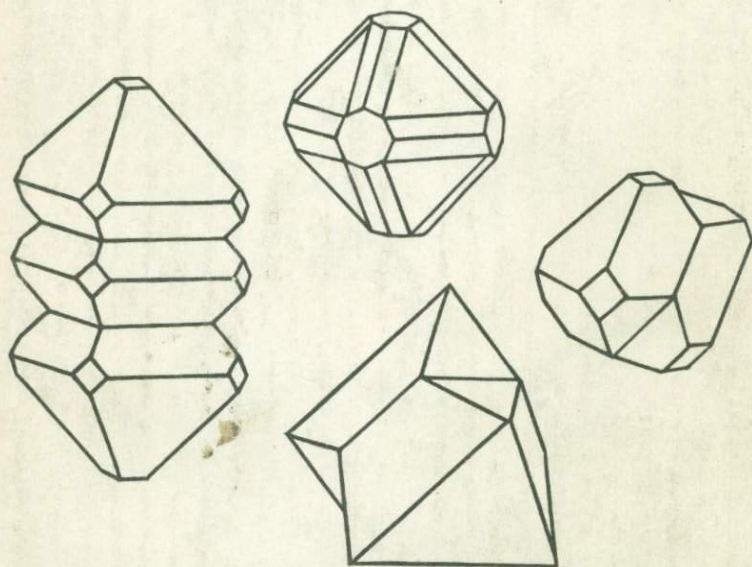


В. В. Щербина

# МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ



Pb Ti S Zn Nb Ag W Sc  
Mo Be Cu Fe Li Ba

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ  
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО

**В. В. Щербина**

**МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ  
И ПРОЦЕССЫ  
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

Москва 1980



3472

Щ е р б и н а В.В. Миграция элементов и процессы минералообразования. М.: Наука, 1980.

В монографии В.В. Щербины рассматривается целый ряд важнейших аспектов проблемы миграции химических элементов в общем ходе процесса минералообразования. Охарактеризованы геохимические особенности магматических процессов с участием силикатов, приводятся новые данные о физико-химических особенностях силикатных расплавов и даются геохимические характеристики целого ряда элементов, участвующих в этих процессах, в том числе щелочей, титана, бария, скандия и др. Большое внимание уделено общим вопросам химической природы гидротермальных процессов минералообразования и среди них таким их особенностям, как формы переноса и концентрации химических элементов, способы определения этих форм и др. В то же время рассматриваются некоторые частные варианты этой проблемы, касающиеся возможности образования определенного типа галоидных соединений в зависимости от положения элементов в периодической системе, влияния условий среды на образование парадоксальных карбонатных соединений в природе. Приводятся интересные результаты изучения химических особенностей, форм переноса и их устойчивости в различных условиях для отдельных химических элементов.

Ответственный редактор  
кандидат геолого-минералогических наук  
*О.В. Брызгалин*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Научное творчество выдающегося советского геохимика Владимира Витальевича Щербины (1907–1978) отличается замечательной широтой и многогранностью и достойно продолжает и развивает традиции русской геохимической школы В.И. Вернадского, А.Е. Ферсмана, А.П. Виноградова. Во многих разделах геохимии В.В. Щербиной развиты принципиально новые идеи и подходы, получившие широкий резонанс как у нас в стране, так и за рубежом, и явившиеся мощным стимулятором для развития теоретической и прикладной геохимии. Особо следует подчеркнуть, что В.В. Щербина постоянно и успешно способствовал внедрению в геохимию идей и методов смежных дисциплин — физической химии, термодинамики, кристаллохимии, математики и др., что способствовало поднятию геохимии на качественно новую ступень. С другой стороны, для всей научной деятельности В.В. Щербины характерна постоянная связь с решением практически важных задач по расширению минерально-сырьевой базы страны, постоянный контакт и оказание консультативной помощи работникам разведочных партий, различных геологических управлений и экспедиций. Широко известна, наконец, научно-педагогическая деятельность В.В. Щербины, а его книга "Геохимия" (Изд-во АН СССР, 1939) служила учебником не одному поколению молодых советских специалистов.

Научное наследие В.В. Щербины обширно — ряд книг, монографий и большое (около 200) число научных статей, опубликованных в разное время в различных периодических научных изданиях. Понятно, что в предлагаемой читателю книге представлена лишь небольшая часть из статей В.В. Щербины, опубликованных в 1936–1978 гг. Эти работы сгруппированы в пять глав, соответствующих проблемам, вклад в разработку которых со стороны В.В. Щербины представляется наиболее важным и сохранившим научную и методическую актуальность.

В области изучения геохимии силикатных расплавов, на основании электролитической (ионной) природы их, В.В. Щербиной был построен ряд по убывающей силе кремниевых и алюмокремниевых кислот, объясняющий и обычные парагенетические соотношения силикатных минералов в изверженных породах, и суть химических реакций, происходящих в силикатных расплавах. Интересные данные получены В.В. Щербиной и относительно геохимического поведения отдельных элементов в силикатных расплавах, в том числе элементов, выделенных им в особую группу "элементов средней распространенности". Много труда и внимания уделил В.В. Щербина изучению различных сторон гидротермального процесса, в первую очередь — формам переноса различных химических элементов, в том числе рудных в гидротермальных растворах, зависимо-

сти форм переноса от физико-химических условий, выявлению факторов, способствующих концентрации того или иного элемента. Одним из первых В.В. Щербина показал на важность комплексных соединений как реальных форм нахождения химических элементов в гидротермальных растворах.

Традиционным для В.В. Щербины является подход к вопросам минералообразования с кристаллохимических позиций. Еще в 1936 г. им была сформулирована идея "компенсационного изоморфизма", суть которой — в замене какого-либо "дефицитного" компонента в среде кристаллохимическими близкими, даже если это не влечет энергетической выгоды. Много работ было посвящено процессам разделения изоморфных элементов и выявлению способствующих этому факторов: изменение размера иона в результате окислительно-восстановительных реакций; различная способность ионов изоморфных элементов к комплексообразованию, различная растворимость соединений изоморфных элементов в кислой и щелочной среде и другие. При изучении влияния давления на изоморфизм (глубинное минералообразование) В.В. Щербина установил, что изоморфные замещения в минералах при увеличении давления (глубины) направлены в сторону соединений с ионами меньших размеров.

В разные годы В.В. Щербина обращался к изучению окислительно-восстановительных процессов. Им было выделено пять окислительно-восстановительных фаций, основанных на валентной форме наиболее распространенного в земной коре разновалентного иона — железа. Весьма важен вывод В.В. Щербины о том, что с изменением кислой среды на щелочную (или обратно) многие химические окислительно-восстановительные реакции изменяют направление на противоположное. Окислительно-восстановительные реакции в природе, в зоне гипергенеза, рассмотрены В.В. Щербиной и с точки зрения того влияния, которое они оказывают на концентрацию или рассеяние того или иного химического элемента.

В последние годы жизни В.В. Щербина опубликовал много работ, посвященных геохимии сульфидной серы, которые являлись этапами подготовки монографии, оставшейся незаконченной. Эти работы, где тесно переплетаются минералого-геохимический, химический и кристаллохимический аспекты проблемы, собраны в отдельной главе.

Отметим, что разносторонний подход В.В. Щербины к отдельным вопросам геохимии, методическая многоплановость его работ, делает в ряде случаев отнесение их к той или иной главе книги в известной степени условным.

Книга доктора геолого-минералогических наук, профессора, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Ленинской премии В.В. Щербины по мере возможности всесторонне освещает основные научные интересы и достижения ее автора. Результаты работ и основные идеи В.В. Щербины ныне широко используются и развиваются его многочисленными учениками и последователями, и надо думать, что выход в свет этой книги с интересом и удовлетворением будет воспринят самым широким кругом специалистов, работающим в различных областях как теоретической, так и прикладной геохимии.

## К ГЕОХИМИИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ\*

Вопросы петрогенезиса, отделения из магмы рудных компонентов и образования руд магматического происхождения (хромитов, платины, титаномагнетитов и т.д.) теснейшим образом связаны с представлениями о природе силикатных расплавов, их внутреннем строении и протекающих в них химических реакциях. Поэтому изучение геохимии силикатных расплавов приобретает большое научное и практическое значение. Критериями для суждения о состоянии вещества в силикатных расплавах и о направлении в них химических реакций могут служить: 1) парагенетические взаимоотношения минералов, последовательность их выделения и наблюдаемое (макроскопически и под микроскопом) замещение одних минералов другими — обычно менее устойчивых сочетаний минералов более устойчивыми; 2) измерение электропроводности силикатных расплавов и определение ее природы (ионная или электронная); 3) измерения вязкости и поверхностного натяжения силикатных расплавов; 4) исследование химических реакций, протекающих в силикатных расплавах.

Еще в 1834 г. Майкл Фарадей обнаружил электропроводность у расплавленных силикатов. Дальнейшими исследованиями было выяснено, что электропроводность сравнительно высока и имеет ионный характер, потому что она возрастает с температурой. Только в силикатных расплавах с высоким содержанием FeO она приобретает частично электронную проводимость, такие расплавы с повышенной электропроводностью, согласно Я.И. Ольшанскому [1], приобретают характер "ионно-электронных жидкостей" с повышенной способностью к растворению сульфидов, и в частности сульфидов железа, что хорошо объясняет связь пирротитовых и пентландитовых месторождений с гипербазитами. Ионная природа силикатных расплавов становится понятной, если вспомнить, что сама кремнекислота служит ионизирующей средой в силу своей высокой диэлектрической постоянной, а чем выше диэлектрическая постоянная растворителя, тем полнее электролитическая диссоциация растворенного в нем вещества.

Необходимо сразу же обратить внимание на количественную сторону явления: в самых богатых кремнекислотой силикатных расплавах, отвечающих составу кислых гранитов, растворителя ( $\text{SiO}_2$ ) намного меньше, чем воды в водных растворах, а в пересчете на молекулярные количества оказывается еще меньше, если учесть, что молекулярный вес воды 18,

\* Зап. Всесоюз.-минерал. о-ва 1964, ч. 93, вып. 5, с. 537—544.

а кремнекислоты 60. У воды и у кремнекислоты имеются очень сходные черты и в виде сильно выраженной способности к полимеризации молекул, что связано с величинами их дипольных моментов (у воды  $\mu = 1,84 \cdot 10^{-18}$ ). Достаточно вспомнить, что обычные молекулы воды по данным исследований состоят из 6 простых молекул  $H_2O$ , т.е.  $(H_2O)_6$ . У кремнекислоты эта тенденция к полимеризации проявлена в образовании кварцевых стекол, изополикремневых кислот и комплексных анионов, содержащих в качестве адденда различные количества  $SiO_2$ . Если ионы в водных растворах сольватированы, то в солевых расплавах, по данным В.И. Данилова и С.Я. Красницкого [2], исследовавших рентгеноструктуру расплавленных  $NaNO_3$  и  $KNO_3$ , вокруг каждого иона существует оболочка, содержащая около 6 (от 3 до 11) ионов, которые окружают данный ион в кристалле и на том же самом расстоянии, что и в твердом соединении.

Исследования показывают, что в строении силикатных расплавов принимают участие частицы, близкие или идентичные тем, которые слагают собой кристаллическую структуру минералов, и взаиморасположение этих частиц в расплаве приближается к таковому в кристаллическом веществе. Число зарядов ионов силикатного расплава, согласно О.А. Есину [3], бывает меньше, чем число максимальных валентностей атомов, что свидетельствует о наличии в силикатных расплавах наряду с ионными также и ковалентных связей. Это особенно наглядно проявляется в усилиях валентных связей разновалентных ионов, присутствующих в силикатных расплавах. Ионы щелочных и щелочноземельных металлов, несущие на себе малый заряд и имеющие большие размеры (1–1,5 Å), т.е. высокое (9 или 12) координационное число, имеют в силу этих причин очень небольшие усилия валентных связей, причем чем они меньше, тем выше "ионность" данного элемента. Наряду с ними присутствуют такие катионы, как алюминий и кремний, при высокой валентности которых и их малых размерах (0,57 и 0,39 Å по Гольдшмидту) усилия валентной связи велики, хотя в  $SiO_2$  связь наполовину является ковалентной. Такое соотношение усилий валентности связи приводит к тому, что наряду с элементарными катионами  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ... в силикатных расплавах гранитоидного состава будут образовываться комплексные алюмосиликатные анионы или поликремневые анионы.

В расплавах перидотитового состава, где различия усилий валентной связи не столь велики, наряду с цепочками пироксеновых метасиликатных поликремневых анионов получают возможность существования "островные" ортосиликатные анионы, в данном случае не связываемые глиноземом в алюмосиликаты, потому что глинозем уходит на образование шпинели. Реальность существования в силикатных расплавах цепочечных метасиликатных ионов состава  $(SiO_3)_n^{2n-}$  была доказана Э.Х. де Висом [4], который из расплава диоксида и расплава сподумена получил закаленные стекла, и в них рентгеноструктурно были установлены метасиликатные цепочки.

Петрографические наблюдения заставили Ф.Ю. Левинсона-Лессинга в 1925 г. прийти к выводу, что в ходе магматической дифференциации участвуют не отдельные окислы —  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и т.д., а более слож-

ные частицы, отвечающие составу будущих минералов. Это позволяет предполагать существование алюмосиликатных анионов, которые в момент кристаллизации, соединяясь со щелочными катионами, образуют полевые шпаты. Подтверждение существования комплексных (и в частности, алюмосиликатных) анионов несколько ранее было получено из опытов К. Дельтера [5], не получивших в то время соответствующего истолкования. К. Дельтер плавил анортит  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , который конгруэнтно плавится при  $1540^\circ$ , а затем из немного перегретого расплава при охлаждении снова кристаллизуется анортит. Если же расплав перегреть до  $1800^\circ$ , то в результате термической диссоциации комплексного алюмосиликатного аниона анортита образуется плавящийся при  $1870^\circ\text{C}$  продукт, состоящий из смеси нескольких более простых соединений и стекла. Таким образом, этот опыт наглядно свидетельствует о существовании алюмосиликатных анионов, разлагающихся при перегреве расплава.

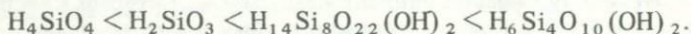
Для суждения о силе кислот и оснований в силикатных расплавах может быть применена теория апротонных (безводородных) кислот Бренстеда-Усановича. Для безводородных кислот сила кислот и оснований определяется направлением и интенсивностью протекающих химических реакций. Согласно классическому положению химии более сильные кислоты сочетаются с более сильными основаниями, а слабые — со слабыми основаниями. Подавляющее количество минералов магматических горных пород может рассматриваться как подобные соединения, образованные кислотами и основаниями неодинаковой силы. Если щелочность или кислотность водного раствора может измеряться рН-методом и численное значение рН выше или ниже семи определяет степень щелочности или кислотности раствора, то для силикатных расплавов в настоящее время еще не существует методов измерения их щелочности или кислотности.

О степени основности (щелочности) катионов в силикатных расплавах судить намного проще, чем о силе кремневых кислот в силу того, что катионы представлены элементарными ионами, а анионы — изополикремневыми кислотами или гетерополиокислотами. Величиной, определяющей степень щелочности катиона, может служить его ионный потенциал, т.е. величина, пропорциональная отношению валентности катиона к его ионному радиусу. Чем меньше эта величина, тем щелочнее свойства катиона. Низкая валентность и большой радиус определяют слабые электростатические усилия, связывающие катион с анионом. Чем меньше эти условия, тем легче происходит отрыв катиона от аниона, а для случая гидроокисей это означает, что здесь выше концентрация  $\text{OH}^-$  ионов, определяющих щелочность раствора. Катионы в порядке убывания их основности (щелочности) располагаются в такой ряд:  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$ .

Зная относительную силу оснований и парагенетические соотношения силикатов, мы сможем [6] установить ряд последовательности возрастания силы кремневых (поликремневых) кислот исходя из принципа, что более сильные основания сочетаются с более сильными кислотами. Так, исходя из парагенезиса форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  + диоксид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,

а не ларнит  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  + энстатит  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , мы вправе говорить о большей силе  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$  кислоты, чем  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

Г. Рамберг [7], изучая закономерности распределения магния и железа в силикатах, пришел к выводу, что относительная железистость всегда убывает в ряду оливин—ромбический пироксен—роговая обманка (антофиллит) — тальк, откуда он делает вывод о возрастающей силе кислот:



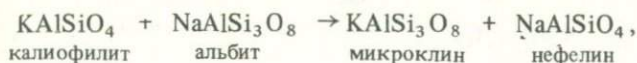
Однако если мы вправе говорить об основных силикатах, содержащих то или иное количество гидроксильных групп, и тогда указанный ряд будет определяться кремнекислородными скелетами  $\text{Si}_8\text{O}_{22}$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , убывающими отношениями кислорода к кремнию, то предполагать в кислотах гидроксильные группы мы не имеем никаких оснований, потому что каждый водород кремневой кислоты связан с кремнием через кислород. Иначе говоря,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  можно иначе написать, как  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Таким образом, антофиллитовая и тальковая кислоты с этих позиций являются всего-навсего восьмикратными и четырехкратными полимерами метакремневой кислоты, но совсем по-другому звучит вопрос, если говорить об убывающем отношении O/Si в ряду  $\text{SiO}_4 > \text{SiO}_3 > \text{Si}_8\text{O}_{22} > \text{Si}_4\text{O}_{10}$ .

