального распределения металлов между сульфидами, окислами и силикатами (см. фиг. 42 - 66). Но они только в небольшой мере подкреплены данными реального распределения металлов между минералами в рудных месторождениях. Их детализация и экспериментальное уточнение в дальнейшем должны привести к разработке эффективных минералогических термометров процессов оруденения.

4. Анализ силикатных равновесий позволил установить ряд химического сродства металлов к ортосиликатам относительно сродства к метасиликатам ($T > 1000^{\circ}\text{K}$): $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Be} > \text{Zn} > \text{Pb} \gg \text{Ca} > \text{Ba} > \text{Sr} \gg \text{Na} > \text{K}$, на основе которого выведены температурные зависимости распределения металлов (см. фиг. 67 - 73). Распределение рудных металлов (железа, никеля, кобальта, платиноидов) между оливинами и пироксенами играет очень важную роль в исследовании генезиса рудных образований в комплексах ультраосновных пород.

5. Превращение алюмосиликатов в силикаты алюминия (чему способствуют повышение давление и снижение температуры) резко повышает химическое сродство их к натрию и снижает сродство к калию. Осуществление этого превращения с переходом к глубинным зонам Земли способствует освобождению и миграции калия в верхние горизонты и связыванию натрия в глубинных зонах, что согласуется с данными о геохимическом различии земной коры и мантии. Диаграммы распределения щелочей между алюмосиликатами осложняются большим разнообразием и метастабильным существованием их структурных разновидностей. Моноклинная структура щелочного полевого шпата благоприятна для вхождения в его состав калия, а триклинная структура способствует вхождению натрия. Увеличение степени триклинности повышает химическое сродство щелочного полевого шпата к натрию относительно калия (санидин — анортотлаз и др.). Альбит разупорядоченной структуры (high-albite) значительно легче смешивается с калиевым полевым шпатом по сравнению с упорядоченным альбитом (low-albite), что очень сильно влияет на положение расчетных изотерм распределения калия и натрия между минералами (см. фиг. 78 и др.). Этот эффект должен учитываться также при рас-

смотрении равновесия плагиоклазов с кали-натровыми щелочными полевыми шпатами.

6. Установлен следующий ряд понижения относительного химического сродства минералов к магнию и повышения сродства к железу (при высокой температуре): фториды (F_2^{2-}) → гидраты $[OH_2^{2-}]$ → сульфаты $[SO_4]^{2-}$ → карбонаты $[CO_3]^{2-}$ → метасиликаты $[SiO_3]^{2-}$ → ортосиликаты оливиновой структуры $[SiO_4]_{0,5}^{2-}$ → ортосиликаты со структурой шпинели $[SiO_4]_{0,5}^{2-}$ → шпинелиды $[Al_2O_4]^{2-}$ → молибдаты $[MoO_4]^{2-}$ → простые окислы (O^{2-}) → титанаты $[TiO_3]^{2-}$ → хромиты $[Cr_2O_4]^{2-}$ → хлориды (Cl_2^{2-}) → моносulfиды (S^{2-}) → дисulfиды (S_2) $_{0,5}^{2-}$. Этим рядом определяется положение сульфидов и окислов среди других минералов. Примечательно, что переход кремния из четверной координации в шестерную, который происходит с увеличением давления в глубинных зонах Земли резко повышает сродство силикатов к железу и снижает к магнию (Akimoto, Fujisawa, 1968). Предполагается, что химическое сродство минералов к магнию и железу отражает более общие особенности их сродства к петрогенным и рудным элементам, но этот вопрос нуждается в дальнейшей доработке.

7. В силу того, что сера является более крупным анионом по сравнению с кислородом, в сульфиде проявляется тенденция к образованию атомных конфигураций с более высоким координационным числом по сравнению с окислами: Cu_2S (к.ч. = 3) - Cu_2O (к.ч. = 2), PbS (к.ч. = 6) - PbO (к.ч. = 4), La_2S_3 (к.ч. = 8) - La_2O_3 (к.ч. = 7) и т.д. Соответственно и полиморфные превращения с повышением координационного числа металла, которым способствуют повышение давления и снижение температуры, в сульфиде осуществляется легче, чем в окислах. Эти соотношения отражают общую закономерность, распространяющуюся на все типы химических соединений. Повышению координационного числа атомных структур способствует возрастание размера как аниона, так и катиона соединений. Например, $NaCl$ (к.ч. = 6 → к.ч. = 8 при $P = 95$ кбар), KCl (к.ч. = 6 → к.ч. = 8 при $P = 20$ кбар), $RbCl$ (к.ч. = 6 → к.ч. = 8 при $P = 5$ кбар), $CsCl$ (к.ч. = 8 при $P = 1$ кбар) или CrF (к.ч. = 6 → к.ч. = 8 при $P = 31$ кбар = 31 кбар), $CsCl$, $CsBr$, CsI (к.ч. = 8 при $P = 1$ атм) и т.д. (Neuhauser et al., 1965).

8. Изменение структуры минералов в точках полиморфных превращений (см. табл. 36) резко изменяет характер их химического сродства к металлам. Например, медь, железо, марганец в равновесии с фалеритом - вюрцит концентрируются преимущественно в составе вюрцита (см. фиг. 46), и увеличение содержания этих металлов расширяет область устойчивости вюрцитовой структуры, что равносильно в данном случае снижению

давления или повышению температуры. Это осложняет взаимоотношения полиморфных модификаций, ассоциации которых становятся устойчивыми в некоторых интервалах температуры и давления: сфалерит $Zn_{0,898}Cu_{0,003}S$ + медистый вюрцит $Zn_{0,868}Cu_{0,041}S$ (Rrenzel, Ottemann, 1967) и др. Вопрос осложняется также различным отклонением полиморфных модификаций от стехиометрических соотношений, что обусловлено неодинаковым химическим сродством их к катионам различной валентности (двух- и трехвалентное железо и т.д.) и к комплексным ионам типа дисульфидного иона $(S_2)^{2-}$. Например, отклонение от стехиометрии нарастает в ряду троилит (стехиометрический FeS) - гексагональный пирротин ($Fe = 47,8 \sim 47,0$ атомн.%) - моноклинный пирротин ($Fe \sim 47,0 - 46,5$ атомн.%). Этим обусловлены ассоциации пирротинов различной структуры в рудных месторождениях, причем в интервале составов 50,0-48,0 атомн.% Fe существует твердый раствор минералов (Carpenter, Desborough, 1964).

Заторможенность полиморфных превращений обусловлена также кинетическими факторами, особенно для монотропных превращений, характеризующихся высокими абсолютными значениями отношения $\Delta S_T / \Delta C_p$ в отличие от энантиотропных превращений с величинами $\Delta S_T / \Delta C_p$, близкими к нулю.

9. Диаграммы минеральных фаций сульфидно-окисного оруденения рассчитаны для температурного интервала 298 - 1300°K (см. фиг.81-90). Они характеризуют геохимический режим сульфидно-окисного оруденения в отношении кислорода и серы многих типов рудных месторождений (железных, марганцевых, медных и др.) в различные температурные стадии их формирования. Ранние стадии оруденения на многих рудных месторождениях характеризуются малосернистым оруденением, которое обычно сменяется оруденением дисульфидным, более богатым серой (пирротин → пирротин, более богатый серой → пирит и т.д.). Это принято связывать с возрастанием химического потенциала серы к концу рудоотложения. Но в свете фациальных построений (см.фиг.85 и др.) эту смену можно непосредственно связать с падением температуры при постоянстве или некотором снижении химического потенциала серы. Реакциям с поглощением серы: малосернистые сульфиды + $(S_2) =$ сульфиды, более богатые серой, как и любых других летучих компонентов (O_2, H_2O, CO_2), особенно благоприятствует понижение температуры. Предполагаемые фации сульфидно-окисного оруденения намечены лишь в общих чертах, и детализация их применительно к конкретным типам оруденения с постановкой специальных экспериментальных работ и широким использованием минералогических материалов по рудным месторождениям является насущной

необходимостью дальнейших исследований.

10. В числе важных проблем рудообразования находится проблема избирательности развития сульфидного оруденения: в одних случаях оруденение локализуется исключительно в трещинах и пустотах горных пород, в других оно развивается метасоматически или строго приурочиваясь к минералам и породам определенного состава или независимо от первичного состава пород. Проведенный в работе термодинамический анализ устойчивости, с одной стороны, рудных сульфидов и окислов, с другой стороны, силикатов и окислов, составляющих горные породы (см. фиг. 29, 30, 33, 34 и др.) позволяет связать эти соотношения с различиями режима серы и кислорода в процессах рудообразования.

Многие рудные металлы (Pb, Cu, Zn, Ni и др.), обладая высоким относительным сродством к сере, связываются в сульфидной форме при относительно низкой разности химических потенциалов серы и кислорода $\mu_{S_2} - \mu_{O_2}$ в условиях, когда стабильными являются все породообразующие силикаты (см. фиг. 30 и др.). Метасоматические явления в этих условиях практически исключаются, и сульфидное оруденение локализуется в пустотах горных пород (в миндалинах эффузивов, трещинах, порах, полостях выщелачивания и т.д.). С возрастанием химического потенциала серы относительно кислорода ($\mu_{S_2} - \mu_{O_2}$) породообразующие минералы становятся неустойчивыми по отношению к сульфидному оруденению, замещаясь сульфидами в такой последовательности: PbSiO₃ (аламазит) - Zn₂SiO₄ (виллемит) - FeSiO₃ (ферросилит) - Fe₂SiO₄ (фаязит) - Mn₂SiO₄ (тефроит) - MnSiO₃ (родонит) - Ca₂SiO₄ (ларнит) - CaSiO₃ (волластонит) - Sr₂SiO₄ - Ba₂SiO₄ - CaAlSi₂O₈ (анортит) - Mg₂SiO₄ (форстерит) - MgSiO₃ (энстатит) - NaAlSiO₄ (нефелин) - AlSiO₅ (силлиманит) - NaAlSi₃O₈ (альбит) - KAlSi₃O₈ (ортоклаз) - SiO₂ (кварц) - TiO₂ (рутил).

В начале ряда расположены минералы, легче других замещающиеся сульфидным оруденением. В их состав входят металлы, сульфиды которых труднорастворимы (Pb, Zn, Fe, Mn и др.), они как бы "наследуются" сульфидной рудой, замещающей горную породу. Силикаты петрогенных металлов (Ca, Mg и др.) и анортит более устойчивы. Соответствующие им сульфиды легко растворимы. В гидротермальном процессе они вытесняются сульфидами рудных металлов (Cu, Fe, Zn, Pb и т.д.).