В оценке силы кремневых кислот мы исходим [6] из сопоставимых (с четырьмя зарядами, как у ортокремневой кислоты) поликремневых кислот, каждая из которых содержит в себе на  $\text{SiO}_2$  больше, чем предыдущая, а чем крупнее анион, тем легче его отрыв от катиона (условного водорода), тем больше сила кислоты. Таким образом, можно говорить о возрастающей силе кремневых кислот в ряду  $\text{SiO}_4^{4-} < \text{Si}_2\text{O}_6^{4-} < \text{Si}_3\text{O}_8^{4-} < \text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ . Эти данные прекрасно согласуются с указанной Г. Рамбергом [8] зависимостью между величиной ионного потенциала катиона и типами силикатных анионов, с которыми он может образовать силикаты. Так, обладающие очень большим ионным потенциалом (от 26 до 6) углерод, бор и титан самостоятельных силикатов не образуют. Катионы с ионным потенциалом 5,88–3,64 (бериллий, алюминий, цирконий, торий) способны образовывать только ортосиликаты, но метасиликатов образовать не могут (они настолько слабые основания, что кислотности ортокремневой кислоты для их нейтрализации вполне достаточно).

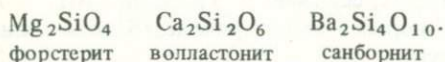
Скандий и иттрий (их потенциалы 3,61 и 2,83) уже образуют диорто- (пиро) силикаты с  $\text{Si}_2\text{O}_6^{6-}$ , магний, кальций и стронций (2,56–1,57), кроме орто- и пиросиликатов (акерманит, не указанный в таблице Рамберга), способны уже образовывать метасиликаты, барий, литий и натрий (1,40–1,02) — филосиликаты ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ), и, наконец, калий, рубидий и цезий (0,75–0,61) способны образовывать силикаты со сложным полимеризованным анионом типа  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ . Если в наиболее богатых  $\text{SiO}_2$  силикатах натрия и калия  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  трехвалентную группу  $\text{SiONa}^{3+}$  или  $\text{SiOK}^{3+}$  заменить на  $\text{Al}^{3+}$ , то при этом получим микроклин  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  и нефелин  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  — минералы, образующие в нефелиновых сиенитах постоянную парагенетическую ассоциацию.

Иного сочетания данных щелочных катионов с этими алюмосиликатными анионами не существует, потому что при этом неизбежно прои-

зойдет химическая реакция

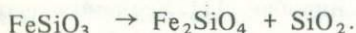


свидетельствующая о большей силе кислоты  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^{3-}$ , чем  $\text{AlSiO}_4^-$ , что отчетливо следует и из большего размера первого из них. Алюмокремневые кислоты являются значительно более сильными, чем кремневые. Возрастание силы основания в ряду магний—кальций—барий соответствует сочетаниям катионов с анионами



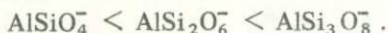
Большая основность бария, проявляющаяся в существовании санборнита — филосиликата, проявляется также и в титаносиликатах: если кальций в отличие от магния, не дающего титаносиликатов, уже способен образовать сфен  $\text{CaTiSiO}_5$ , то барий как более сильное основание в состоянии образовать минерал бенитоит  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ , значительно более богатый кремнекислотой, чем сфен, что соответствует большей основности бария, чем кальция. Подобных примеров можно было бы привести еще очень много.

По мере убывания основности окислов, как показали Л.А. Шварцман и И.А. Томилин [9], возрастает тенденция силикатного расплава к расслоению, к расщеплению на две несмешивающиеся жидкости. Чем сильнее проявлены основные (щелочные) свойства окисла металла, тем больше соединений он образует с кремнекислотой и тем прочнее эти соединения. Щелочи образуют однородные силикатные расплавы, но уже при переходе к  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{BaO}$  начинает проявляться тенденция к расслоению. Это явление слабее в силикатах кальция, но вполне отчетливо в системе  $\text{MgO-SiO}_2$ , но магний все-таки еще образует прочный метасиликат  $\text{Mg}_2\text{SiO}_3$  — эстатит; что же касается системы  $\text{FeO-SiO}_2$ , то расслоение здесь проявлено настолько сильно, что даже метасиликат закисного железа  $\text{FeSiO}_3$  (в чистом виде в природе не встречающийся) проявляет тенденцию к разложению



При определенных условиях фаялит может находиться в парагенезисе с кварцем, чего не может быть у оливина (если не говорить о неравновесных системах). Амфотерный характер глинозема в силикатных расплавах выражается в том, что в бедных основаниями и богатых кремнеземом расплавах алюминий играет роль основания и с координационным числом 6 входит в состав алмандина, берилла, силлиманита, на 2/3 в состав мусковита и ряда других минералов. В более щелочных силикатных расплавах алюминий изменяет свое координационное число с 6 на 4, что соответствует его переходу из катиона в анион; алюминий, по выражению В.И. Вернадского, приобретает кислотную функцию, образуя алюмосиликатные анионы. Увеличение числа аддендов ( $\text{SiO}_2$ ) соответ-

стает увеличению размеров алюмосиликатных анионов и усилению их кислотности, а именно



Кальций и барий могут сочетаться только с первым из них, образуя анортит и целезиан, литий образует не только эйкритит  $\text{LiAlSiO}_4$ , но и более распространенный, ассоциирующийся с кварцем сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , но в отличие от более щелочных натрия и калия уже не способен образовать полевого шпата типа альбита или ортоклаза. Кремнекислота в качестве адденда способна входить только в такие гетерополикислоты, центральный атом которых, согласно Д. Грассели [10], обладает меньшей электростатической энергией тетраэдрического оксианиона: у  $\text{Al}^{3+}$  в  $\text{AlO}_4^{5-}$  эта величина равна 4,93 кэ/кал, а у  $\text{Si}^{4+}$  в  $\text{SiO}_4^{4-}$  9,65 кэ/кал. Для сопоставления приведем электростатические энергии некоторых тетраэдрических оксианионов:  $\text{Be}^{2+}$  — 0,73,  $\text{Ga}^{3+}$  — 4,68,  $\text{Zr}^{4+}$  — 8,07,  $\text{Sn}^{4+}$  — 8,34,  $\text{Ti}^{4+}$  — 8,47,  $\text{Nb}^{5+}$  — 12,33,  $\text{V}^{5+}$  — 12,96,  $\text{P}^{5+}$  — 14,61,  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{W}^{6+}$  — по 16,80.

Отсюда становится понятной возможность образования титаносиликатов и цирконосиликатов, в то время как с  $\text{MoO}_3$  и  $\text{WO}_3$  кремнекислота способна образовывать кремнемолибдаты и кремневольфраматы (известные в поверхностных условиях, но не фиксированные в эндогенных). Необходимо отметить, что в силикатных расплавах, богатых кремнекислотой, щелочи, особенно калий, благоприятствуют полимеризации молекул  $\text{SiO}_2$  с образованием изополи- и гетерополисоединений. При значительном же увеличении щелочности расплава происходит разрыв связей у  $\text{SiO}_2$ -полимеров с образованием бедных кремнекислотой силикатов (нефелин, астрофиллит). При израсходовании всего алюминия на образование алюмосиликатов его роль начинает играть окисное железо, сохраняющее в эгирине координационное число 6, т.е. играющее роль катиона. Но тем не менее, образуя эгирин, оно способствует снижению щелочности среды. После израсходовании всего окисного железа в сильноагпаитовых расплавах роль амфотерного компонента, усиливающего кислотность кремневых кислот, начинают играть титан и, наконец, цирконий. Подобную же последовательность эгирин-пирохлор-рамзаит (или нарсарсукиит и т.д.)—эвдиалит (включая  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ) дал в своей интересной работе Ю.А. Билибин [11]. Крайним членом в этом ряду увеличивающейся щелочности минералов должен быть назван уссингит  $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$ , в котором коэффициент агпаитности  $\text{Na} : \text{Al} = 2$ .

Летучие компоненты ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBF}_4$  и т.д.), как правило, всегда повышают кислотность среды. Выносимые в вулканических эманациях  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{HBF}_4$  обладают значительно более кислотными свойствами, чем соответственно  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HVO}_2$ , и не только потому, что кислород замещен более кислотным элементом — фтором, но также и потому, что размеры анионов (радиусы ионов)  $\text{SiF}_6^{2-} = 45 \text{ \AA}$  и  $\text{BF}_4^- = 2,28 \text{ \AA}$  крупнее, чем  $\text{SiO}_3^{2-}$  ( $< 2,4 \text{ \AA}$ ) и  $\text{VO}_2^-$  ( $< 1,9 \text{ \AA}$ ).

Частичная замена кислорода на  $(\text{OH})^-$  или  $\text{F}^-$  также способствует повышению кислотности, особенно если при этом понижается заряд

комплексного аниона (уменьшение заряда аниона при сохранении его размера приводит к повышению кислотности). В качестве примера можно привести почти равновеликие анионы  $\text{SiO}_4^{4-}$  ( $r_i = 2,40 \text{ \AA}$ ) и  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $r_i = 2,38 \text{ \AA}$ ), причем кислотность  $\text{PO}_4^{3-}$  выше, чем кремневых кислот, но ниже, чем алюмокремневых, как об этом можно судить исходя из силы анионов в парагенезисе щелочной полевоидной шпат-апатит-роговая обманка. Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава очень обстоятельно рассмотрено в статье И.Д. Рябчикова и Л.Н. Когарко [12], которые для силикатных расплавов дают такой ряд возрастающей кислотности:



Этот вывод базируется на изучении силикатных многокомпонентных систем и реакций, протекающих в силикатных расплавах. Поэтому становится понятным, что в очень щелочных породах, где проявляется тенденция к нейтрализации, а имеющегося резерва кремнекислоты и алюмокремневых кислот для этого недостаточно, происходит образование F- и OH-содержащих силикатов. Это находится в полном согласии с исследованиями Л.Н. Когарко [13] по геохимии фтора в щелочных породах Ловозерских тундр. Если анион  $\text{Si}_2\text{O}_3^{2-}$  (или  $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ ) в санборните сочетается с  $\text{Ba}^{2+}$ , более сильным основанием, чем кальций и тем более магний, то этот же анион ( $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ ) с  $\text{Mg}^{2+}$  и  $2(\text{MgOH})^+$  образует тальк. Таким образом, группу  $(\text{MgOH}^+)$ , которая реально существует в кристаллической структуре талька, приходится рассматривать как более щелочной катион, чем просто  $\text{Mg}^{2+}$ . То же самое можно сказать и об алюминии в силлиманите и топазе, где  $\text{AlF}^{2+}$  или  $\text{AlO}^+$  играют роль более сильных оснований, чем элементарный катион  $\text{Al}^{3+}$ .

Исходя из сказанного выше, рассмотрим реакцию разложения ортоклаза парама воды с образованием мусковита и кварца и уходящего с растворами силиката калия:



Образующийся при этом анион  $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}^{5-}$  является еще более кислотным, чем  $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ , но и  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  обладает более основными свойствами, чем  $\text{Al}^{3+}$ . Кислотность аниона  $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}^{5-}$ , исходя из парагенетических отношений, выше, чем у аниона  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ . Процессы полимеризации и деполимеризации кремнекислоты рассмотрены в работе И.Г. Ганеева [14]. Бороалюмокремневая (турмалиновая) кислота, видимо, является еще более сильной кислотой, если учесть, что даже такой устойчивый в различных условиях минерал, как биотит, способен замещаться турмалином. Нелетучие минерализаторы  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и другие, из которых главная роль принадлежит  $\text{P}_2\text{O}_5$ , видимо, также способствуют деполимеризации силикатов с разрывом кремнекислородных связей и освобождением из силикатов окислов, например, в случае образования апатито-магнетитовых и апатито-ильменитовых руд. Геохимической роли минерализаторов с позиций кристаллохимии дан глубокий анализ в статье Н.В. Белова [15].

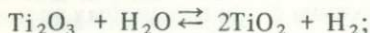
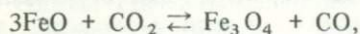
И в заключение, говоря о геохимии силикатных расплавов, нельзя не сказать о тех химических реакциях, которые протекают в магме. Они расчленяются на две неравные части.

I. Реакции, протекающие при взаимодействии с посторонними веществами: вмещающими породами, ксенолитами, заимствованными извне газообразными и жидкими продуктами. Эти реакции, описанные во многих петрологических статьях, весьма многочисленны и разнообразны. Их систематизация и краткий обзор потребовали бы самостоятельной статьи.

II. Реакции, протекающие в пределах данного силикатного раствора между его компонентами в связи с эволюцией расплава и изменением условий (понижение температуры, колебания давления); к ним относятся следующие типы реакций:

1) реакции ранее выделившихся минералов с остаточным расплавом (реакционный принцип Боуэна);

2) окислительно-восстановительные реакции [16], протекающие в связи с изменением давления и температуры, типа

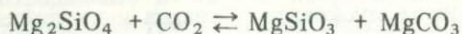


3) изменение окисно-сульфидных равновесий в связи с изменением условий среды:

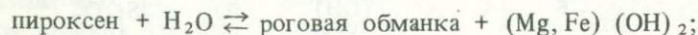


(обратная реакция — высокотемпературный гидролиз). Подобные равновесия описаны во многих работах по цветной металлургии;

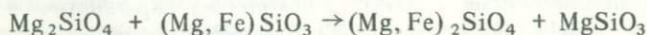
4) водно-карбонатные реакции, протекающие в связи с возрастанием внешнего давления:



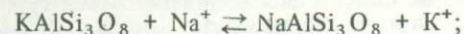
или



5) реакции ионного обмена, например, рассмотренные Г. Рамбергом [8]:



или процессы альбитизации микроклина и обратный им — более редкий — процесс микроклинизации альбита, в последние годы экспериментально детально изученные Ж. Виаром:



6) обменные реакции, возникающие в обстановке сильного изменения давления при неизменном соотношении компонентов, — образование биметасоматических горных пород. Рассмотренные эндогенные реакции, видимо, не охватывают всего многообразия химических процессов, протекающих в магматическом расплаве.

1. *Ольшанский Я.И.* О природе железистых силикатных расплавов и растворов FeS в них. — Докл. АН СССР, 1951, 81, с. 67–70.
2. *Данилов В.И., Красицкий С.Я.* Рентгенографическое исследование расплавленных солей  $KNO_3$  и  $NaNO_3$ . — Докл. АН СССР, 1955, 101, с. 661–664.
3. *Есин О.А.* О строении расплавленных силикатов. — Усп. химии, 1957, 26, с. 1374–1387.
4. *De Wuy E. Chr.* Silicate melt with indications of inostructures. — Miner. Mag., 1960, 32, p. 640–643.
5. *Дельтер К.* Расплавы силикатов. — В кн.: Физико-химическая минералогия и петрология. Вязкость силикатных расплавов. М.: ОНТИ НКТП СССР, 1936, вып. 1, с. 17.
6. *Щербина В.В.* Кислотность магматического расплава в свете теории безводородных кислот. — В кн.: Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород. К столетию со дня рождения Ф.Ю. Левинсона-Лессинга. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 28–32.
7. *Ramberg H.* Chemical bonds and distribution of cation in silicates. — J. Geolog., 1952, 60, p. 331–335.
8. *Ramberg H.* Relative stabilities of some sample silicates as related to the polarization of the oxygen ions. — Amer. Miner., 1954, 39, N 3/4, p. 256–271.
9. *Шварцман Л.А., Томлин И.А.* Кислотно-основные свойства металлургических шлаков. — Усп. химии, 1957, 26, с. 554–567.
10. *Grassely Gy.* An attempt to characterize the stability relations of tetrahedral oxyanions by their complex anionic potentials. — Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1960, 94, S. 1075–1092.
11. *Билибин Ю.А.* Минеральные ассоциации магматических горных пород. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1940, № 2, с. 73–97.
12. *Рябчиков И.Д., Когарко Л.Н.* Влияние замены анионов на кислотность магматического расплава. — Геохимия, 1963, № 3, с. 305–311.
13. *Когарко Л.Н.* Особенности распределения фтора в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива. — Геохимия, 1962, № 4, с. 318–329.
14. *Ганеев И.Г.* О возможной форме переноса кремнезема в гидротермальных растворах. — Сов. геол., 1963, № 12, с. 103–111.
15. *Белов Н.В.* Кристаллохимия минерализаторов. — Докл. АН СССР, 1950, 71, с. 61–64.
16. *Щербина В.В.* Окислительные и восстановительные реакции в магме. — В кн.: Сборник, посвященный 70-летию акад. Д.С. Белянкина. М.: Изд-во АН СССР, 1946, с. 201–206.

#### ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В МАГМЕ\*

Одной из наименее изученных сторон химизма магматических процессов являются реакции окисления и восстановления, протекающие в силикатных расплавах. Если эти реакции с большой полнотой изучены для водных растворов [1], то в отношении силикатных расплавов мы имеем пока только отрывочные сведения, полученные или из металлургической практики и физико-химического изучения некоторых систем (например,  $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$  и др.), или из изучения валентностей элементов в различных магматических минералах [2, 3]. В сущности это последнее и является основным источником наших познаний о валентностях химических элементов в обстановке магматических расплавов. Не следует

\* В кн.: Сборник, посвящ. 70-летию акад. Д.С. Белянкина. М.: Изд-во АН СССР, 1946.