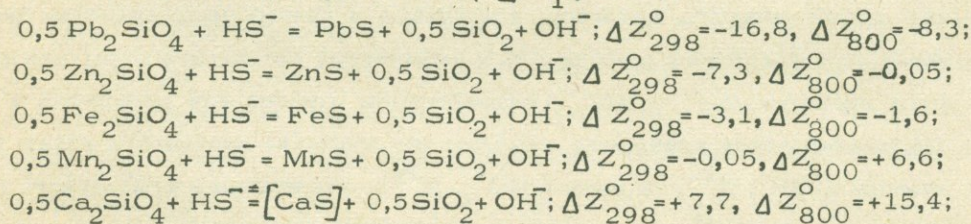
То обстоятельство, что силикаты магния и кальция труднее замещаются сульфидами по сравнению с силикатами железа, имеет большое значение. Оно показывает, что снижение железистости горных пород сокращает возможности метасоматического развития в них сульфидного оруденения. Избирательность сульфидного оруденения в отношении железистых

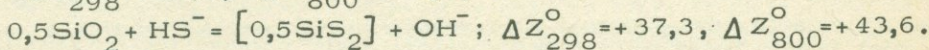
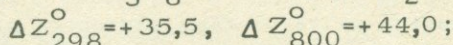
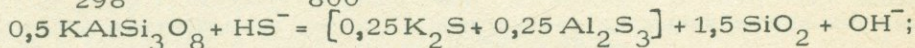
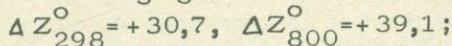
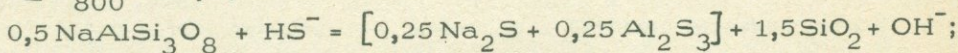
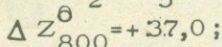
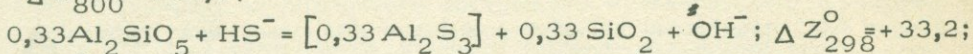
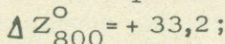
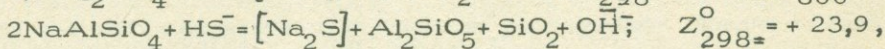
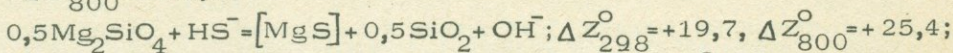
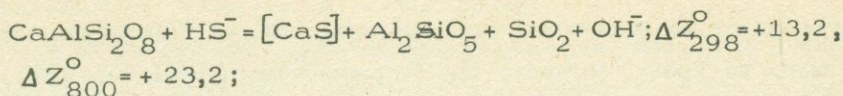
пород отмечалась на многих месторождениях. Так, на Турьинских медных рудниках на Урале, согласно Д.С.Коржинскому (1948, стр. 132), в породах, лишенных железа, "отложения колчеданных руд не происходило". Замечательной особенностью медного оруденения является его избирательный характер: железистые салитовые скарны явились породами, наиболее благоприятными на месторождении для замещения пирит-халькопиритовыми медными рудами.

Алюмосиликаты щелочей и силикаты алюминия являются более "стойкими" в отношении сульфидного оруденения по сравнению с кальциевыми и железо-магнезиальными силикатами. Поэтому темноцветные минералы горных пород и меланократовые участки их такситовых разностей должны замещаться сульфидным оруденением легче полевых шпатов и лейкократовых участков пород. Примеры подобных соотношений устанавливаются по характеру размещения сульфидного оруденения на медно-никелевых месторождениях: "ультраосновные и основные породы замещаются сульфидами легче, чем средние и кислые" (Генезис эндогенных рудных месторождений, 1968, стр. 71). В ряду алюмосиликатов и силикатов алюминия устойчивость минералов возрастает в последовательности: анортит - нефелин - силлиманит - альбит - калиевый полевой шпат. Замещение сульфидами калиевого полевого шпата отвечает условиям такой высокой разности относительных химических потенциалов серы и кислорода ($1/3 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{S}_2 = 1/6 \text{K}_2\text{S}_{\text{раств}} + 1/6 \text{Al}_2\text{S}_3_{\text{раств}} + 1/3 \text{SiO}_2 + \text{O}_2$; $\Delta Z_T^{\circ} = \int \mu_{\text{S}_2} - \int \mu_{\text{O}_2}$), при которой наряду с калиевым полевым шпатом неустойчивы и другие силикаты, так что избирательность сульфидного оруденения уже не имеет места.

Крайнее положение в ряду породообразующих минералов занимают кварц и рутил, устойчивость которых по отношению к сульфидному оруденению очень высока. Кварц большей частью не замещается сульфидами, а накапливается в процессе сульфидного оруденения, освобождаясь при замещении сульфидами силикатов (кварцево-сульфидные жилы и т.д.).

Намеченный ряд устойчивости силикатов по отношению к сульфидному оруденению легко устанавливается также путем расчета минеральных равновесий с участием ионов, который дает большее приближение к условиям гидротермального оруденения (ΔZ_T° , ккал):





В квадратные скобки в этих реакциях заключены легкорастворимые формы сульфидов, которые выносятся растворами, освобождая место для труднорастворимых сульфидов рудных металлов.