при этом забывать, что в момент кристаллизации два элемента, дающие разные степени окисления, могут участвовать в окислительно-восстановительной реакции, и в результате в кристаллической решетке минерала эти элементы будут обладать не теми валентностями, какими они обладали в расплаве. Каковы же общие закономерности, управляющие процессами окисления и восстановления применительно к магматическим условиям?

1. Химические элементы магматических силикатных горных пород, встречающиеся в различных степенях окисления (железо, титан, ванадий, и др.), характеризуются, как правило, незаполненной электронной оболочкой их атома или, иначе говоря, относятся к элементам с достраивающейся электронной оболочкой (сюда не относятся сера и некоторые другие халькофильные элементы).

2. Чем выше порядковый номер химического элемента, тем устойчивее его высшие окислы, тем менее охотно он восстанавливается до низших степеней окисления.

3. В обстановке низких температур и избытка кислорода (в зоне гипергенеза) более устойчивы высшие окислы ( $V_2O_5$ ,  $CrO_3$ ,  $MnO_2$  и т.д.), наоборот, в обстановке высоких температур устойчивы низшие формы окисления ( $V_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO$  и др.), обладающие меньшей упругостью диссоциации.

4. Щелочная среда, снижая окислительный потенциал железа, титана, хрома, ванадия и т.д., способствует реакциям окисления за счет таких соединений, как  $CO_2$  и  $H_2O$  и особенно  $O_2$ ; кислая среда, наоборот, повышая окислительный потенциал, способствует восстановлению высших окислов до низших, часто за счет выделения даже свободного кислорода (например,  $2CrO_3 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 3O_2$ ,  $6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + O_2$  и т.д.).

5. Для области магматических реакций окислительно-восстановительные потенциалы отличны от таковых для водных растворов [4].

6. Если сущность окислительно-восстановительного процесса для магматической и гипергенной зон одна и та же, то механизм этого процесса несколько различен в зависимости от того, протекает ли он в водном растворе или в силикатном расплаве. Остановимся на рассмотрении ряда геохимических и физико-химических вопросов, связанных с этими явлениями.

#### Пределы окислительно-восстановительных потенциалов ионов магмы

Если построим схематическую диаграмму для элементов силикатных горных пород, обладающих разными степенями окисления, причем расположим их по абсциссе в порядке возрастания их номеров (отдельно стоит сера), а на ординате сверху вниз отложим в возрастающей степени их валентности и проведем границы между ионами (в самом широком смысле этого слова), не известными в природе и встречающимися в глубинных и поверхностных горных породах, то получим следующие четыре области (см. таблицу).

Пределы степеней окисленности элементов, встречающихся в природе.  
Порядковые номера

↑ Валентность возрастает	В природе неизвестны	$S_2 O_8^{2-}$	$Cr_2 O_8^{2-}$ , $Mn^{7+}$ , $Mn^{6+}$	$Fe^{3+}$	—	—
	Гипергенные минералы	$S^{6+}$	$V^{5+}$ , $Cr^{6+}$ , $Mn^{4+}$	$Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Ni^{3+}$	$Zr^{4+}$ , $Nb^{5+}$ , $Mo^{6+}$	$W^{6+}$ , $U^{6+}$
		$S^{2-}$	$Ti^{4+}$ , $V^{4+}$ , $Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$	$Mo^{5+}$	$W^{4+}$ , $U^{4+}$
	Гипогенные минералы	$S^{6+}$	$Ti^{4+}$	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$	$Zr^{4+}$ , $Nb^{5+}$	$W^{6+}$ , $U^{4+}$
		$S^{2-}$	$Ti^{3+}$ , $V^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Mn^{2+}$	$Fe^0$ , $Ni^0$	$Mo^{4+}$	
В природе неизвестны	$S^{4+}$	$Ti^{2+}$ , $V^{2+}$ , $Cr^{2+}$	— —	$Zr^{3+}$ , $Nb^{4+}$ , $Mo^{3+}$	$W^{5+}$	$W^{3+}$ , $U^{3+}$

1. Свободные элементы (не встречающиеся в самородном состоянии в природе) и ионы низших степеней окисления:  $Ti^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mo^{3+}$ ,  $V^{2+}$  и др. Их отсутствие объясняется тем, что они являются слишком сильными восстановителями, выходящими за пределы тех окислительно-восстановительных потенциалов, которые известны для природных минеральных систем. Потенциалы этих элементов снизу ограничивают окисленность ионов в природе.

2. Соответственно намечается и противоположная область очень сильно окисленных ионов, которые не наблюдаются в природе, так как обладают слишком сильной окислительной способностью и лежат также за пределами окислительно-восстановительных потенциалов природных систем. Эта область, включающая такие ионы, как  $Mn^{6+}$ ,  $Mn^{7+}$ ,  $Fe^{6+}$ ,  $(S_2 O_8)^{2-}$  и др., ограничивает сверху области встречающихся в природе ионов, подразделяющиеся на:

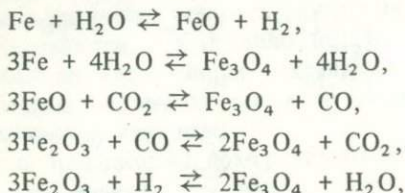
1) область ионов гипогенных минералов, образовавшихся при высоких температурах, часто при недостатке кислорода и при возможном наличии в магме газообразных восстановителей; характерно наличие некоторых валентностей, типичных для магматических систем  $Ti^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Mo^{4+}$  и не встречающихся в окисленной зоне гипергенных процессов;

2) область ионов зоны гипергенеза, зоны свободного кислорода и окислительно-восстановительных реакций водных растворов [5]; многие из ионов:  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $W^{6+}$  и др. — встречаются и в гипогенной и в гипергенной зонах минералообразования.

### Факторы, лимитирующие сверху и снизу область ионов магмы

Таким фактором является прежде всего наличие железа почти во всех силикатных расплавах, железа, которое из всех разновалентных элементов является наиболее распространенным в земной коре. Трехвалентное железо способно окислять многие из низковалентных ионов, наоборот,

почти без исключения всюду присутствующее закисное железо способно играть роль восстановителя. Соотношение этого ведущего элемента является показателем окисленности и употребляется в некоторых петрографических пересчетах состава горных пород. Не меньшую роль играют и такие газообразные составные части магмы, как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , в большем или меньшем количестве присутствующие в любой магме. Не вдаваясь в термодинамические расчеты, достаточно указать общее направление течения реакций. Для магматических температур и других условий рассматриваемые реакции существенно протекают слева направо:



сопровождаая заметным экзотермическим эффектом. Таким образом, вода и углекислота в магме успешно содействуют переносу кислорода (когда свободный кислород отсутствует) и активно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, являясь легкоподвижными компонентами. Наличие в магматических газах  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (не говоря уже о воде) подтверждает вышесказанное.

Значительно сложнее обстоит вопрос с кислородом, особенно когда в магме присутствуют сульфидные соединения. Упругость диссоциации окислов зависит от теплоты их образования и от температуры, что выражается известным уравнением Нернста

$$\lg K_p = -\frac{Q}{4,571} + 1,75 \sum n \lg T + \sum nc'.$$

Применительно к диссоциации окислов, сопровождающейся выделением одной молекулы  $\text{O}_2$ , оно приобретает такой вид:

$$\lg K_p = -\frac{Q}{4,571} + 1,75 \lg T + 2,8.$$

С другой стороны, зависимость потенциала от теплоты реакции и от температуры выражается уравнением Гельмгольца

$$Q = \pi - T \frac{d\pi}{dT}$$

или, элиминируя по Тредвеллу (1916)  $Q$  и сочетая эти уравнения, получаем

$$\pi = \frac{0,0002}{4} T \lg p = 5 \cdot 10^{-5} T \lg p(\text{B}),$$

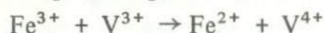
где  $\lg p = \lg p(\text{O}_2)$ .

Это последнее уравнение указывает на соотношение между величиной потенциала и упругостью  $\text{O}_2$  в магматическом расплаве.

3472

## Специфика окислительно-восстановительных реакций в магме

Уже из сопоставления величин окислительно-восстановительных потенциалов для водных растворов и из наличия, например, в титаномагнетитах, эгиринах, амфиболах, биотитах и т.д.  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{V}^{3+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  в гранатах и т.д. можно заключить об иных соотношениях в величинах окислительно-восстановительных потенциалов в магме, чем в водных растворах, где реакции



или



протекают практически моментально слева направо. Таким образом, известные из таблиц величины окислительно-восстановительных потенциалов не могут быть экстраполированы на область магматических реакций, протекающих в обстановке совершенно других соотношений величин потенциалов. Тем не менее из приведенных в таблице данных могут быть теоретически выведены окислительно-восстановительные реакции, базирующиеся на факте сочетания в минералах одних ионов и отсутствия других.

Отсутствие двухвалентных Ti, V и Cr позволяет предполагать наличие следующих реакций, протекающих вправо:



Неизвестное в природе (по данным Гольдшмидта,  $\text{Cr}^{2+}$  в природе отсутствует) сочетание CrO и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в левой части равенства может быть противопоставлено правой части равенства, т.е. ассоциации, характерной для хромитовых месторождений. Отсутствие двухвалентных соединений ванадия (одна из возможных реакций  $\text{V}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{V}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ ) подтверждается также невозможностью  $\text{V}_2\text{O}_3$  даже водородом в обычных лабораторных условиях, причем  $\text{TiO}_2$  восстанавливается водородом до трехвалентного. Если трехвалентный ванадий — единственная устойчивая форма окисления ванадия в магматических минералах, то для титана, кроме трехвалентного (титан-авгиты, титан-оливины, ивариты), более распространенной формой окисления является четырехвалентный титан.

Молибден, кроме четырехвалентного Mo в  $\text{MoS}_2$ , известен в форме  $\text{MoO}_2$ , изоморфной с  $\text{TiO}_2$  и рассеивающейся в кристаллических решетках титановых минералов, в частности в незначительном количестве иногда в ильменитах. Наоборот,  $\text{Mo}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$  в магматической области не устойчивы и могут играть роль сильных окислителей. В отличие от этого своего аналога вольфрам, а также ниобий и цирконий известны в магматических минералах только в виде своих "полновалентных" окислов.

Большое значение для окислительно-восстановительных реакции магмы играют комплексные анионы, присутствие которых приходится допустить на основании изучения миграции элементов и парагенезиса минералов. Окислительно-восстановительные потенциалы в комплексе отличны от таковых для свободных ионов. Окисное железо, переходя

в феррисиликатный анион (если допустить существование такого), понижает концентрацию  $Fe^{3+}$  в расплаве и тем самым располагает  $Fe^{2+}$  к окислению. Напомним, что образование феррисиликатных комплексов характерно в щелочной среде [6], т.е. именно тех магм, где образуется эгирин и где соотношение  $Fe^{3+}$  к  $Fe^{2+}$ , по Гольдшмидту [7], больше единицы, не говоря уже о том, что в щелочной среде ионы окисляются легче, чем в кислой (агпайтовые магмы, безусловно, более щелочные, чем плюмазитовые; для представления о щелочности или кислотности магматических расплавов приходится пользоваться теорией кислот и оснований Бренстедта, не требующей для кислоты обязательного присутствия иона водорода). Сопоставляя процессы окисления и восстановления в гипергенной зоне и в зоне магмы, следует отметить, что если в водных растворах колебание температуры мало влияет на изменение окислительно-восстановительных потенциалов и их соотношения остаются постоянными, то в магматических условиях температура и обусловленная ею упругость диссоциации окислов очень сильно сказываются на изменении величин окислительно-восстановительных потенциалов и могут совершенно изменить их соотношения, а тем самым и направление окислительно-восстановительных реакций. Таким образом, несмотря на почти полную неизученность окислительно-восстановительных процессов для магматических условий, анализируя имеющиеся фактические и теоретические данные, можно вывести целый ряд закономерностей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Latimer W.M.* The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. N.Y., 1938, 352 p.
2. *Hamos L., Schtscherbina W.* Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1933, S. 232–234.
3. *Hillebrand W.* Distribution and quantitative occurrence of vanadium and molybdenum in rocks of the United States. — Amer. J. Sci., 1898, p. 209.
4. *Traedwell W.D.* Zs. Elektrochem., 1916, 22, S. 414–421.
5. *Щербина В. В.* Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов. — Докл. АН СССР, 1939, 22, с. 508–511.
6. *Ферсман А.Е.* К геохимии щелочных магм. — Изв. АН СССР, 1935, с. 1419–1423.
7. *Goldschmidt V.M.* Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1930, S. 370.

#### О ГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ СИЛИКАТОВ\*

При одном и том же содержании в эндогенных горных породах железа, хрома, титана, бора эти элементы могут присутствовать или в форме силикатных минералов (обычно не используемых для промышленных целей), или в форме окисных соединений (магнетит, гематит, хромит, ильменит, рутил, людовигит), которые используются в промышленности. Горные породы, содержащие эти элементы в нужных концентрациях, становятся рудами. Поэтому превращение в природных условиях окисных соединений в силикатные неблагоприятно и, наоборот, реакции выделения

\* Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. 1963, т. II. М.: Изд-во АН СССР, с. 152–159.

свободных окисных соединений очень важны в практическом отношении. Нетрудно показать, что реакции типа Fe- силикаты  $\rightleftharpoons$  Fe-руда, применимые и к другим элементам (титану, хрому, бору), зависят в первую очередь от качественного и количественного соотношения других компонентов данной физико-химической системы и от тех основных факторов — температуры и давления, при которых происходила кристаллизация данной породы (или руды). Таким образом, изучение минеральных парагенезисов с точки зрения правила фаз позволяет решать не только теоретические вопросы петрологии и геохимии, но и практические вопросы, связанные с выявлением благоприятного для рудообразования состава остальных составных частей.

Хотя с первого взгляда может показаться, что при превращении описанных соединений в силикаты главную роль могут играть повышенные концентрации кремнекислоты, рассмотрение парагенетических ассоциаций, и в частности таких, как магнетит и кварц, гематит и кварц, ильменит и кварц, рутил и кварц и парагенезисы титанистых авгитов; роговых обманок и слюд или железистых пироксенов и оливинов, убедительно доказывает, что для образования этих минералов повышенных концентраций кремнекислоты не требуется. Для разрешения поставленной задачи распределения рудных элементов между силикатными и окисными (рудными) минералами начнем наше рассмотрение с хрома, потому что для него эта задача решается проще, чем для других перечисленных выше элементов. Отправными положениями для решения вопроса являются следующие.

1. Главным (и фактически единственным) рудным минералом хрома является хромит или, точнее, минералы группы хромшпинелидов (Fe, Mg) (Cr, Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которые характеризуются приуроченностью к породам перидотитово-пироксенитовой формации, в той или иной степени серпентинизированных или измененных другими процессами. Содержание SiO<sub>2</sub> в этих породах достигает 52%, однако и при таком содержании SiO<sub>2</sub> образуются не силикаты хрома, а его окисное соединение — хромит. Избыток же таких компонентов, как Mg и FeO, не влияет на количество выделившегося хромита, хотя и может повлиять на состав хромита в смысле приближения его состава к пикрохромиту MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [1, 2]. Наоборот, повышенные содержания глинозема или окисного железа сказываются на обеднении хромита хромом в результате образования хромшпинелида состава (Fe, Mg) (Cr, Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, хотя количество рудного минерала при этом возрастает [3, 4].

2. К числу силикатных хромсодержащих минералов относятся кальцийсодержащие минералы: а) хромдиопсид; б) уваровит (Cr-гранат) Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [5]; в) хром-везувиян; г) тавмавит (Cr-эпидот) H(Ca, Fe)<sub>2</sub>(Al, Cr)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>.

3. Из других хромсодержащих силикатов (кроме явно гипергенных глинистых хромовых минералов типа волконскоита) могут быть названы следующие минералы, содержащие глинозем, OH-группу, а некоторые из них — также щелочи: а) хромовые хлориты (кеммерерит, кочубейт, родохром); б) хромовые слюды: фуксит K(Mg, Fe, Cr, Al)<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH), марипозит K(Al, Cr)<sub>2</sub>[Al, Si]Si<sub>13</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub> (раз-

вивается в песчаниках и, видимо, имеет метаморфогенное происхождение) и отчасти ванадийсодержащая слюда — эллахерит. Кроме этих специфически хромовых (ярко-зеленых) слюд, в незначительных количествах хром присутствует во многих биотитах; в) хромовый турмалин — индиголит; г) частично сюда может быть отнесен (по Al и OH) упомянутый среди кальциевых минералов Ст-эпидот.

Рассмотрение химического состава хромсодержащих силикатов позволяет назвать те компоненты, которые благоприятствуют переходу хрома в силикатные соединения. В первую очередь это повышенные количества кальция, которые, начиная с хромдиопсида для более высокотемпературных условий и кончая тавмавитом (хром-эпидотом), образуют силикаты хрома.