11. Кислород и сера являются главными "осадителями" из гидротермальных растворов рудных металлов, и индифферентность металлов к этим элементам (см. табл. 15 и др.) в значительной мере должна определять их миграционную способность и, следовательно, положение в зональных рудных ореолах. Но для количественного выражения этой зависимости необходим расчет равновесий с участием реальных ионных форм нахождения металлов в гидротермальных растворах. Этот сложный вопрос по существу выходит за рамки настоящей работы. В какой-то мере он рассматривался нами в специальной статье (Маракушев и др., в печати) путем построения диаграмм относительных химических потенциалов $\mu_{\text{OH}^-} - \mu_{\text{HS}^-}$ в температурной области 298 - 800°K. На этих диаграммах были рассчитаны для каждого металла области его устойчивости в составе сульфида, окисла, силиката и в растворенном состоянии (в миграционной форме простого или комплексного иона при заданной концентрации, одинаковой для всех металлов).

Соотношением размеров полей ионной устойчивости, рассчитанных применительно к гидротермальному процессу, определяется относительная миграционная способность простых и комплексных ионов металлов. Катионные формы переноса металлов, устойчивые в кислых малосернистых растворах, с повышением щелочности и химической активности серы реагируют с группами OH^- и HS^- с образованием окислов или сульфидов в последовательности понижения химического сродства катионов к ионам кислорода (OH^- , O^{2-}) и серы (HS^- , S^{2-}). Уменьшение химического сродства к группе OH^- соответствует понижению кислотных свойств катионов

металлов ($T = 800^{\circ}\text{K}$): $\text{Pt}^{4+} - \text{Ir}^{3+} - \text{Pt}^{2+} - \text{Sn}^{4+} - \text{Sb}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$
 $- \text{Mn}^{3+} - (\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}) - \text{U}^{4+} - \text{Bi}^{3+} - \text{SbO}^{+} - \text{Sn}^{2+} -$
 $\text{Hg}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Cu}^{2+} - \text{AsO}^{+} - \text{Ti}^{2+} - \text{Cu}^{+} - \text{Co}^{2+} - \text{Zn}^{2+} -$
 $\text{Fe}^{2+} - \text{Mn}^{2+} - \text{BiO}^{+} - \text{Cd}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - \text{Ag}^{+}.$

Ионы с более кислотными свойствами имеют относительно высокое химическое сродство к группе OH^{-} и реагируют с ней с образованием окислов при относительно низкой щелочности ($\mu_{\text{OH}^{-}}$). С возрастанием индифферентности ионов к группе OH^{-} повышается их миграционная способность (стойкость в водных растворах, бедных серой). С повышением потенциала серы миграционная способность металлов ограничивается реакциями

$2/n\text{M}^{n+} + \text{HS}^{-} + \text{OH}^{-} = \text{M}_{2/n}\text{S} + \text{H}_2\text{O}$, причем в тем большей мере, чем выше химическое сродство ионов к группе HS^{-} , которое понижается в последовательности ($T = 800^{\circ}\text{K}$): $\text{Pt}^{4+} - \text{Pt}^{2+} - \text{Ir}^{3+} - \text{Hg}^{2+} -$
 $\text{Sb}^{3+} - \text{As}^{3+} - (\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) - \text{Bi}^{3+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Sn}^{4+} -$
 $\text{Ag}^{+} - \text{Cu}^{+} - \text{Ni}^{2+} - \text{BiO}^{+} - \text{AsO}^{+} - \text{SbO}^{+} - (\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}) -$
 $\text{Zn}^{2+} - \text{Cd}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Sn}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - \text{U}^{4+} - \text{Mn}^{2+}.$

В этом порядке возрастает миграционная способность катионов, рассчитанная по отношению к сульфидному оруденению (без учета возможности образования окислов).

Обобщенный ряд подвижности имеет вид: $\text{Pt}^{4+} - \text{Pt}^{2+} - \text{Ir}^{3+} - \text{Hg}^{2+}$
 $- \text{Sb}^{3+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Sn}^{4+} - (\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}) - \text{Bi}^{3+} - \text{SbO}^{+} - \text{AsO}^{+} -$
 $- \text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{+} - (\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}) - \text{BiO}^{+} - \text{Ni}^{2+} - \text{Ag}^{+} - \text{Zn}^{2+} -$
 $\text{Sn}^{2+} - \text{U}^{4+} - \text{Co}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Cd}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - \text{Mn}^{2+}.$

Он характеризует последовательность нарастания общей индифферентности металлических катионов к ионам кислорода и серы в гидротермальных растворах. Интересен также ряд миграционной способности металлов с учетом преобладающих минеральных форм их нахождения в рудных месторождениях ($T = 800^{\circ}\text{K}$):

$\text{Pt} < \text{Ir} < \text{PtS} < \text{Ir}_2\text{S}_3 < [\text{Hg}] \ll \text{SnO}_2$
 $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{WO}_4 < \text{MoS}_2 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < [\text{HgS}]$
 $[\text{Bi}] < \text{Sb} < \text{Sb}_2\text{S}_3 < \text{Bi}_2\text{S}_3 \ll \text{FeAsS} \ll \text{FeS}_2 < \text{Ag}$
 $< \text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{UO}_2 < \text{FeS}_2 \quad \text{CuS} < \text{Ag}_2\text{S} < \text{Cu}_2\text{S} \quad \text{Cu}_3(\text{Sb}, \text{Bi}, \text{As})\text{S}_3$
 $< \text{NiS} < \text{FeS} < \text{ZnS} < \text{CdS} < \text{CoS} < \text{SnS} < \text{PbS}$
 $\text{FeO}(\text{FeCO}_3) < \text{MnS}(\text{MnO}_s)\text{MnCO}_3$

Этот ряд дает "стандартное" размещение рудной минерализации в зональных ореолах, связанных с основными и ультраосновными породами ($\text{Pt} - \text{Cu} - \text{Ni}$ и др.) или с гранитоидами в соответствии с известным обобщением Эммонса (оловянная - вольфрамовая - висмутовая - золото-серебряная - медная - цинковая - свинцовая, марганцево-карбонатная и другие зоны).