Из других компонентов должны быть названы  $H_2O$  и  $Al_2O_3$ , которые при более низких температурах и часто при повышенном содержании  $SiO_2$  приводят к образованию хромовых хлоритов и хромового эпидота, а в присутствии щелочей происходит образование хромсодержащих слюд, начиная от хромсодержащего биотита (если вообще его много) и кончая специфическими хромовыми слюдами типа фуксита, и наконец, в присутствии бора и достаточных количеств кремнекислоты происходит образование хромового турмалина — индиголита. Следовательно, намечаются совершенно определенные условия, способствующие выделению хрома как в окисной (рудной) форме, так и в силикатной (нерудной). Для выделения хрома в виде рудного минерала благоприятными являются избыток  $MgO$  и особенно  $FeO$  (при довольно широком интервале колебаний  $SiO_2$ ) [6], предпочтительна восстановительная среда (не образуется  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ) в эндогенных условиях, вызывающая в первую очередь серпентинизацию и оталькование, в известной степени может способствовать переотложению хромита (без образования хромовых хлоритов), причем условия, вызывающие "уход" хрома в силикаты, могут отсутствовать.

Геохимия железа по сравнению с геохимией хрома более сложна, начиная с того, что железо встречается в природе в форме закисных и окисных соединений, способных как взаимно соединяться, так и разделяться с образованием минералов закисного и окисного железа, например, под влиянием углекислоты при высоких давлениях:  $Fe_3O_4 + CO_2 \rightleftharpoons FeCO_3 + Fe_2O_3$ . В условиях кислой среды железо сравнительно легко раскисляется до закисных соединений. В качестве примера можно привести опыт, когда в химически чистую окись железа был вылит расплавленный кварц. Микроскопическое исследование продукта реакции показало чистый фаялит  $Fe_2SiO_4$  и небольшое количество избыточного  $SiO_2$  (метасиликат железа не образовался). Ни гематита, ни магнетита при этом не образовалось. В условиях же щелочной среды вследствие понижения окислительно-восстановительного потенциала закисные соединения железа легко окисляются до окисных не только кислородом, но и такими летучими соединениями, как  $CO_2$  и  $H_2O$ . Свидетельством этого является обилие эгирина в агпайтовых (т.е. с молекулярным соотношением  $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 > 1$ ) породах, в которых окисное железо преобладает над закисным [7, 8].

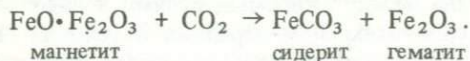
В металлургических шлаках наблюдается такая же зависимость и, хотя при высоких температурах и в условиях, способствующих восстановлению, образуются закисные соединения железа, выше определенного содержания в шлаках извести, повышающей их "щелочность", начинается процесс образования окисных соединений железа. Необходимо напомнить, что FeO обладает гораздо более основными свойствами, чем Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и поэтому если FeO, соединяясь с SiO<sub>2</sub> (в присутствии MgO), образует непосредственно с SiO<sub>2</sub> метасиликаты ряда (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> и иозит (FeO) не встречается в парагенезисе с минералами SiO<sub>2</sub>, то для образования силикатов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нужно присутствие значительно более сильных оснований (CaO + MgO) или щелочей (Na<sub>2</sub>O), чтобы получился авгит или эгирин, так как в их отсутствие Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> может непосредственно с кварцем образовать устойчивую парагенетическую ассоциацию.

Своеобразной геохимической особенностью железа является большая устойчивость закись-окисного соединения — магнетита, встречающегося в очень многих парагенетических ассоциациях и устойчивого в очень широком интервале кислотности и щелочности среды. Собственно это и определяет легкую обособляемость окислов железа в виде минерала. Существованию магнетита препятствуют:

а) очень высокая щелочность силикатных расплавов — образуются эгирин и щелочно-железистые роговые обманки или слюда типа лепидомелана;

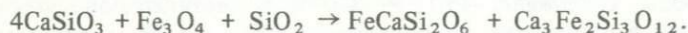
б) влияние TiO<sub>2</sub> при высоких температурах, приводящее к реакции Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + TiO<sub>2</sub> → FeTiO<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Направление этой реакции основывается на парагенезисе минералов титаномагнетитовых руд: магнетит—ильменит—гематит или ильменит—гематит, но не рутил + магнетит; эта ассоциация иногда наблюдается в метаморфических, а не в магматических породах. Эти парагенетические ассоциации подробно рассмотрены в работах П. Рамдора [9, 10]. По такой же схеме при высоких давлениях CO<sub>2</sub> протекает и вышеупомянутая реакция:



Кривая равновесия этой реакции среди других рассмотрена в работе Д.С. Коржинского [11];

в) взаимодействие CaSiO<sub>3</sub> с Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с образованием геденбергита FeCaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и андрадита Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:



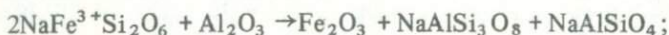
Реакция этого типа изучалась Магнуссоном [12];

г) воздействие на магнетит сероводорода в газообразной фазе или сернистых щелочей в гидротермальном процессе с образованием пирротина: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + nH<sub>2</sub>S → Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> + nH<sub>2</sub>O.

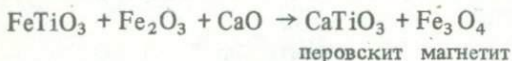
Реакции противоположного только что изложенным направления протекают под влиянием следующих условий:

1) повышение содержания глинозема (в сопровождении некоторого количества кремнекислоты) — силикаты железа и щелочей превращаются

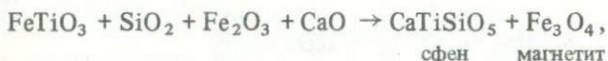
в алюмосиликаты полевошпатово-нефелинового ряда, а железо при этом освобождается в виде магнетита и гематита, например, по простейшей схеме



2) гематит-ильменитовая ассоциация, исходя из наблюдаемого в природе парагенезиса перовскит—магнетит—кальцит—хлорит, становится неустойчивой в присутствии повышенных количеств CaO или CaO + SiO<sub>2</sub>:



или



с образованием в каждом из этих случаев магнетита;

3) для того чтобы железо, содержащееся в геденбергитово-андрадитовом скарне, освободилось из силиката в виде магнетита, необходимо повысить концентрацию тех компонентов, которые израсходовались в процессе скарнообразования, а именно кремнезема и глинозема:  $\text{FeCaSi}_2\text{O}_6 + \text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Очень высокие концентрации TiO<sub>2</sub> также в состоянии разрушить эту ассоциацию с образованием магнетита и сфена; рутил, как известно, в парагенезисе с геденбергитом и андрадитом совместно не встречается;

4) наконец из реакций, приводящих к освобождению магнетита из силикатов, должна быть названа реакция окисления закисного железа гиперстена (или железистого оливина), которая может осуществляться не только свободным кислородом, но, по-видимому, также и углекислотой:  $3\text{MgFeSiO}_4 + \text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{MgSiO}_3$ , или для гиперстеновых пород на контакте с известняками по самой общей схеме:  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2$ .

Условия распределения титана между окисными рудами и находящимися в парагенезисе с ними силикатными минералами и условия "выхода" титана из силикатов в окисные руды представляются достаточно сложными. Так, Ф.К. Дрешер, изучая перидотиты Керзута (Гренландия) и сопутствующие породы [13], говорит о распределении TiO<sub>2</sub> между рудными и силикатными породами. Например, в авгитсодержащем перидотите общее содержание TiO<sub>2</sub> — 1,2%. В пироксене, составляющем 19,65% породы, содержание TiO<sub>2</sub> — 2,38%; в керзутите, входящем в состав породы в количестве 5%, содержание TiO<sub>2</sub> — 5,7%, в титаномагнетите, содержащемся в количестве 2%, содержание TiO<sub>2</sub> — 20,67%. Таким образом, в валовом составе породы содержания титана составляют из пироксена 0,47%, керзутита 0,29% и руды 0,4%, откуда отношение "рудного" TiO<sub>2</sub> к "силикатному" — 0,4:0,76, или около 1:2. В керзутит-пегматите, содержащем 35,3% керзутитовой роговой обманки с 5,7% TiO<sub>2</sub>, 2,5% ильменита с 32,4% TiO<sub>2</sub> и 2,5% ильменита с 32,4% TiO<sub>2</sub> и 43,3% TiO<sub>2</sub> при имеющемся 3,05% TiO<sub>2</sub> в породе в целом соответственно отношение "рудного" TiO<sub>2</sub> к "силикатному" — 0,81—2,01, или около

2:5, а для другого содержания  $TiO_2$  в ильмените отношении "рудного"  $TiO_2$  к "силикатному" составляет 1,08–2,01, т.е. близко 1:2.

Г. Хевеши в своей работе [14] по геохимии титана определил, что атомное содержание ниобия на 1000 атомов титана в средней пробе горных пород составляет 0,0067. В рутиле это же отношение равно 0,55, в титаните (сфене) – 0,29 и в ильмените – 0,0024. На основании соотношения этих цифр Г. Хевеши пришел к выводу, что главным титановым минералом литосферы является ильменит. Возражая ему, Е.Б. Знаменский [15] показал, что в калбинских гранитоидах до 77,5%  $TiO_2$  является составной частью биотита, а на долю ильменита в этой породе приходится всего лишь 13,5%  $TiO_2$ . В остальных пробах гранитоидов в биотите концентрируется около 70%  $TiO_2$ . В гранитоидах Калбаского массива (Казахстан) в биотите концентрируется 65–86%  $TiO_2$  от его общего содержания в породе. Таким образом, условия образования биотита являются условиями, неблагоприятными для образования титанорудных минералов.

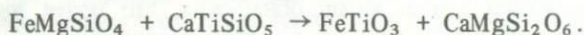
Изукая в 1939 г. условия выделения титаномагнетитов в габбро-пироксенитовых породах Среднего Урала, автор обнаружил, что почти при одном и том же содержании титана и железа в меланократовой и лейкократовой породах содержание титаномагнетита существенно выше в лейкократовой породе. Это не трудно было объяснить тем, что в меланократовой породе (габбро-пироксените) большие количества железа и титана находятся в виде изоморфной примеси железа в магнезиальных силикатах, а титана – в титан-авгитах и роговых обманках, тогда как в лейкократовых габбро содержание  $TiO_2$  в лабрадоре не превышает тысячных долей процента, содержание железа в плагиоклазах очень невелико, и окислы железа и титана естественно могли выделиться только в виде титаномагнетита, растворившего в себе, как показывают анализы, небольшое количество магния и марганца. Таким образом, известково-глиноземистая среда благоприятствует обособлению титана в виде окисных рудных минералов (титаномагнетита), тогда как избыток магния и недостаток глинозема способствуют уменьшению титановых рудных минералов и вхождению железа и титана в кристаллическую решетку пироксенов и роговых обманок. Напомним, что, согласно представлениям В.М. Гольдшмидта,  $FeTiO_3$ , обладающий кристаллической решеткой корунда, способен при недостатке глинозема замещать собой таковой в магнезиально-железистых минералах. Благоприятное влияние избытка глинозема на выделение титаномагнетитовых руд видно и из факта образования титаномагнетит-шпинелидовых руд, описанных в монографии [16].

Большие количества титана гранитоидов, уходящие в кристаллическую решетку биотита, доказывают, что щелочно-силикатная среда в присутствии паров воды способствует связыванию в силикатах заметных количеств титана. Этим же объясняется относительная бедность титаномагнетитовыми месторождениями агпаитовых нефелино-сиенитовых массивов, несмотря на абсолютно высокие содержания титана в этих породах. Вместо титаномагнетита в них образуется в больших количествах сфен, играющий роль порообразующего минерала, а в еще более щелочной

среде образуются рамзаит  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  и, кроме того, большие количества титана связываются в таких минералах, как лампрофиллит, мурманит, нарсарсукиит, нептунит, энigmatит и др.

Недосыщенность магматического расплава кремнекислотой способствует образованию титанатов. Это можно наблюдать как в сильно десилицированных породах, где вместо сфена образуется перовскит  $\text{CaTiO}_3$  (породы Турьего мыса на юге Кольского полуострова), так и на контакте титаномангнетитовых месторождений с известняками (Южный Урал), где в контактовой зоне образуется парагенезис магнетит (беститанитый), хлорит, кальцит и перовскит.

В оливиновых породах (достаточно недосыщенных  $\text{SiO}_2$ ) сфен не образуется потому, что ортосиликат магния способен от  $\text{CaTiSiO}_5$  отнимать  $\text{SiO}_2$  с образованием  $\text{CaTiO}_3$  и метасиликата магния — ромбического пироксена. В свою очередь в случае достаточно железистых пироксенов кальций и железо обмениваются анионами с образованием ильменита  $\text{FeTiO}_3$  и диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  или в целом реакция может быть изображена следующим уравнением:



В пломазитовых горных породах (т.е. в породах с молекулярным отношением  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ ) кальций сфена связывается с алюмосиликатами, а титан в зависимости от степени железистости породы выделяется либо в виде ильменита, либо в виде рутила. Таким образом, и в щелочно-силикатных породах, так же как и в магнезиально-железистых, повышенные количества глинозема способствуют выделению титана из силикатов. В этом отношении роль титана такова же, что и железа.

Выяснение условий, благоприятствующих образованию боратов вместо боросиликатов, является очень трудной и в значительной степени нерешенной задачей. Может быть назван целый ряд противоречивых фактов, не имеющих еще достаточно удовлетворительного объяснения. Так, в богатых глиноземом силикатных расплавах в присутствии щелочей (и окислов железа) образуется боросиликат турмалин, и в то же время в кварцсодержащих гранитных пегматитах встречается не боросиликат, а борат — родичит  $\text{Na}(\text{K}, \text{Rb})\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Be}_3\text{B}_{10}\text{O}_{27}$ . Возникает вопрос, почему же в данных условиях вместо родичита не образовался турмалин?

Наряду с боратом алюминия еремеевитом  $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_5(\text{OH})_3$ , образующимся в парагенезисе с кварцем, существует боросиликат алюминия дюмортьерит  $\text{Al}_8(\text{BO}_4)(\text{SiO}_4)_3\text{O}_3(\text{OH})$ . Если в магнезиально-железистой среде (магнезиальные скарны) образуются бораты железа и магния (людвицит  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$ , в менее железистой среде — котоит  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , суанит  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  и др.), то в присутствии достаточных количеств глинозема вместо этих боратов образуются магнезиально-железистые боро-алюмосиликаты корнерупин  $(\text{Fe}, \text{Mg})_5\text{Al}_8(\text{SiO}_4)_5\text{BO}_3(\text{OH})_6$ , сапфирин  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)[(\text{Al}, \text{B})\text{O}_4]\text{O}_2$  и грандидиерит  $\text{Na}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_7(\text{Al}, \text{Fe})_{20}\text{B}_2\text{Si}_7\text{O}_{54}(\text{OH})_2$ , в состав последнего входит небольшое количество натрия.

И тем не менее, сопоставляя различные факты, можно высказать некоторые общие соображения относительно образования боратов и

боросиликатов. Начнем рассмотрение с последних. Образованию боросиликатов (вместо боратов) в эндогенных условиях в силикатной среде способствует наличие натрия и вообще щелочных алюмосиликатов и кальция. В этом случае образуются минералы ряда турмалина или в иных условиях лейкофенит или манандонит — боросиликат лития и алюминия, в несколько более богатой кальцием среде образуется аксинит  $\text{Ca}_2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{BSi}_5\text{O}_{17}(\text{OH})$  и в еще более богатой известью среде — данбуригит  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и, наконец, датолит  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ .

Присутствие железа в щелочно-глиноземистых силикатных расплавах немедленно фиксирует бор в виде железистого турмалина — шерла. В нефелиново-сиенитовых пегматитах, где в силу высокой щелочности турмалин образоваться не может, "осадителем" бора являются редкие земли, образующие сложного состава редкоземельные боросиликаты: капшеленит, тритомит, меланоцерит и карноцерит. Образованию же боратов, а не боросиликатов, как это убедительно доказано в [17], способствует повышенное содержание окиси магния в процессах, вызывающих образование магнезиальных скарнов (диопсид-форстеритовых с тремолитом, шпинелью и часть — с роговой обманкой и гиперстеном) на контакте интрузивных пород с доломитами.

Химический состав образующихся при этом минералов, содержащих магний (и замещающее его железо в случае людвигита), является подтверждением сказанного выше: котоит  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , суанит  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , ашарит  $\text{MgHBO}_3$ , флюоборит  $\text{Mg}_3\text{BO}_3(\text{F}, \text{OH})_3$ , сингалит  $\text{MgAlBO}_4$ , людвигит  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_5$ , варвикит  $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{TiB}_2\text{O}_8$ . Вместо последнего минерала, характерного для обогащенных титаном магнезиальных скарнов [18], в щелочно-известковой среде образуется борный титаносиликат лейкофенит  $\text{Na}_2\text{CaBaVTi}_3\text{Si}_9\text{O}_{29}$ . Присутствие амфотерных окислов с малыми величинами ионных радиусов катиона  $\text{Ve}^{2+} = 0,34 \text{ \AA}$  и  $\text{Al}^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$  благоприятствует образованию боратов (а не боросиликатов!) даже в присутствии кварца. К числу этих минералов могут быть отнесены гамбергит  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ , родицит  $\text{Na}(\text{K}, \text{Rb})\text{Li}_4\text{Al}_4\text{Be}_3\text{B}_{10}\text{O}_{27}$  (несмотря на содержание в нем щелочей), еремеевит  $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_5(\text{OH})_3$  (хотя известен и дюмортьерит). Если, с одной стороны, по магнезиальной шпинели [17] развивается борат сингалит  $\text{MgAlBO}_4$ , то в то же время могут быть названы упомянутые выше богатые глиноземом боросодержащие магнезиально-железистые силикаты: корнерупин, сапфирит, градиидерит — и кальцийсодержащие: серендибит  $(\text{Ca}, \text{Mg})_5\text{Al}_5\text{BSi}_3\text{O}_{20}$  и еще более богатый кальцием харкерит  $\text{Ca}_{12}\text{Mg}_4\text{B}_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{21}(\text{CO}_3)_5(\text{OH}, \text{Cl})_3$ .