Рассмотренные ряды катионной миграционной способности металлов не в состоянии объяснить высокой подвижности ртути, сурьмы, серебра, золота, вольфрама, олова, которая проявляется в определенных условиях, приводя к формированию телетермальных месторождений с очень устойчивыми ассоциациями металлов (например, для ртути: $Hg + Sb$, $Hg + Sb - As$, $Hg + Sb + W + Sn$, $Hg + Ag + Au + Te$ и др.). Образование их связано с анионными миграционными формами металлов, устойчивыми в щелочных или сероводородных растворах. В гидротермах, бедных серой, в щелочных условиях миграционная способность анионов нарастает в такой последовательности: $NHgO_2^- - AgO^- - HCuO_2^- - HCdO_2^- - HNiO_2^- - HPbO_2^- - HFeO_2^- - HZnO_2^- - SbO_2^- - HMnO_2^- - HSnO_2^- - WO_4^{2-}$. С этими формами переноса металлов могут быть связаны некоторые удаленные месторождения олова (формация месторождений деревянистого олова), олова и вольфрама, сурьмы, полиметаллов. Но ртуть и серебро и в этих условиях отличаются низкой относительной миграционной способностью, которая однако же резко возрастает с переходом к сероводородным растворам за счет образования сульфидных анионных комплексов: HgS_2^{2-} , AgS^- в щелочных растворах и $NHgS_2^-$, $H_2HgS_2^-$, $Ag(SH)_2^-$, $Ag(SH)_2^-$ и $HAgs$ в растворах, более кислых. Аналогичные комплексы характерны для сурьмы (SbS_2^- и др.), которая мигрирует совместно с ртутью, чем объясняется исключительная устойчивость ассоциации этих металлов.

Расчетные ряды миграционной способности ионов металлов, несомненно, отражают общие закономерности размещения оруденения в глобальных, региональных и локальных зональных рудных ореолах, но требуются дальнейшие исследования по их уточнению и детализации применительно к конкретным рудным формациям.

- Базаров И.П. Термодинамика. Физматгиз, 1961
- Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгено-спектральное определение заряда атомов в молекулах. Изд-во "Наука", 1966.
- Барнс Х., Куллеруд Г. Равновесия в системе Fe-S-O в водных растворах, содержащих серу; и их корреляция с рудоотложением. - В кн. "Проблемы эндогенных месторождений". Вып.3. Изд-во "Мир", 1966.
- Бартон П.Б., мл, Тулмин П. Ш Экспериментальное исследование реакции халькопирит+сера=пирит+борнит при температурах от 350 до 500°С. - В кн. "Термодинамика постмагматических процессов". Изд-во "Мир", 1968.
- Белов Н.В. Строение стекла в свете кристаллохимии силикатов. - В кн. "Стеклообразное состояние". Изд-во АН СССР, 1960.
- Белянкин Д.С., Петров В.П., Петров Р.П. Первый нефелиновый сиенит в Закавказье. - Докл. АН СССР, 1938, 19, вып. 1-2.
- Берч Ф., Шерер Д., Спансер Г. Справочник для геологов по физическим константам. ИЛ, 1949.
- Бетехтин А.Г. О влиянии режима серы и кислорода на парагенетические соотношения минералов в рудах. - В кн. "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях". Изд-во АН СССР, 1953.
- Бетехтин А.Г., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Шадлун Т.Н. Текстуры и структуры руд. Госгеолтехиздат, 1958.
- Боруцкий Б.Е. К типоморфизму щелочных полевых шпатов Хибинского массива. - В кн. "Типоморфизм минералов". Изд-во "Наука", 1969.
- Бретт П.Р. Система Cu-Fe-S. - В кн. "Экспериментальная петрология и минералогия". Изд-во "Недра", 1969.
- Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. Изд-во "Мир", 1967.
- Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Изд-во АН СССР, 1962.
- Верятин У.Д., Маширов В.П., Рябцев Н.Г. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Под ред. А.П.Зефирова. Атомиздат, 1965.
- Галахов А.В. Рисчорриты Хибинского щелочного массива. Изд-во АН СССР, 1959.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. Изд-во "Мир", 1968.
- Генезис эндогенных рудных месторождений. Под ред. В.И.Смирнова. Изд-во "Недра", 1968.
- Гольдшмидт В.М. Основные работы по геохимии и кристаллохимии. Вып. 1. Л., 1933.
- Григорьев Д.П. Основы конституции минералов. Изд-во "Недра", 1966.
- Гурвич Л.В., Хачкразов Г.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т.1, П. Изд-во "Наука", 1962.
- Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. Изд-во "Химия", 1969.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д.К. Породообразующие минералы. Т.1-П. Изд-во "Мир", 1965.
- Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т.Ш-1У. Изд-во "Мир", 1966.

- Зотов И.А. Некоторые особенности магматизма и метаморфизма Юго-западного Памира. Автореф. канд. дисс. М., ИГЕМ АН СССР, 1968.
- Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. Изд-во "Химия", 1968.
- Карпов И.К., Кашик С.А., Пампура В.Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. Изд-во "Наука", 1968.
- Кожевников К.Е., Первухин П.И. О зональном распределении железных руд Кутимского месторождения на Северном Урале. - Сов. геология, 1939, № 2.
- Кононов Ю.В. Габров массивы Украинского щита. Изд-во "Наукова думка", 1966.
- Кононова В.А. Первично-расслоенная Баенкольская интрузия нефелиновых сиенитов. - Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 76.
- Константинов Р.М., Жариков В.А., Омеляненко Б.И. и др. Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенических исследованиях рудных районов. Изд-во "Недра", 1965.
- Коржинский Д.С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. - Труды ИГН АН СССР, 1948, вып. 68.
- Коттрелл Т.Л. Прочность химических связей. ИЛ, 1956.
- Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Л., изд-во "Химия", 1967.
- Куллеруд Г. Обзор и оценка современных исследований сульфидных систем, имеющих геологическое значение. - В кн. "Проблемы эндогенных месторождений". Вып. 3. Изд-во "Мир", 1966.
- Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
- Лебедев В.И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.
- Летников Ф.А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. Изд-во "Недра", 1965.
- Маракушев А.А. Петрология Таежного железорудного месторождения в архее Алданского щита. - Труды Дальневост. филиала АН СССР, 1958, 5.
- Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических пород. Изд-во "Наука", 1965.
- Маракушев А.А. Влияние температуры на равновесия ортопироксен - клинопироксен и ортопироксен - оливин. - В кн. "Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии". Изд-во "Наука", 1967.
- Маракушев А.А., Безмен Н.И., Сорокин В.И. Миграционная способность металлов и образование рудных ореолов. - Геол. рудн. месторождений 1971, № 2.
- Марфунин А.С., Мкртчян А.Р. Мёссбауэровские спектры Fe в сульфидных минералах. - Геохимия, 1967, № 10.
- Минералы. Справочник. Т. 1 и 11, вып. 2 и 3. Изд-во АН СССР, 1960, 1965, 1967.
- Ормонт Б.Ф. О неточном использовании в литературе понятия энергии решетки и целесообразности введения понятия энергии атомизации твердого тела. - Ж. физ. хим., 1957, 31, вып. 2.
- Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Под ред. А.Г. Ветехина. Изд-во АН СССР, 1953.
- Перчук Л.Л. Парагенезис нефелина со щелочными полевыми шпатами, как показатель термодинамических условий минерального равновесия. - Докл. АН СССР, 1965, 161, № 4.
- Перчук Л.Л. Анализ термодинамических условий минеральных равновесий в амфибол-гранатовых породах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 4.

- Перчук Л.Л. Влияние температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов. - Изв. АН СССР, серия геол., 1968₁, № 6.
- Перчук Л.Л. Фазовое соответствие в системе нефелин - щелочной полевой шпат - водный раствор. - В кн. "Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии". Изд-во "Наука", 1968₂.
- Перчук Л.Л., Павленко А.С. Влияние температуры на распределение некоторых изоморфных компонентов между существующими минералами щелочных пород. - Геохимия, 1967, № 9.
- Поваренных А.С. Зависимость твердости минералов от состояния химической связи. - Докл. АН СССР, 1957, 112, № 6.
- Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Изд-во "Наукова думка", 1966.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Роненсон Б.М. Парагенетические ассоциации минералов щелочного комплекса Среднего Урала. - Изв. высш. учебн. завед., серия геол. и разв., 1964, № 5.
- Сахно В.Т., Шека С.А., Куренцова Н.А., Макарова Ж.А. Включения шпинелевых перидотитов в базальтах вулкана Оаху (Гавайские острова). - Докл. АН СССР, 1968, 180, № 1.
- Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. Изд-во "Металлургия", 1968.
- Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. Изд-во "Мир", 1968.
- Симпсон И.С.В., Отто Д.Д.Т. О докембрийском анортозитовом массиве Южной Анголы. - В кн. "Труды XXI МГК". Вып. 11. ИЛ, 1963.
- Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
- Соболев Н.В., Боткунов А.И., Кузнецова И.К. Алмазоносный эклогит с обогащенным кальцием гранатом из трубки "Мир" (Якутия). - Геол. и геофиз., 1969, № 4.
- Соболев Н.В., Пустынцев В.И., Кузнецова И.К., Харьков А.Д. Новые данные по минералогии алмазоносных эклогитов из трубки "Мир" (Якутия). - Геол. и геофиз., 1969, № 3.
- Справочник химика. Основные свойства неорганических и органических соединений, том П. Изд-во "Химия", 1964.
- Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Изд-во "Химия", 1967.
- Тулмин П.Ш., Бартон П.Б., мл. Термодинамическое исследование пирита и пирротина. - В кн. "Термодинамика постмагматических процессов". Изд-во "Мир", 1968.
- Урусов В.С. Химическая связь в кремнеземе и силикатах. - Геохимия, 1967, № 4.
- Ферсман А.Е. Геохимия. Т. 3. ОНТИ, 1937.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т. 1, 2. Изд-во черной и цветной металлургии, 1962.
- Холланд Х.Д. Некоторые приложения термодинамических данных к проблемам рудных месторождений. Минеральные ассоциации и состав рудообразующих флюидов. - В кн. "Термодинамика постмагматических процессов". Изд-во "Мир", 1968.
- Щербина В.В. К геохимии сульфидной серы: взаимосвязь сульфидов и окислов. - Геохимия, 1969, № 5.
- Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Ромакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. Изд-во "Металлургия", 1969.
- Akimoto S., Fujisawa H. Olivine-spinel solid solution equilibria in the system $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$. - J. Geoph. Res., 1968, 73N 4.
- Annersten M. Magnetites from a sulphide bearing iron ore formation in Sweden. - Miner. Deposita (Berl.), 1969, 4
- Barth T.F.W. The feldspar geologic thermometers. - Neues Jb. Miner. 1951, 82.