Геохимические условия, разграничивающие образование боратов и боросиликатов, содержащих алюминий, остаются еще недостаточно ясными и подлежат дальнейшему изучению. На этих примерах, используя парагенезисы минералов и их анализ на основе правила фаз и изучения направления химических реакций земной коры по полученным продуктам реакций, делается попытка решить важную геохимическую задачу — выяснение условий выделений рудных минералов за счет разложения соответствующих силикатных минералов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Г.А. Хромиты Урала, их состав, условия кристаллизации и закономерности распространения. — Тр./ Ин-т геол. наук АН СССР. Сер. рудн. месторожд., 1948, вып. 97, № 12.
2. Хромиты СССР. / Под ред. А.Е. Ферсмана и А.Г. Бетехтина. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1937. Т. 1.
3. Вахромеев С.А. Хромиты (шпинели) Урала и их классификация. Свердловск, 1935.
4. Павлов Н.В. Химический состав рудообразующих хромшпинелидов южноуральских месторождений в связи с составом вмещающих пород. — Тр./ Ин-т геол. наук АН СССР, 1941, вып. 41.
5. Бетехтин А.Г. О хромовых гранатах из Нижнетагильского дунитового массива. — В кн.: Сборник, посвященный 70-летию со дня рождения акад. Д.С. Белянкина. М.: Изд-во АН СССР, 1946.
6. Струве Э.А. Сборник анализов изверженных и метаморфических горных пород СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1940.
7. Дэли Р.О. Изверженные породы и глубины Земли. М.; Л.: ОНТИ, 1936.
8. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1949.
9. Ramdohr P. Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und Überlegungen über das System  $FeO-Fe_2O_3-TiO_2$ . — Neues Jahrb. Mineral., 1927, 55A, S. 333–392.
10. Ramdohr P. Die Beziehungen von Fe-Ti-Erzen aus magmatischen Gesteinen. — Bull. Commis. Geol. Finland, 1956, N 173, S. 1–19.
11. Коржинский Д.С. Термодинамика и геология некоторых метаморфических реакций с выделением газовой фазы. — Зап. Всерос. минерал. о-ва, 1935, 64, № 1.
12. Magnusson N.H. Eu Skarnmineralassociation from Lindmobsgruvorna i Felipstads Bergslag, Fennia, 1928, 50, N 7, S. 1–14.
13. Drescher F.K. Zur Kenntnis der Peridotits von Kaersut (Grönland) und seines Gangefolges. — Min. Petrol. Mitt., 1932, 43, N. 4/5, S. 207–270.
14. Хевеши Г. Химия и геохимия группы титана. — В кн.: Основные идеи геохимии. М.: Химтеоретиздат, 1935.
15. Знаменский Е.Б. О распределении титана в гранитах. — Геохимия, 1957, № 3.
16. Мальшев И.И. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. М.: Госгеолтехиздат, 1957.
17. Барсуков В.Л., Георов А.П. Некоторые геохимические особенности условий образования месторождений гипогенных боратов. — Геохимия, 1957, № 8.
18. Шабыкин Л.И., Перцев Н.Н. Варвикит и серендибит из магнезиальных скарнов Южной Якутии. — Зап. Всерос. минерал. о-ва, 1956, 85, № 4.

### РАЗЛИЧИЯ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ С УЧАСТИЕМ КАЛИЯ И НАТРИЯ\*

Внимательное рассмотрение геохимической роли щелочности показывает, что она сказывается по-разному в зависимости от того, обусловлена ли она присутствием (точнее, преобладанием) натрия или калия. Так, еще у Ф.Ю. Левинсона-Лессинга в его "Петрографии" [1] мы имеем интересное указание на то, что натрий предпочитает ассоциировать с кальцием (это отражает собой химический состав плаггиоклазов), а калий — с магнием (это отражается в составе биотита, флогопита и т.д.). В ультращелочных породах агпаитового типа обычно наблюдается заметное преобладание натрия и характерное, связанное с этим накопление следующих эле-

\* Геохимия, 1963, № 3, с. 229–236.

ментов: 1) окисного железа (эгирин, щелочные роговые обманки); 2) титана (сфен, рамзаит, лампрофилит и др.); 3) циркония (эвдиалит, катаплеит и др.); 4) ниобия (пироклор, лопарит); 5) хлора (содалит, маршалит); 6) тория и цериевых редких земель; 7) обеднение алюминием, что очень наглядно отражается в составе минерала уссингита  $\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$ , где на 1 атом алюминия приходится 2 атома натрия; 8) все цеолиты представлены почти только натриевыми водными алюмосиликатами, кроме калиевого филлипсита.

В минеральных ассоциациях калиевого ряда типичными являются микроклиновые граниты и особенно грейзены.

1. В отличие от натриевых ассоциаций, где наблюдалось отношение  $2\text{Na}:1\text{Al}$ , в мусковите мы имеем обратное соотношение  $1\text{K}:3\text{Al}$ , следующе из формулы  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ .

2. Вместо хлорсодержащего содалита для калиевых ассоциаций особенно типичными являются фторсодержащие силикаты (скюды, турмалины, топаз и т.д.). В натриевых породах фтор содержится в роговых обманках и в виде самостоятельного фтористого натрия — минерала виллиомита.

3. Вместо тория и цериевых редких земель более существенную роль приобретают уран и иттриевые земли (ксенотим, браннерит, самарскит и т.д.). Уранинит и самарскит характерны для калиевых (микроклинбиотитовых) пегматитов.

4. Если молибден образует промышленные скопления как в калиевых, так и в натриевых породах, в частности даже в нефелиновых сиенитах, то для вольфрама (имея в виду вольфрамит, так как шеелит часто ассоциирует с альбитом) наиболее характерны горные породы с преобладанием калия, и в частности грейзены, где щелочь представлена мусковитом. В ультращелочных натриевых породах вольфрам практически отсутствует.

5. Хотя бериллий очень часто ассоциирует с альбитом, тем не менее он является вместе с оловом характерным элементом для калиевых гранитов.

6. Для калиевых ассоциаций характерны и те элементы, которые, обладая ионными радиусами  $1,3-1,6 \text{ \AA}$ , способны изоморфно замещать калий в его минералах, такие, как рубидий, таллий, цезий, барий и стронций. Если барий, изоморфно замещая калий, рассеивается в его минералах, то в натриевых щелочных ассоциациях барий выделяется в виде самостоятельных минералов бафертисита  $\text{BaFe}_2\text{TiSi}_2\text{O}_9$  и баотита  $\text{Ba}_4(\text{Ti, Nb})_8\text{ClO}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ .

7. С процессом микроклинизации плагиоклазов, по А.И. Гинзбургу [2], происходит выделение редких земель, которые в плагиоклазе находились в виде изоморфной примеси, но которые в виде изоморфной примеси в микроклин не входят и выделяются в свободном виде.

8. По данным экспериментов, проведенных в Париже проф. Ж. Виаром с сотрудниками, о которых он докладывал в ИГЕМ АН СССР 16/X 1962 г., для альбитизации микроклина требуется 82% Na (в виде NaCl) по отношению к калию микроклина, тогда как для микроклинизации альбита требуется всего лишь 18% калия. В нефелине соотношения иные: уже при

25% натрия кальсилит превращается в нефелин, содержащий в себе четвертую часть калия, а для превращения нефелина в кальсилит нужно 75% калия по отношению к натрию.

9. Установлено, что серебро содержится в повышенных количествах преимущественно в калиевых породах, тогда как перенос низкотемпературных сульфидов (Hg, Sb и др.) осуществляется в виде натриевых комплексных тиосолей. В газовой-жидких включениях в кварце рудных месторождений в солевом составе преобладает NaCl, затем карбонат, силикат, борат натрия и т.д. Различие роли калия и натрия сказывается и в составе галогенидных минералов: двойные хлориды из хлоридов щелочей и халькофильных и сидерофильных элементов представлены всегда калиевыми минералами (например, митчерлихит  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ , псевдокотунит  $K_2PbCl_4$  и дугласит  $K_2FeCl_4 \cdot 2H_2O$ , эритросидерит  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ , хлорманганокалит  $K_4MnCl_6$ ), тогда как алюмофториды (криолит  $Na_3AlF_6$ , хиолит  $Na_5Al_3F_{14}$ , томсенолит  $NaCaAlF_6 \cdot H_2O$ , ярлит  $NaSr_3Al_3F_{16}$ , веберит  $Na_2MgAlF_7$ , криолитионит  $Na_3Al_2[LiF_4]_4$  и др.) представлены почти без исключения натриевыми минералами. Напомним, что если в натриевых породах в состав силикатов входит хлор, то фтор, например, в нефелиновых сиенитах способен выделяться в виде NaF (виллиомита). Приведенные многочисленные факты достаточно наглядно иллюстрируют различное поведение химических элементов и различные условия их концентрации в зависимости от того, чем представлен присутствующий в данной физико-химической системе щелочной металл: натрием или калием. Для выяснения причин такого различия рассмотрим величины потенциалов ионизации щелочных металлов и разности этих величин между ближайшими аналогами I группы Периодической системы:

	Li	Na	K	Rb	Cs
<i>I</i>	5,40	5,15	4,37	4,18	3,89
$\Delta I$		0,25	0,81	0,16	0,29

Если между остальными щелочными элементами эта разность не превышает 0,3, то между натрием и калием она составляет сравнительно очень большую цифру, равную 0,81.

Соответственно и в величинах ионных радиусов между натрием и калием наблюдается наибольшее различие (ионные радиусы даны по В.М. Гольдшмидту и Л.Г. Аренсу [3, 4]):

	Li	Na	K	Rb	Cs
<i>r</i>	0,78	0,98	1,33	1,49	1,65
$\Delta r$		0,20	0,35	0,16	0,16
<i>r</i>	0,68	0,97	1,33	1,47	1,67
$\Delta r$		0,29	0,36	0,14	0,20

Это делает калий и натрий наименее изоморфными ионами во всем ряду ионов щелочных элементов. Изоморфные примеси, замещающие натрий (кальций, марганец и др.), не замещают калий и, наоборот, изоморфные примеси калиевых минералов не встречаются в натриевых. Между натрием и калием существует ограниченный изоморфизм, зависящий от типа кристаллической решетки, он тем больше, чем сложнее "молекула" химического соединения, и, судя по примеру щелочных полевых

шпатов, увеличивающийся с повышением температуры. Значительно больший ионный радиус калия, чем натрия, обуславливает меньшую энергию решетки аналогичных соединений калия, их большую "ионность" (потенциал ионизации калия меньше, чем натрия), большую растворимость соответствующих соединений калия. И хотя устойчивость комплексного аниона, выражающаяся "константой нестойкости", определяется для самостоятельного аниона, при образовании твердых комплексных солей оказывается далеко не безразличным, какой катион стоит во внешней координационной сфере. Объясняется это тем, что с точки зрения поляризационных явлений контрполяризирующее действие катионов калия и натрия, как это было рассмотрено А.Е. Ферсманом в его III томе "Геохимии" [5], неодинаково, и если калий образует целый ряд двойных солей (или малоустойчивых комплексных соединений) с хлоридами меди, свинца, магния (карналлит) и т.д., то натрий подобных минералов не образует. Если калий образует хорошо кристаллизующиеся калиево-алюминиевые квасцы, то натриево-алюминиевые квасцы закристаллизовываются с трудом.

Не менее важной константой, чем величина ионного радиуса, является отношение валентности к ионному радиусу или то, что лежит в основе понятия "ионный потенциал", введенного Дж. Г. Картледжем в 1928 г. [6], или обобщенного момента, почти одновременно с ним введенного в науку В.К. Семенченко [7]. Величина ионного потенциала характеризует степень щелочности или кислотности иона (Картледж [6], Гольдшмидт [3], Ферсман [5]), способность к комплексообразованию (Щербина [8]), летучесть галогенидов, теплоту гидратации ионов и теплоту растворения солей (Картледж [6]). Чем меньше ионный потенциал, тем щелочнее свойства иона. Сопоставление величины ионного потенциала калия (0,75) и натрия (1,02) отчетливо указывает на большую степень щелочности калия, чем натрия. Экспериментально это наглядно проявляется в величинах pH аналогичных боратов калия и натрия, причем бораты калия обладают более щелочной реакцией, чем бораты натрия (Курильщикова [9]). Так, согласно Валяшко и Годе [10], pH тетрабората натрия (буры — начало существования) составляет 7,2, а калия — 9,3.

Н.И. Хитаров [11] приводит интересные результаты своих экспериментальных исследований, полученные при взаимодействии растворов хлоридов калия, натрия и кальция с кварцем при 400°C и 200 атм в прочных условиях. При этом были получены "конечные" растворы, кислотность которых возрастала в ряду KCl (pH 5,9), NaCl (pH 3,7), CaCl<sub>2</sub> (pH 2,8). Эти цифры очень убедительно говорят о значительно большей щелочности калия, чем натрия.

И хотя Картледж [6] говорил о щелочности или кислотности применительно к водным растворам, величина ионного потенциала, определяемая отношением валентности к "кристаллическому" ионному радиусу, в равной, если не в большей степени может характеризовать свойства ионов в магматических силикатных расплавах. Таким образом, при одинаковых молярных содержаниях калия и натрия более щелочным будет тот расплав, в котором будет преобладать калий. С другой стороны, известно, что сила безводородных (апротонных) кислот определяется

Ион	Ионный потенциал	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> орто-	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>6-</sup> пиро-	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> мета-	Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> фило-	Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub> <sup>-</sup>
C <sup>4+</sup>	26					
B <sup>3+</sup>	15					
Ti <sup>4+</sup>	6,25					
Be <sup>2+</sup>	5,88	Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>				
Al <sup>3+</sup>	5,26	Al <sub>2</sub> OSiO <sub>4</sub>				
Zr <sup>4+</sup>	4,60	ZrSiO <sub>4</sub>				
Th <sup>4+</sup>	3,64	ThSiO <sub>4</sub>				
Sc <sup>3+</sup>	3,61	—	Sc <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
Y <sup>3+</sup>	2,83	—	Y <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
Mg <sup>2+</sup>	2,56	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	MgSiO <sub>3</sub>		
Ca <sup>2+</sup>	1,89	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	CaSiO <sub>3</sub>		
Sr <sup>2+</sup>	1,57	Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	SrSiO <sub>3</sub>		
Ba <sup>2+</sup>	1,40	Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	—	BaSiO <sub>3</sub>	Ba <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Li <sup>+</sup>	1,28	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Na <sup>+</sup>	1,02	Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
K <sup>+</sup>	0,75	K <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
Rb <sup>+</sup>	0,67	Rb <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Rb <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Rb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Rb <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
Cs <sup>+</sup>	0,61	Cs <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	—	Cs <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cs <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9</sub>

направлением и интенсивностью протекающих химических реакций. В 1925 г. Ф.Ю. Левинсон-Лессинг писал: "Так как К и Na обнаруживают наибольшее сродство к кремнекислоте, более сильное, чем Na и Ca, то этим обусловлено стремление к образованию всегда наиболее богатых кремнекислотой соединений калия в ущерб натрию, например: ортоклаз и нефелин в нефелиновых сиенитах, а не лейцит и альбит". Исходя из парагенезиса микроклин—нефелин, а не альбит—кальсилит и из того факта, что в равновесных физико-химических системах более сильное основание сочетается с более сильной кислотой и из большей щелочности калия, чем натрия, можно полагать, что алюмосиликатный анион состава [AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]<sup>-</sup> является более кислотным, чем [AlSiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Что касается поликремневых кислот, то, исходя из этих же положений, можно утверждать, что "сила" кремневой кислоты возрастает по мере ее полимеризации, как это следует из очень наглядной таблицы, составленной Рамбергом.

Согласно Рамбергу [12], существует следующая зависимость между величиной ионного потенциала элемента и составом и строением силикатного аниона, с которым данный элемент образует соединение (см. таблицу). Из этой таблицы следует, что калий обладает более щелочными свойствами, чем натрий, потому что образует силикат с более крупным анионом [Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>]<sup>2-</sup>, чем натрий, для которого наиболее полимеризованным силикатным анионом служит [Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, соответственно если барий сочетается с [Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>, то стронций — только с [SiO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>. Кроме того, сочетание калия с более крупным силикатным анионом соответствует и более крупному размеру катиона калия по сравнению с натрием. Это обуславливает и большее координационное число калия по сравнению

с натрием, и в частности в водных растворах координационные числа изменяются следующим образом:



Соответственно усилия валентных связей составляют  $1/4$ ,  $1/6$  и  $1/8$ . Чем меньше усилия валентных связей, тем больше "ионность", тем в данном случае выше щелочность рассматриваемых элементов.

Большое значение имеют среди кристаллохимических констант величины поляризующих сил  $ze/r^2$  и величины поляризуемости, которые для лития, натрия и калия соответственно равны:

	Li	Na	K
Величины поляризационных сил	1,64	1,04	0,57
Величины поляризуемости	0,0075	0,21	0,35

Чем выше поляризуемость, тем слабее проявляются у щелочного иона его щелочные свойства; так, у равновеликих рубидия и цезия поляризуемость последнего значительно больше, а щелочные свойства — слабее.