- Barth T.F.W. The composition of nepheline. - *Schweiz. miner. petrogr. Mitt.*, 1963, 43.
- Bartholome P. Iron-magnesium ratio in associated pyroxenes and olivines. *Petrol. Studies: a volume to honour A.F. Buddington*, Longmans, N.Y., 1962.
- Bayley W.S. Eleolite-syenite of Litchfield, Maine and Hawes' hornblende-syenite from Red Hill, New Hampshire. - *Bull. Geol. Soc. Am.*, 1892, 3.
- Bose H. K. Observations on the nepheline syenites of Karoput, Orissa. - *Geol. Mag.*, 1964, 101.
- Bowen N., Schairer J.F. The system MgO-FeO-SiO₂. - *Amer. Sci.*, ser. 5, 1935, 29.
- Braune H., Peter S., Neveling V. Die Dissoziation des Schwefeldampfes. - *Z. Naturforschg.*, 1951, 6A.
- Brown G.M. Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, east Greenland. - *Min. Mag.*, 1957, 31.
- Carpenter R. H., Desborough G.A. Range in solid solution and structure of naturally occurring troilite and pyrrohotite. - *Amer. Miner.*, 1964, 49, N 9-10.
- Fleischer M. Variation of the ratio Ni/Co in igneous rock series. - *J. Wash. Acad. Sci.*, 1968, 58, N 5.
- Frenzel G., Ottemann J. Eine sulfidparagenese mit Kupfernaltigen Zonarpyrit von Nukundamu/Fiji. - *Miner. Deposita*, 1967, 1.
- Goldsmith G. R., Laves F. The microcline-sanidine stability relations. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1954, 5, N 1.
- Green D.H., Ringwood A.E. Fractionation of basalt magmas at high pressures. - *Nature*, 1964, 201.
- Greenland P., Gotteried D., Tilling J. Distribution of manganese between coexisting biotite and hornblende in plutonic rocks. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, 32, N 11.
- Grover J. E., Orville P. M. The partitioning of cations between coexisting single- and multi-site phases with application to the assemblages: orthopyroxene-clinopyroxene and orthopyroxene-olivine. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1969, 33.
- Häkli T. A. An attempt apply the Makaopuhi nickel fractionation data to the temperature determination of a basic intrusive. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, 32, N 4.
- Hlabce T., Kleppa O. J. The thermochemistry of jadeite NaAlSi₃O₆. - *Amer. Miner.*, 1968, 53, N 78.
- Kelley K. K. High-temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds. - *Bull. Bureau of Mines*, 1960, 584, Washington.
- Kretz R. Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages. *J. Geol.*, 1963, 71, N 6.
- Larimer J. W. Experimental studies on the system FeO-MgO-SiO₂-O₂ and their bearing on the petrology of chondritic meteorites. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, 32.
- Larimer J. W. An experimental investigation of oldhamite, CaS; and the petrologic significance of oldhamite in meteorites. - *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1968, 32.
- Mackenzie W. S. The crystalline modification of NaAlSi₃O₈. - *Amer. J. Sci.*, 1957, 255.
- Medaris L. G. Partitioning of Mg²⁺ and Fe²⁺ between coexisting olivine and orthopyroxene. - *Trans. Amer. Geophys. Union*, 1969, 49, N 1.

- Morozewicz J. Der Mariupolit und seine Blutsverwandten. -Mineralog., petrogr. Mitt., 1930, 40.
- Nafziger R. H., Muan A. Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivines and pyroxenes in the system MgO-FeO-SiO₂. -Amer. Miner., 1967, 52.
- Neuhaus A., Ballhausen C., Meger H-J., Steffen R., Arbeiten und Betrachtungen zur synthese und kristallchemie anorganischer verbindungen bei hohen Drucken und Temperaturen. Westdeutscher verlag. -Köln und Opladen, 1965.
- Neuhaus A., Heide H., Steffen R. Über das Druck-Zustandsverhalten einiger Chalkogenide. Festschrift für Leo Brandt. Köln und Opladen, 1969.
- O'Hara M.J., Mercy E. L. P. Petrology and petrogenesis of some garnetiferous peridotites. -Trans. Royal Soc. Edinburg, 65, 1963, N12.
- Onuki H. Petrochemical research on the Horoman and Miyamori ultramafic intrusives, northern Japan. -Sci. Rep. Tohoku Univ., ser. III, 1965, 9, N2.
- Orville P. M. Alkali feldspar-alkali chloride hydrothermal ion exchange. -Carnegie Inst. Wash., Year Book 59, 1960.
- Pearson W. B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, v.2. -Intern. Ser. Monograph. in Metal Physic and Phys. Metallurg. Pergamon Press, 1964, 8.
- Perchuk L.L., Ryabchikov I. D. Mineral equilibria in the system nepheline-alkali feldspar-plagioclase and their petrological significance. -J. Petrology, 1968, 9, N1.
- Pourbaix M.J.N., Van Muylder J., de Zhoubov N. Atlas d'Équilibres électrochimiques á 25°C. Paris, Gauthier-Villars, 1963.
- Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cations in silicates. -J. Geol., 1952, 60, N4.
- Ramberg H., Devore C. The distribution of Fe⁺⁺ and Mg⁺⁺ in co-existing olivines and pyroxenes. -J. Geol., 1951, 59, N3.
- Robie R. A. Thermodynamic properties of minerals. Handbook of Physical Constants. Edition Clark S. P., 1966.
- Robie R. A., Waldbaum D. R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15°K (25°C) and atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. US Geol. survey Wash., 1968.
- Ross C. S., Foster M.D., Myers A.T. Olivine of dunites and of olivin-rich inclusions in basaltic rocks. -Amer. Miner., 1954, 39, N9-10.
- Sahama Th. G. Leucite, potashi nepheline and clinopyroxene from volcanic lavas from south western Uganda and adjoining Belgian Congo. -Amer. J. Sci., 1952, Bowen vol.
- Saxena S. K. Distribution of iron and magnesium between coexisting garnet and clinopyroxene in rocks of varying metamorphic grade. -Amer. Miner., 1968, 53, N11-12.
- Saxena S. K. Silicate solid solutions and geothermometry. 2. Distributions of Fe²⁺ and Mg²⁺ between coexisting olivine and pyroxene. -Contr. Miner. and Petrol., 1969, 22, N2.
- Scarfe C. M., Luth W. C., Tuttle O. F. An experimental study bearing on the absence of leucite in plutonic rocks. -Amer. Miner., 1966, 55.
- Schmus W. R.V. The mineralogy and petrology of chondritic meteorites. -Earth. Sci. Rev., 1969, 5.
- Slater J. C. Quantum theory of molecules and solids, v. 2. Symmetry and energy bands in crystals. Mc Graw-Hill Book Company, 1965.

- Snyder I. L. Distribution of certain element in the Duluth complex. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1959, 16.
- Tilley C. E. Nepheline-alkali feldspar parageneses. -*Amer. J. Sci.*, 1954, 252.
- Tilley C. E. The leucite nepheline dolerite of Meiches, Vogelsberg, Nessen. -*Amer. Miner.*, 1958, 43.
- Tilley C. E. Nepheline syenites of Port Herald, Nyasaland. -*Overseas Geol. Miner. Resour (Bull.)*, 1961, 8.
- Tilley C. E., Gittins J. Igneous nepheline-bearing rocks of the Haliburton-Bancroft province of Ontario. -*J. Petrol.*, 1961, 2, N1.
- Wyckoff R. W. G. Crystal structures. Vol 4. Interscience Publishers, New York - London, 1968.
- Yung R. A., Kullerud G. Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. -*J. Petrol.*, 1966, 7, N 3.
- Zies E. G., Chayes F. Pseudoleucite in tinguaitite from Bearpaw Mountains, Montana. -*J. Petrol.*, 1960, 1, N 1.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Часть I	
ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СУЛЬФИДОВ И ОКИСЛОВ	5
Энергия атомизации	5
Кристаллохимические закономерности	9
Химическая и термическая устойчивость	40
Часть II	
ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО МЕТАЛЛОВ К КИСЛОРОДУ И СЕРЕ	49
Диаграммы химических потенциалов кислорода и серы	49
Четырехвалентные металлы	58
Трехвалентные металлы	66
Двухвалентные металлы	68
Одновалентные металлы	83
Общие закономерности	89
Часть III	
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МЕЖДУ СУЛЬФИДАМИ, ОКИСЛАМИ И ДРУГИМИ МИНЕРАЛАМИ	112
Константа распределения в связи с рядами химического сродства металлов к кислороду и сере	112
Металлы - сульфиды	114
Металлы - окислы	118
Сульфиды	120
Сульфиды - окислы	123
Сульфиды - силикаты	133
Окислы	133
Окислы - силикаты	143
Ортосиликаты - метасиликаты	149
Алюмосиликаты - силикаты алюминия	167
Общие закономерности распределения между минералами железа и магния	181
Часть IV	
МИНЕРАЛЬНЫЕ ФАЦИИ СУЛЬФИДНО-ОКИСНОГО ОРУДЕНЕНИЯ	187
Общие замечания	187
Диаграмма химических потенциалов кислорода и серы при 800°K	189
Диаграмма химический потенциал серы - температура	193
Диаграмма химический потенциал кислорода - температура	200
Полиморфные превращения в сульфидах и окислах	206
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	214
ЛИТЕРАТУРА	223

А.А. Маракушев, Н.И. Безмен

Термодинамика сульфидов и окислов в связи
с проблемами рудообразования

Утверждено к печати
Институтом экспериментальной и технической петрографии
Академии наук СССР

Редактор С.П. Кориковский
Технический редактор В.И. Дьяконова

Подписано к печати 26/XI-71 г.
Формат 70x103 1/16 Объем 14,5 п.л. + 3 вкл. Уч.-изд.л. 17,6
Т-20108 Тираж 850 Бумага №2 Цена 1 р. 76 к. Тип.зак. 700

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука". Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
1-я типография издательства "Наука"
Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

1 р. 76 к.

1135