Для суждения о степени ионности в качестве объективной величины используют электроотрицательности элементов, которые для щелочных элементов выражаются величинами:

	Li	Na	K	Rb	Cs
По Полингу	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
По Капустинскому	16,5	15,6	14,8	14,5	14,1
По Поваренных	125	118	100	97	89

Чем меньше электроотрицательность иона данного гомологического ряда, тем выше его ионность. Из приведенной таблицы, в частности из последнего ряда цифр, можно видеть, что наибольшая разность величин лежит между натрием и калием, что лишний раз подтверждает те существенные различия, о которых уже говорилось выше. "Силы поля" (по А. Дитцелю [13]) для первых трех щелочных элементов составляют



и в данном случае между калием и натрием разница превышает таковую между натрием и литием. Если рассмотреть физико-химические константы ионов натрия и калия и их соединений в водных растворах и, в частности, основные термодинамические константы, то в данном случае не всегда наблюдаются такие различия, как в величинах кристаллохимических констант.

Теплоты гидратации ионов щелочных металлов, по К.П. Мищенко [14], составляют (в ккал)

Li	Na	K	Rb	Cs
121	98	80	74	63,

или на 1 моль воды:

Li	Na	K
30,2	16,3	20,0

Основные термодинамические константы для ионов калия и натрия в водных растворах выражаются цифрами

	$\Delta H_{298}^0$ ккал г-ион	$\Delta Z_{298}^0$ ккал г-ион	$S_{298}^0$ кал град-г-ион
Na <sup>+</sup>	-57,279	-62,589	14,4
K <sup>+</sup>	-60,04	-67,466	24,5

Эти величины необходимы при характеристике процессов галогенеза, и с известными температурными поправками ими приходится пользоваться для характеристики поведения калия и натрия и изменения солевого состава в ходе процессов эволюции гидротермальных растворов. Более высокая поляризуемость и величины ионного радиуса и ионного потенциала объясняют значительно большую сорбируемость иона калия, чем натрия, глинами и почвами, в силу чего в морской воде в основном накапливается хлористый натрий, а не хлористый калий.

Резюмируя, можно сказать, что особенности калия и натрия, характеризующие своеобразие геохимических процессов, протекающих при избытке одного из них, заложены в коренных свойствах атомов и ионов этих элементов. Натрием начинается ряд Периодической системы элементов, в котором не происходит внутренней электронной дстройки атомов, тогда как калий начинает собой ряд таких элементов, как скандий, титан, ванадий и все "семейство элементов железа", внутри атомов которых происходит дстройка электронов на внутренней оболочке. Возможно, этим объясняется существенное различие в размерах ионов натрия и калия и вытекающих отсюда ионных потенциалов и т.д., а также в потенциалах ионизации. Таким образом, несмотря на то что вообще химические свойства калия и натрия достаточно близки, при более внимательном рассмотрении обнаруживаются и довольно значительные различия. Эти различия особенно наглядно проявляются в изменении поведения многих химических элементов в зависимости от того, имеем ли мы дело с существенным преобладанием натрия и калия.

Различия геохимических процессов, протекающих с участием калия или натрия, основываются на следующем.

1. С энергетической точки зрения физико-химическое равновесие типа  $\text{NaX} + \text{KZ} \rightarrow \text{NaZ} + \text{KX}$  (где X и Z — анионы) направлено в сторону термодинамически более устойчивых комбинаций. Для решения этой задачи должны быть использованы приведенные выше константы с учетом кристаллохимических свойств ионов калия и натрия.

2. Калий обладает большей щелочностью, чем натрий. В связи с этим очень многие процессы (в частности, гидролиза, окисления—восстановления, комплексобразования и растворения в щелочных растворах) при преобладании калия или натрия могут протекать неодинаково. Как было показано на примере парагенезиса микроклин—нефелин, калий предпочитает сочленяться с более сильной кислотой, уступая менее сильную кислоту натрию.

3. Растворимость калиевых и натриевых соединений очень неодинакова (имея в виду не только в водных растворах, но и в силикатных расплавах и флюидах). В самом общем виде можно сказать, что натрий

образует больше растворимых соединений, чем калий, но растворимость многих калиевых соединений бывает выше, чем натриевых. Кроме того, для многих калиевых соединений растворимость с температурой возрастает значительно больше, чем для соответствующих натриевых соединений. Поэтому, если говорить о выделении в первую очередь более труднорастворимого соединения, очень важно уточнить, при каких температурах протекает данное разделение минералов калия и натрия. Выше было показано, что алюмофториды образуют более труднорастворимые соединения с натрием, чем с калием, в то время как хлориды тяжелых металлов образуют минералы преимущественно с калием.

4. Обладая различными ионными потенциалами, различной поляризуемостью и поляризующей способностью, различными электроотрицательностями и обладая разной "силой поля", калий и натрий оказывают существенное влияние в качестве иона внешней координационной сферы (деполяризатора) при образовании природных комплексных соединений, причем натрий способствует образованию одних, а калий — других комплексных соединений.

5. Существенное различие в величинах ионных радиусов сказывается как на составе изоморфных примесей, входящих в калиевые минералы (Rb, Tl, Ba и др.) и натриевые минералы, так и, что особенно существенно, на кристаллохимической роли калия и натрия в породообразующих минералах. Обладая большим ионным радиусом и соответственно большим координационным числом, калий в слюдах и тому подобных минералах занимает особое положение, тогда как натрий в пироксенах эгирин-авгитового или эгирин-диопсидового ряда играет ту же кристаллохимическую роль, что и кальций, и уходит, таким образом, как и в плагиоклазах, в изоморфные смеси кальций-натриевых минералов. В противоположность альбиту, являющемуся "составной частью" плагиоклазов, микроклин (или ортоклаз) — более самостоятельный минерал, в большей или меньшей степени содержащий микропримеси бария, рубидия, свинца и т.д. Таким образом, в общем петрогенетическом процессе индивидуальность калия проявляется значительно больше, чем натрия.

6. Сорбируемость калия значительно выше, чем сорбируемость натрия, что имеет особенно большое значение для гипергенных процессов и объясняется кристаллохимическими поляризационными особенностями натрия и калия.

7. В магматических гипабиссальных образованиях наблюдается значительно большее расчленение на существенно калиевые и существенно натриевые породы, чем в образованиях абиссальных.

8. Имеющиеся сведения о гидротермальных рудных растворах позволяют предполагать существенное преобладание натриевых соединений, тогда как в процессах грейзенизации видная роль принадлежит калию. Процессы щелочного метасоматоза (развитие альбита, эгирина, натриевых роговых обманок), связанного с железорудными месторождениями, говорят об отчетливо доминирующей роли натрия.

9. В металлогенических построениях необходимо учитывать различие геохимических процессов, зависящее от преобладания калия или натрия. Так, например, в Северо-Восточной Киргизии с ее лейкократовыми грани-

тоидами и постмагматическими процессами микроклинизации связано свинцово-цинковое оруденение с заметным преобладанием свинца над цинком, что хорошо коррелируется с данными о микропримесях свинца в калиевых полевых шпатах.

Рассмотренные геохимические различия калия и натрия, часто объединяемых общим понятием "щелочности", имеют большое значение в изучении геохимии силикатных пород, основа чего заложена в четвертом очерке "Кремний и силикаты в земной коре" "Очерков геохимии" Владимира Ивановича Вернадского (1934 г., 4-е изд. М.—Л.—Новосибирск).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрография. Л.: НХТИ, 1925.
2. Гинзбург А.И. Поисковые критерии редкометалльных пегматитов. — В кн.: Геология месторождений редких элементов, 1961, вып. 14, с. 54.
3. Гольдшмидт В.М. Геохимия. В кн.: Сборник по геохимии редких элементов. М.: ОНТИ, 1938.
4. Ahrens L.H. The use of ionization potentials. Part 2. Anion affinity and geochemistry. — Geohim. Cosmochim. Acta, 1953, 3, N 1.
5. Ферсман А.Е. Геохимия. Л.: Химтеорет. 1937. Т. 3.
6. Cartledge G.H. J. Amer. Chem. Soc., 1928, 50, N 11.
7. Семенченко В.К. Z. Phys. Chem., 1927, 129, S. 176.
8. Щербина В.В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. — Геохимия, 1956, № 5.
9. Курильчикова Г.Е. Изучение изменения состава тетрафторотрибората калия и гексафторотрибората натрия в водных растворах в зависимости от величины рН. — Ж. неорг. химии, 1961, 6, с. 2387.
10. Валяшко М.Г., Года Г.К. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их рН. — Ж. неорг. химии, 1960, 5, с. 1316.
11. Хитаров Н.И. Вопросы эндогенных процессов в свете экспериментальных данных. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
12. Ramberg H. Relative stabilities of some simple silicates as related to the polarization of the oxygen ions. — Amer. Mineralogist, 1954, 39, N 3/4.
13. Dietzel A. Z. Elektrochem., 1942, 48, N 1.
14. Мищенко К.П. Сольватация ионов в растворах электролитов. Сообщение 1: Химические теплоты сольватации отдельных ионов и приближенное вычисление энергии сольватации. — Ж. физ. химии, 1952, 26, вып. 12.

#### НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ФИЗИКО-ХИМИИ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ\*

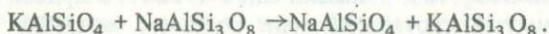
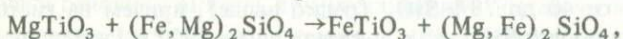
Сто лет прошло с тех пор, как А.П. Карпинский описал авгитовые породы горы Качканар на Урале. Длинный и сложный путь прошла петрография, выделившая из себя новую дисциплину — петрологию и через химическую петрографию сомкнувшаяся с той областью геохимии, которая изучает магматические процессы и формы нахождения химических элементов в расплавах. После работ А.П. Карпинского, изучавшего коренные месторождения самородной плиты и вмещающие их породы, в развитии современных представлений сыграли огромную роль исследования Ф.Ю. Левинсона-Лессинга, установившего "коэффициент кислотности" горных пород

\* Проблемы минералогии и петрологии. Л.: Наука, 1972, с. 30—35.

и показавшего, что состав будущих минералов уже заложен в составе кристаллизующейся магмы, исследования А.Н. Заварицкого по физико-химической петрографии и петрохимии и в этом же направлении — яркие работы Ю.А. Билибина. Н.Л. Боуэн изучил эволюцию магматических расплавов и установил "реакционный принцип" в петрологии. Следует вспомнить многие работы Р. Дэли, В. Эйтеля, Г. Рамберга, Э.Ф. Осборна, Г.П. Югстера и др. С другой стороны, очень большой вклад своими исследованиями внесли физико-химики и металлурги, изучавшие шлаки и синтетические силикатные расплавы: О.А. Есин, А.М. Самарин, Ф. Бокрис, Р.Г. Гребенщиков и многие другие.

Электропроводность силикатных расплавов позволяет говорить об их ионной природе, несколько отличной от природы водных растворов, в которых ионы гидратированы. Электропроводность силикатных расплавов связана с их электролитической диссоциацией, которая в значительной степени обусловлена высокой диэлектрической постоянной расплавленной кремнекислоты, подобно тому как электропроводность водных растворов обусловлена высокой диэлектрической постоянной воды. На основании изучения продуктов химических реакций (минералов и их парагенетических ассоциаций), протекающих в силикатных расплавах, можно сделать следующие важные выводы.

1. Наряду с молекулярными реакциями соединения ( $\text{NaAlSiO}_4 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) и разложения ( $2\text{FeSiO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$ ) существует очень большое число реакций ионного обмена:



2. Одновременно с элементарными ионами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) присутствуют комплексные анионы ( $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ ,  $\text{FeSi}_2\text{O}_6^-$  и, видимо, титаносиликатные и цирконосиликатные).

3. Изучение направления химических реакций и их интенсивности позволяет уверенно говорить о различной силе кислот и оснований в магматических расплавах [1, 2].

4. В отличие от водных растворов, где щелочность измеряется концентрацией иона  $\text{OH}^-$  и где анион  $\text{O}^{2-}$  существовать не может, потому что  $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{OH})^-$ , основность (щелочность) силикатных расплавов определяется концентрацией аниона  $\text{O}^{2-}$ , который, как показали экспериментальные исследования, реально присутствует в обогащенных основаниями силикатных расплавах и объясняет выделение из магматических расплавов окисных минералов (магнетит и др.).

5. Кислотность магматического расплава обуславливается не столько абсолютным содержанием кремнекислоты, сколько тем, в какой форме она присутствует. Так, силикатный расплав, из которого образовались турмалиновые граниты с фторсодержащей слюдой (если только они не автومتасоматические!), безусловно, кислее расплава, из которого образовались кварцевые диориты, иногда достаточно богатые кварцем. Современное изучение физико-химии магматических расплавов осуществляется различными путями:

1. Экспериментальным воспроизводством силикатных расплавов, магматических горных пород и непосредственными наблюдениями.

2. Термодинамическими расчетами изменений свободной энергии образующихся соединений, расчетами величин изобарно-изотермических потенциалов и т.д.

3. Кристаллохимическое изучение сочетающихся, конкурирующих или вытесняющих друг друга ионов как с точки зрения геометрии образующихся из силикатных расплавов кристаллических решеток, так и с точки зрения энергии кристаллических решеток, точнее, "энергии атомизации" и определяемой ею последовательности кристаллизации, типов сочетаний анионов с катионами и т.д. Поскольку полноионных соединений почти не существует и в большей или меньшей степени проявляется ковалентность связи, особенно в силикатах, правильнее вместо энергии решетки использовать энергию атомизации, что более точно количественно характеризует процесс [3].

4. Путем химической интерпретации наблюдаемых геологических явлений, изучения под микроскопом наблюдаемых в шлифах взаимоотношений минералов, показывающих, как протекали процесс кристаллизации и связанные с ним явления: разъедание одних кристаллов другими, замещение одних минералов другими и т.д.

В свете этих четырех направлений рассмотрим те особенности силикатных расплавов, которые стали известными совсем недавно или которым мы не уделяли должного внимания. Природные силикатные расплавы (магмы) содержат от 40 до 78%  $\text{SiO}_2$  (редко выше), причем на гистограмме частота содержаний  $\text{SiO}_2$ , как показали еще в 1922 г. Ричардсон и Снисби, имеет два максимума, соответствующие составам базальтов и гранитов. Соответственно и состав сочетающихся с кремнекислотой окислов распадается на две крайние группы: магнезиально-железистую (пироксениты, перидотиты) и щелочно-глиноземистую (граниты, сиениты). Кремнекислота во всех случаях представляет собой неизбежный компонент, поэтому ей следует больше всего уделить внимания.

Кремний в третьем ряду Периодической системы занимает то положение, когда после "щелочного" натрия и "сильного основания" магния и амфотерного алюминия впервые у соединений кремния начинают проявляться отчетливо выраженные кислотные свойства — четырехзарядный  $\text{Si}^{4+}$  уже очень энергично притягивает к себе анионы кислорода, образуя сложные анионы  $\text{SiO}_4^{4-}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$ , деформируя соответственно электронные оболочки атомов кислорода, хотя и не так сильно, как это делает шестизарядная сера, образующая очень прочный анион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Кремнекислота (почти так же и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) с ее сильно (но не предельно) деформированными атомами кислорода, находясь на границе между амфотерными  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и сильно кислотными  $\text{SO}_3$  и  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , приобретает особое свойство — образовывать изополикислоты или, иначе говоря, полимеризоваться. Этой же способностью обладает  $\text{B}_2\text{O}_3$ , потому что бор располагается в периодической таблице между бериллием, окись которого обладает амфотерными свойствами, и типичными элементами-анионообразователями — углеродом и азотом.

Такой же способностью к полимеризации обладает  $V_2O_5$ , так как ванадий стоит в четвертом ряду Периодической системы за титаном, образующим амфотерную  $TiO_2$ , но на два места левее  $MnO_4^-$  и  $MnO_4^{2-}$ , которые уже не способны к полимеризации. Полимеризоваться или, иначе говоря, образовывать изополикислоты способны также Mo, W, U, Nb, Ta, Pa. С увеличением порядкового номера элемента способность образовывать полимеры от окислов бора, располагающегося в III группе Периодической системы, смещается к VI группе, и чем больше порядковый номер элемента, тем сильнее его электроны экранируют ядра, сильнее проявляются его основные свойства и слабее тенденция к полимеризации. Кремниевая кислота, очень слабая в водных растворах ( $K_1 = [H_3SiO_4^-][H^+]/[H_4SiO_4] \approx 10^{-10}$ ), является значительно более сильной кислотой в расплавах, причем ее кислотные свойства тем сильнее, чем полимеризованнее кремнекислородный анион, так как легче происходит электролитическая диссоциация образуемой им соли, а в случае кислоты — полнее диссоциирует и выше концентрация  $H^+$ . Роли полимеризации силикатных анионов в процессах магматической дифференциации посвящена статья В.Н. Анфилогова и А.И. Альмухамедова, в которой используются новые экспериментальные данные и приводятся физико-химические расчеты рассматриваемых явлений [4].

Деполимеризация, обратное явление полимеризации, частично происходит с повышением температуры, но главными реагентами являются щелочи и основные окислы, присутствующие в достаточном количестве, или соединения кислотных элементов (фтористые и т.д.), что отчетливо проявляется в обогащенных фтором породах. Достаточно привести пример ассоциирующего с кварцем топаза  $Al_2SiO_4F_2$ , в кристаллической структуре которого содержится неполимеризованный анион  $SiO_4^{2-}$ .

Как щелочи, так и ион фтора способствуют разрыву химических связей, проявляющихся в общих вершинах кремнекислородных тетраэдров. Несмотря на высокую степень прочности связи кремния с кислородом, приблизительно на 40% она является ионной, а на 60% — ковалентной, что в значительной степени определяет способность к полимеризации. Однако наряду с влиянием повышения щелочности ( $Na_2SiO_3$ ,  $Na_2CO_3$ ) или кислотности (HF, HCl, даже  $H_2O$ ) отчетливое влияние на полимеризацию оказывают катионы с высоким ионным потенциалом (Zr, Th, Al, Be).

Так, Г. Рамберг [5] обнаружил, что катионы с очень высокими ионными потенциалами ( $C^{4+} = 26$ ,  $B^{3+} = 15$ ,  $Ti^{4+} = 6,25$ ) вообще соединений с силикатами не образуют. Обладающие ионными потенциалами  $Be^{2+} = 5,88$ ,  $Al^{3+} = 5,26$ ,  $Zr^{4+} = 4,60$  и  $Th^{4+} = 3,64$  могут образовывать только ортосиликаты, т.е. соединения с анионом  $SiO_4^{4-}$ ;  $Sc^{3+}$  (3,61) и  $Y^{3+}$  (2,83) с диортогруппой  $Si_2O_7^{6-}$  образуют минералы типа тортвейтита  $Sc_2Si_2O_7$ ;  $Mg^{2+}$  (2,56),  $Ca^{2+}$  (1,89) и  $Sr^{2+}$ , кроме ортосиликатов, образуют метасиликаты ( $CaSiO_3$ );  $Ba^{2+}$  (1,40),  $Li^+$  (1,28) и  $Na^+$  (1,02), кроме орто- и метасиликатов, способны образовывать дисиликаты типа санборнита  $BaSi_2O_5$  и, наконец, только  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$  (0,61), кроме перечисленных выше силикатов, образуют тетрасиликаты состава  $K_2Si_4O_9$ . Именно этим можно объяснить тот парадоксальный факт, что из богатой  $SiO_2$  среды

могут образоваться такие минералы, как циркон  $ZrSiO_4$ , торит  $ThSiO_4$ , фенакит  $Be_2SiO_4$  и эвклаз  $BeAlSiO_4(OH)$ , содержащие в своей структуре ортосиликатный анион  $SiO_4^{4-}$ , типичный для перидотитовых, сильно обедненных кремнекислотой расплавов. Таким образом, катионы с высокими ионными потенциалами (если не присутствует избыток щелочей после их связывания в алюмосиликаты) способны деполимеризовать силикатные анионы, присутствующие в кислых магмах, с образованием ортосиликатов.

В значительно меньшей степени сказывается влияние магния, но при возрастании его концентрации происходит не только деполимеризация силикатных анионов  $-SiO_3^{2-} + 2Mg^{2+} + O^{2-} \rightarrow 2Mg^{2+} + SiO_4^{4-}$ , но и при известных условиях даже разрушение алюмосиликатного аниона с образованием магнезиальной шпинели, как это, например, наблюдается в средней части системы форстерит-анортит. Так или иначе можно с уверенностью говорить о том, что в силикатных многокомпонентных расплавах в ходе их кристаллизации и эволюции химического состава (особенно при процессах ассимиляции постороннего материала) между анионами происходят химические реакции. Так, если "кислотность" анионов убывает в направлении  $[2] AlSi_3O_8^{1-} > AlSi_2O_6^{1-} > AlSiO_4^{1-} > PO_3^{3-} > Si_4O_{10}^{4-} > Si_3O_8^{4-} > Si_2O_6^{4-} > SiO_4^{4-}$ , то существует реакция, например  $PO_3^{3-} + SiO_4^{4-} \rightarrow PO_4^{3-} + SiO_3^{2-}$ , объясняющая отсутствие в природе метафосфатных минералов, в частности в ультраосновных породах. Предпринятая по нашей просьбе попытка экспериментально проверить эту реакцию не увенчалась успехом, так как даже цирконовые тигли (не говоря уже об алундовых) разлагались реакционной смесью.

Кислотность фосфатных анионов убывает в ряду  $PO_3^{3-} > P_2O_7^{4-} > PO_4^{3-}$ . Пирофосфатный анион, более кислотный, чем  $PO_4^{3-}$ , встречается в тех ассоциациях, где требуется нейтрализовать очень высокую щелочность, в частности он рентгеноструктурно диагностирован в минерале ломоносовите  $- Na_2MnTi[Ti_2Na_2(OH)_6(Si_2O_7)] \cdot Na_4P_2O_7$  — из пересыщенных щелочами нефелиновых сиенитов Ловозерского массива на Кольском полуострове.

Особое положение занимают алюмосиликатные анионы. Формально с точки зрения правила фаз нефелин (с анионом  $AlSiO_4^{1-}$ ) и альбит (с анионом  $AlSi_3O_8^{1-}$ ) должны были бы реагировать с образованием жадеита ( $NaAlSi_2O_6$ ), но так как жадеит является минералом метаморфических пород и при нагревании в поле устойчивости альбита и нефелина распадется на эти два минерала (экспериментальные исследования Э.Ч. Робертсона и сотрудников [6]), что ассоциация альбит-нефелин в нефелиновых сиенитах самая распространенная.

У ильменита ( $FeTiO_3$ ), кристаллизующегося в структуре корунда  $Al_2O_3$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  занимают места алюминия. Это послужило основанием для интерпретации химического строения ильменита как сложного окисла  $FeO \cdot TiO_2$ , однако "алюминиевые позиции" в ильмените кристаллохимически неравноценны и отличаются прежде всего различными расстояниями ( $FeO_6$ )<sup>10-</sup> и ( $TiO_6$ )<sup>8-</sup> — последние октаэдры значительно меньше, потому что сила связи с кислородом, пропорциональная квадрату зарядов, у титана в четыре раза больше, чем у  $Fe^{2+}$ , что проявляется в "перетяги-

ваний" кислорода к титану с образованием  $\text{TiO}_3^{2-}$ . Реальность этого подтверждается электрохимическим исследованием силикатных расплавов, растворивших в себе ильменит: при электролизе весь титан направляется не к катоду (как это было бы, если бы ильменит был соединением окислов!), а к аноду, позволяя тем самым рассматривать ильменит как титанат закиси железа.

Положение титанатного аниона в ряду кислотности силикатных анионов определяется значительно большим размером  $\text{Ti}^{4+}$  (0,64 Å по В.М. Гольдшмидту, 0,68 по Л.Г. Аренсу), чем  $\text{Si}^{4+}$  (соответственно 0,39 и 0,42 Å), и поэтому меньшей степенью ковалентности связи Ti с O, чем Si с O, и соответственно меньшей кислотностью  $\text{TiO}_3^{2-}$  по сравнению с  $\text{SiO}_3^{2-}$ . По аналогии с силикатами "ульвошпинелевый" ортотитанатный анион  $\text{TiO}_4^{4-}$  должен быть еще менее кислотным, чем  $\text{TiO}_3^{2-}$ . Исходя из реально наблюдаемого парагенезиса ильменита с оливином, можно сделать предположение о запрещенности ассоциации ульвошпинели с энстатитом:  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{MgSiO}_3 \rightarrow \text{FeTiO}_3 + (\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ , т.е. о вероятном взаимодействии ортотитанатного аниона с метасиликатным:  $\text{TiO}_4^{4-} + \text{SiO}_3^{2-} \rightarrow \text{TiO}_3^{2-} + \text{SiO}_4^{4-}$ .

В силикатных расплавах намечаются три уровня основности (щелочности) важнейших катионов: 1) щелочи и кальций; 2) магний, железо и марганец; 3) амфотерные: алюминий, окисное железо, титан, цирконий, фигурирующие в качестве катионов в силикатных расплавах, бедных основаниями (силлиманит  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , рутил  $\text{TiO}_2$ , циркон  $\text{ZrSiO}_4$ ) и в анионной форме в щелочной среде:  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ,  $\text{Na}[\text{Fe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)\text{O}_3]$  — рамзаит,  $(\text{Na, Ca})_6 \cdot [\text{Zr}(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH, Cl})]$  — эвдиалит.

Первая группа образует алюмосиликаты (в первую очередь плагиоклазы). Щелочи не образуют простых силикатов и титанатов, вместо них возникают титаносиликаты. Кальций образует как титаносиликат (сфен), так в десилицированных породах и титанат—перовскит. Вторая группа, обладающая значительно меньшей основностью (щелочностью), способна образовывать как метасиликаты (пироксены), так и ортосиликаты (оливин). В сочетании с глиноземом образует минералы, в которых алюминий играет катионную роль (гранаты, кордиерит) с координационным числом 6, но при возрастании содержания щелочей переходит в анионную часто с координационным числом 4 (биотит). Вторая группа катионов образует титаны (ильменит, пирофанит, гейжилит), но не в состоянии образовать титаносиликаты типа сфена. Очень характерны минералы из большой группы шпинелей. Третья группа амфотерных катионов очень чувствительна к относительному содержанию щелочей (катионов первой группы), образуя с ними алюмосиликатные породы, а с катионами второй группы — титанаты и шпинели. В тех же случаях, когда эти катионы стремятся стать более щелочными, они образуют комплексные, более низкозарядные катионы  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  (а также  $\text{MgOH}^{1+}$ ). Это более сильные основания, чем элементарные катионы, потому что имеют значительно более низкие ионные потенциалы, меньший заряд, чем элементарные катионы, и значительно больший размер за счет присоединения иона кислорода, гидроксила (или фтора).

Таким образом, в магматических расплавах в результате происходящих изменений (понижения температуры, изменения давления, а также химического состава как в результате кристаллизационной дифференциации, так и за счет реакций с чужеродным материалом) смещаются физико-химические равновесия, происходят химические реакции, направленные в сторону наиболее устойчивого сочетания компонентов. Ведущую роль в этих процессах играет степень кислотности или щелочности отдельных компонентов, которая зависит от величины ионного потенциала (в простейшем выражении — отношение валентности к ионному радиусу), от степени ионности или ковалентности связей в данных химических соединениях.

Под влиянием условий среды отдельные компоненты стремятся усилить присущие им кислотные свойства как за счет полимеризации (изополикислоты), так и образования комплексных ионов (гетерополикислоты). Если высокозарядные катионы  $Ti^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  и т.д. с кислородом или гидроксидом образуют комплексные катионы, то это вызывает усиление их основных свойств. Все это происходит за счет часто не учитываемых химических реакций, протекающих в силикатных расплавах типа  $SiO_3^{2-} + O^{2-} \rightleftharpoons SiO_4^{4-}$ , не меняющих валового химического состава расплава, но влияющих на форму нахождения присутствующих в них химических элементов. Эти химические реакции объясняют как особенности магматической дифференциации, так и образующихся парагенетических ассоциаций минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина В.В. Кислотность магматического расплава в свете теории безводородных кислот. — В кн.: Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 28—32.
2. Щербина В.В. К геохимии силикатных расплавов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1964, ч. 93, вып. 5, с. 537—544.
3. Урусов В.С. К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки. — Геохимия, 1965, № 5, с. 551—555.
4. Анфилогов В.Н., Альмухамедов А.И. Дифференциация силикатных расплавов с позиций химической радикальной полимеризации. — Геохимия, 1970, № 5, с. 552—561.
5. Ramberg H. Relative stabilities of some simple silicates as related to the polarization of the oxygen ions. — Amer. Miner., 1954, 39, N 3/4, p. 257.
6. Roberston E.C., Birch F., Mac Donald G.J.F. Experimental determination of jadeite stability relations to 25000 bars. — Amer. J. Sci., 1957, 255, N 115.

#### К ГЕОХИМИИ ТИТАНА\*

Геохимия титана, как и всякого другого элемента, характеризуется своими особенностями. Они сводятся к следующему.

1. Располагаясь после скандия в самом начале ряда с достраивающимися электронными оболочками, титан характеризуется проявлением металличности и в Периодической системе является самым легким металлом, встречающимся в природе в разных степенях окисления (не считая неме-

\*Геохимия, 1971, № 3, с. 302—309.

галлы: углерод, азот, фосфор, серу), с резко преобладающей четырехвалентной формой нахождения.

2. Относясь к семейству железа и в сочетании с окислами железа образуя широко распространенные титаномагнетитовые руды, титан в то же время характеризуется отчетливыми литофильными свойствами — в отличие от сидерофильных элементов группы железа он не встречается в природе ни в самородном состоянии, ни в виде арсенидов, ни в виде сульфидов. В то же время  $TiO_2$  входит в состав силикатов.

3. Устойчивость соединения  $TiO_2$  с  $FeO$ , выражающаяся в том, что ильменит является самым распространенным минералом титана, роднит его с ниобием (колумбит  $FeNb_2O_6$ ) и вольфрамом (вольфрамит  $FeWO_4$ ). Это позволяет говорить о существовании в Периодической системе "диагонального" ряда  $Ti-Nb-W$  [1]. Попытка объяснить устойчивость ильменита величиной термодинамических констант соединений  $MTiO_3$ , кристаллизующихся в структуре корунда, не привела к успеху, потому что эти величины закономерно изменяются от  $MgTiO_3$  к  $FeTiO_3$  и  $MnTiO_3$  (нечто аналогичное наблюдается и в ряду фосфатов  $Mg-Ca-Sr-Ba$ ). Поэтому объяснение выдающейся устойчивости ильменита, проявляющейся в том, что он является самым распространенным минералом титана, приходится искать не в термодинамических, а в соотношении величин ионных радиусов  $Fe^{2+}$  к  $Ti^{4+}$  (или  $Fe^{2+}$  к  $TiO_3^{2-}$ ), которое в случае ильменита достигает оптимального значения [2].

4. Кроме тенденции образовывать собственные минералы (ильменит, сфен, рутил, перовскит и др.), у титана довольно широко проявлена тенденция рассеиваться в магнезиально-железистых силикатах (клинопироксены, особенно авгит; амфиболы, в частности щелочные; биотит), гетеровалентно замещая собой ионы размером от  $0,57 \text{ \AA}$  ( $Al^{3+}$ ) до  $0,91 \text{ \AA}$  ( $Mn$ ) Махачковской группы ионов размером  $Y^*$ . Вхождение титана в силикаты и обособление его из них в виде самостоятельных минералов определяются составом среды, концентрацией летучих и соответственно величинами температуры и давления.

5. Соответственно с этим намечаются две ветви концентрации титана в эндогенных горных породах: а) в габбро, горнблендитах и пироксенитах и б) в щелочных сиенитах агпаитового ряда.

Из ультраосновных пород перидотиты и дуниты обычно не титаноносны, так же как и породы гранитоидного ряда. Это в значительной степени определяется растворимостью титановых соединений в расплавах таких составов.

6. Время кристаллизации титаномагнетита в расплавах основных магм определяется их составом и внешними условиями ( $P$ ,  $T$ ). Наблюдаются две противоположные тенденции: выделение до кристаллизации силикатов и выделение их после кристаллизации с образованием так называемых сидеронитовых структур. Титаномагнетит в рудах такого типа заполняет промежутки между ранее выделившимися силикатными минералами.

\* Согласно Ф. Махачке, ионы размером  $0,4-0,57 \text{ \AA}$  —  $Si$ ,  $Ge$ ,  $Al$  и т.д. — относятся к группе  $Z$ ;  $X$ -катионы с радиусом  $0,9-1,1 \text{ \AA}$  —  $Na^{1+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ;  $W$ -катионы  $> 1,1 \text{ \AA}$  —  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  и т.д.

7. В щелочных магмах агапитового состава выделение щелочных титаносиликатов происходит позже полевых шпатов и нефелина (а также эгирина) и соответствует более поздним и более низкотемпературным стадиям кристаллизации [3].

8. Титан по своей распространенности в земной коре занимает девятое место, располагаясь в соответствии с закономерностью Ниггли [4]  $z + 2$  на одном из побочных максимумов кривой кларков (здесь  $z$  — порядковый номер элемента, через шесть номеров (или кратного шести числа) отстоящего от кислорода):

	O	—	Si	—	Ca	—	Fe
$\bar{z}$	= 8		14		20		26
$z + 2$	= —		16		22		28
			S		Ti		Ni

Для распространенности титана в земной коре А.П. Виноградов [5] приводит цифру 0,45%, почти совпадающую с данными Е. Ранкама и Т.Г. Сахама [6] — 0,44% (это же содержание принято в 1958 г. Б. Мейсоном [7] и в 1959 г. Дж. Грином). Несколько выше (0,47%) цифра К.Г. Ведеполя [8]. Более ранние значения были даны А.Е. Ферсманом [9] — 0,61% и В.М. Гольдшмидтом [10] — 0,63%; они очень близки к среднему содержанию титана, по В.И. Герасимовскому с соавторами [11], в Ловозерском щелочном массиве, равному 0,64%, и среднему содержанию титана в Хибинском массиве, по А.А. Кухаренко и др. [12], равному 0,63%. Подсчеты С.П. Соловьева [13] для содержания титана во всех магматических породах Европейской части СССР, включая Урал и Кавказ, дали значительно более низкую цифру — 0,33%, которая может характеризовать региональные особенности. Для земной коры в целом узкий интервал цифр 0,44—0,47 и, в частности, данные А.П. Виноградова, равные 0,45%, кажутся наиболее вероятными. Распространенность титана в главных типах изверженных пород, по К.К. Турекяну и К.Г. Ведеполу [14], выражается (в %):

Ультраосновные породы	0,03
Базальтические "	1,38
Высококальциевые граниты	0,34
Низкокальциевые "	0,12
Сyenиты	0,35

В 1962 г. А.П. Виноградов [5] приводит следующие данные по титану, (в %):

Ультраосновные породы	0,03
Основные (габбро, базальты)	0,9
Средние (диорит, андезит)	0,8
Гранитоиды	0,23
Осадочные	0,45

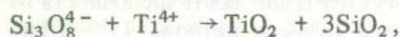
Последняя цифра соответствует среднему содержанию в земной коре в целом. Содержание титана (элемента) в средних андезитах (из 49 анализов), по С.Р. Ноккольдсу [15], равно 0,79%, что отвечает данным А.П. Виноградова для этих же пород.

9. Химия и кристаллохимия титана в природных условиях определяется тем, что титан присутствует существенно в четырехвалентном состоянии и только в виде кислородных соединений, т.е. в виде компонента  $TiO_2$ .

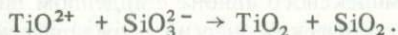
Обладая сравнительно крупным катионом,  $TiO_2$  в силикатных расплавах, благоприятных для электролитической диссоциации, может присутствовать как в виде элементарного катиона  $Ti^{4+}$ , так и в виде комплексного катиона  $TiO^{2+}$ , эта форма энергетически более благоприятная, так как этот катион несет меньший заряд, а также в виде анионов  $TiO_3^{2-}$  и более высокозарядного  $TiO_4^{4-}$ , устойчивого в очень щелочных или богатых основаниями средах, но не устойчивого уже в метасиликатных расплавах:



$Ti^{4+}$  устойчив только в очень богатых  $SiO_2$  и бедных основаниями расплавах, дающих при кристаллизации ассоциацию рутила с кварцем, например, по реакции



но реакция образования рутила с кварцем может быть изображена и так:



Реально перечисленные выше ионы титана мы наблюдаем в следующих минералах:  $Ti^{4+}$  — рутил, брукит, анагиз  $TiO_2$ .  $TiO^{2+}$  — сфен  $Ca(TiO)SiO_4$ ,  $TiO_3^{2-}$  — ильменит  $FeTiO_3$ ,  $TiO_4^{4-}$  — ульвошпинель  $Fe_2^{2+}TiO_4$ .

Очень дискуссионно рассмотрение ильменита как метатитаната, учитывая, что он кристаллизуется в структуре корунда ( $Al_2O_3$ ) — гематита ( $Fe_2O_3$ ) и ионы  $Fe^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  поочередно в этой структуре занимают абсолютно равноценные позиции —  $Al^{3+}$  или  $Fe^{3+}$ . Это дало основание рассматривать ильменит не как титанат, а как соединение двух разновалентных окислов —  $FeO$  и  $TiO_2$ . Другая возможная трактовка структуры ильменита как  $Fe_2O_3 \cdot Ti_2O_3$  была опровергнута рентгенохимическими исследованиями, проведенными мной совместно с Л. Гамошом [16] в 1933 г. в Геттингене у проф. В.М. Гольдшмидта.

Однако в структуре корунд-ильменита связи  $Fe^{2+}$  и  $Ti^{4+}$  с  $O^{2-}$  очень неравномерны. Они пропорциональны квадрату зарядов ионов, и, следовательно, исходя из формальных величин валентности, титан к себе притягивает ионы кислорода в ильмените в четыре раза сильнее, чем  $Fe^{2+}$ , уподобляясь аниону  $TiO_3^{2-}$ , тогда как роль  $Fe^{2+}$  в ильмените "более катионная", чем  $Al^{3+}$  в корунде. Более того, электрохимические исследования силикатных расплавов, растворивших в себе ильменит, проведенные В.И. Мусихиным и О.А. Есиным [17], показали, что титан при электролизе направляется не к катоду (как это следовало бы из формулы ильменита  $[Fe^{2+}][Ti^{4+}][O^{2-}]_3$  как соединения окислов), а к аноду, что дает основание предполагать существование аниона  $TiO_3^{2-}$ . Присутствие титана в расплавах в виде ионов  $TiO^{2+}$  и  $TiO_3^{2-}$ , более низкозарядных, энергетически выгоднее, чем в виде более высокозарядных  $Ti^{4+}$  и  $TiO_4^{4-}$ : первый может образовываться в очень богатых  $SiO_2$  средах, второй, наоборот, в очень щелочных или богатых основаниями.

Катионная и анионная формы нахождения титана в расплавах как нельзя лучше подтверждают его амфотерный характер, обусловленный положением титана на диаграмме ионных потенциалов (валентность: ионный радиус). Ионные потенциалы:  $Ti^{4+} = 6,25$ ,  $Be^{2+} = 5,88$  и  $Al^{3+} = 5,26$ .

Если говорить об ионах титана в расплавах, то невольно возникает вопрос о существовании в силикатных расплавах титаносиликатных анионов, достаточно отчетливо проявленных в таких минералах, как, например, бенитоит  $BaTiSi_3O_9$ , где крупный щелочной катион  $Ba^{2+}$  нейтрализуется не слабокислым анионом  $SiO_3^{2-}$  или его высоковалентным полимером  $Si_3O_9^{6-}$ , реально наблюдаемым в кристаллической структуре бенитоита, но неустойчивым в расплавах из-за своего высокого заряда ( $6^-$ ). Этот заряд в сочетании с  $Ti^{4+}$  уменьшается до  $2^-$ , а титаносиликатный анион, более крупный, чем  $Si_3O_9^{6-}$ , и поэтому легче подвергающийся электролитическому отщеплению от катиона, обладает более кислотными свойствами и лучше, чем  $Si_3O_9^{6-}$ , может нейтрализовать щелочность  $Ba^{2+}$ .

Однако при сравнительно большом размере катиона  $Ti^{4+}$  ( $0,64 \text{ \AA}$ ) трудно ожидать прочных титаносиликатных комплексных анионов. Прочность связи центрального атома комплексного аниона с аддендом определяется различием величин электростатических энергий тетраэдрических оксианионов, по Г.Грассели [18]. Эти величины выражаются для

$AlO_4^{5-}$	$ZrO_4^{4-}$	$SnO_4^{4-}$	$TiO_4^{4-}$	$GeO_4^{4-}$	$SiO_4^{4-}$
4,93	8,07	8,34	8,47	9,09	9,65.

Ион с меньшей величиной электростатической энергии фигурирует в качестве центрального атома, с большей — в качестве адденда. Чем больше это различие, чем меньше "ионность" центрального атома и чем сильнее у него проявлены ковалентные связи, тем прочнее комплексный анион, что численно выражается константами нестойкости (к сожалению, измеренными только для водных систем, но не для силикатных расплавов).

Учитывая, что титан обладает сравнительно крупным катионом и относительно высокой степенью "ионности", устойчивость титаносиликатных комплексов не может быть большой. Исходя из теплот сублимации окислов, В.С. Урусов [19] рассчитал для них эффективные заряды катионов, которые составляют:

	Теплота сублимации, ккал/моль	Эффективный заряд	Степень ионности катиона
$TiO_2$	146,2	1,60	0,40
$ZrO_2$	177,0	1,68	0,42
$\beta\text{-SiO}_2$	135,0	1,68	0,42
$\alpha\text{-Al}_2O_3$	201,4	1,23	0,41

Сцигетти для эффективного заряда  $Ti^{4+}$  в рутиле дает более высокую величину — 2,24, или степень ионности 0,56. И хотя степень ионности у титана меньше, чем у кремния, расположение валентных электронов титана на оболочках O и N отличает его от кремния, все валентные электроны которого находятся на одной M-оболочке. Это и значительно больше, чем у кремния, размер иона титана определяют различие их свойств: у  $SiO_2$  только кислотные свойства, у  $TiO_2$  — амфотерные свойства.

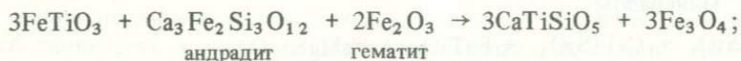
Последнее значительно определяет "чувствительность" двуокиси титана к степени кислотности или щелочности среды и разное отношение  $TiO_2$  к окислам разной основности. Для окислов состава MO эта основность убывает от CaO к MgO и далее к MnO и FeO.

10. Природные химические реакции титана определяют формы его нахождения в природе и отсюда — условия его концентрации и рассеяния. Очень важно знать те химические реакции, которые обуславливают образование или разложение минералов данного элемента. Таким образом, минерал в данном случае фигурирует не в качестве твердого тела с определенным комплексом физических свойств (кристаллическая форма, плотность, твердость и т.д.), а в качестве природного химического реагента, взаимодействующего с одними соединениями и пассивного по отношению к другим. Изучение таких реакций очень важно для познания условий образования в природе обособленных соединений титана — его минералов — или для его рассеяния в результате образования смешанных кристаллов (твердых растворов) в преобладающих минералах.

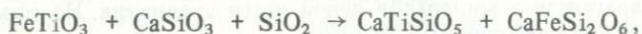
Процессы образования твердых растворов основаны на изоморфных замещениях  $Al_2O_3$  на  $FeTiO_3$ ,  $Fe^{3+}$  на  $Ti^{4+}$  с одновременной компенсацией избыточного заряда  $Ti^{4+}$  путем замещения второго иона  $Fe^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  или  $Fe^{2+}$  и т.д. В ряде случаев это может быть замещение  $NaNb$  на  $CaTi$  и т.д. в соответствии с представлениями об изоморфизме соединений титана.

Важнейшими минералами, в виде которых титан встречается в природе, могут быть названы ильменит  $FeTiO_3$ , являющийся самостоятельной составной частью титаномагнетитов, сфен (иначе титанит)  $CaTiSiO_5$ , рутил  $TiO_2$  и перовскит  $CaTiO_3$ , который при содержании примеси редких земель и ниобия носит название кнопита. Наконец, может быть упомянута несколько обособленно стоящая группа титано-ниобо-танталатов редких земель, кальция, урана и т.д. Хотя ильменит встречается во многих породах: пироксенитах, габбро, диоритах, гранитах, тем не менее могут быть приведены химические реакции земной коры, в результате которых ильменит разлагается, отдавая свои компоненты другим минералам. Можно назвать следующие реакции разложения ильменита:

1) в скарнах с волластонитом в присутствии окисного железа образуется устойчивая ассоциация сфен-магнетит:  $FeTiO_3 + CaSiO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow CaTiSiO_5 + Fe_3O_4$ , очень часто наблюдаемая в неофелиновых сиенитах (миаскитах) и их пегматитах. К аналогичному парагенезису приводит также реакция



2) та же реакция, но без участия  $Fe_2O_3$ , вместо которого присутствует избыточная  $SiO_2$ :



где образуется чисто скарновая ассоциация геденбергита со сфеном;

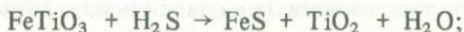
3) очень своеобразная реакция разложения ильменита основана на большем "средстве" закиси железа к окиси хрома, чем к двуокиси тита-

на, т.е. на отнятии хромом железа от титана:



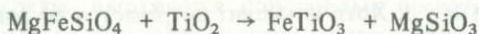
Парагенезис хрома с рутилом наблюдается в одном из хромитовых месторождений Южного Урала;

4) наблюдаемый в некоторых сульфидных рудах рутил (или неожиданная микропримесь титана в сульфидах) мог образоваться за счет разложения ильменита сульфидным анионом (сероводород или раствор сернистых щелочей):



5) ильменит неустойчив и в бедных железом флюидах, несущих в себе борные и фтористые (или готовые борофтористые) соединения. Железо ильменита идет на построение черного железистого турмалина — шерла, а титан выделяется в виде рутила. Наряду с процессом разрушения ильменита важно знать и условия его образования.

В богатых магнием и бедных алюминием расплавах значительные количества титана (и железа) в качестве изоморфных примесей входят в состав моноклинных пироксенов, роговых обманок и биотита. Если в таких породах в заметных количествах образуется титаномагнетит, то, как показывают подсчеты [20], соотношение "рудного" титана к "силикатному" часто составляет 1:2. Увеличение содержания глинозема приводит к разрушению клинопироксенов с образованием основного плагиоклаза (практически не содержащего в себе титана), кроме того, обогащенных глиноземом и обедненных титаном пироксенов, роговых обманок и биотита. Здесь может образоваться даже магнезиально-глиноземистая шпинель, почти не содержащая  $\text{TiO}_2$ . В этих условиях освобождающаяся из силикатов  $\text{TiO}_2$  отнимает от них железо, например, по схеме

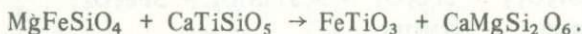


с образованием ильменита и обедненного железом магнезиального силиката. Так представляется выход титана из силикатов с образованием рудного минерала  $\text{FeTiO}_3$ .

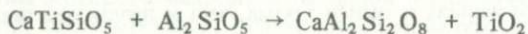
Эта же реакция объясняет невозможность образования рутила в перидотитах или дунитах:



Но не только рутил, но и сфен для оливиновых пород является "запрещенным" минералом:



Правая часть уравнения (ильменит + диопсид), часто встречающаяся в природе, указывает на направление этой реакции и невозможность существования парагенезиса минералов левой части уравнения. Но сфен, столь характерный для нефелиновых сиенитов, встречающийся в скарнах, является "запрещенным" не только для гипербазитов, но и для высокоглиноземистых сред:



(образуется реально существующий парагенезис анортита с рутилом). Сфен не может существовать и с редким магниальным альмандином:



Двуокись титана способна отнимать железо не только от магниально-железистых силикатов, но даже от такого прочного соединения, каким является магнетит:



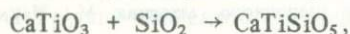
Ассоциация ильменит + гематит, наблюдаемая в рудах Урала, Западной Норвегии и т.д. [21], и редкие случаи нахождения рутила с магнетитом (в некоторых метаморфических породах) указывают на направление вправо этой важной химической реакции.

Еще полнее протекает реакция образования ильменита за счет разложения герцинита  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  двуокисью титана:

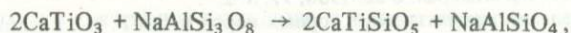


Присутствие ильменита в наждаках подтверждает правильность написанного, однако с  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  эта реакция не протекает и гейкилит  $\text{MgTiO}_3$  в корундовых месторождениях не встречается, так как  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  более устойчива, чем  $\text{MgTiO}_3$ .

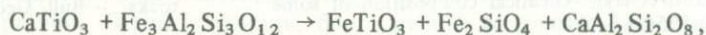
Для завершения рассмотрения природных химических реакций соединений, содержащих  $\text{TiO}_2$ , упомянем еще возможность образования перовскита в кварцсодержащих породах:



а также и в альбитсодержащих породах:



где образуется обычная ассоциация нефелина со сфеном. В равной степени перовскит не может ассоциировать с альмандином:



где образуется ассоциация ильменита с фаялитом и анортитом. Ассоциация оливина с ильменитом заставляет предполагать "запрещенность" ассоциации ульвошпинели с энстатитом:



Таким образом, на основе наблюдаемых тесных парагенетических ассоциаций мы можем судить о том, как те же компоненты, взятые в тех же соотношениях в иных комбинациях, отвечающих составу природных минералов, образуют "запрещенную" ассоциацию, между соединениями которой протекает химическая реакция, приводящая к образованию устойчивой, часто наблюдаемой ассоциации.

Выше были рассмотрены только самые распространенные (и обладающие самым простым составом) минералы титана, кроме которых существуют десятки щелочных титаносиликатов, титано-ниобатов и других минералов титана. Хотя присутствие титана в магниально-железистых силикатах (обычно сложного состава) было известно давно, неоспори-

мой заслугой Е.Б. Знаменского [22] было количественное определение титана гранитоидов, входящих в состав биотитов в количествах 69,4–77,5% общего содержания в граните. Поэтому условия вхождения титана в силикаты (его рассеивание в породообразующих минералах) или обогащения его в виде самостоятельных минералов (ильменита, рутила, сфена, перовскита) определяют собой пути концентрации титана, столь важные при поисках промышленных титановых месторождений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шербина В.В. Геохимические особенности элементов диагонального ряда Периодической системы. – Докл. АН СССР, 1952, 185, с. 839.
2. Шербина В.В. Химические и кристаллохимические факторы устойчивости минералов. – Минерал. сырье, 1963, вып. 7, с. 39.
3. Ферсман А.Е. Геохимическая диаграмма Хибинских тундр. – Докл. АН СССР, А. 1931, № 8.
4. Niggli P. Geochemie und Konstitution der Atomkerne. – Fennia, 1928, N 1.
5. Виноградов А.П. Среднее содержание элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. – Геохимия, 1962, № 7.
6. Rankama K., Sahama Th.G. Geochemistry. 2 Edit. Chicago, 1952.
7. Mason B. Principles of Geochemistry. N.Y.; London, 1958, p. 44.
8. Wedepohl K.H. Geochemie. Berlin: W. de Gruyter u. Co., 1967.
9. Ферсман А.Е. Геохимия. Л.: Госхимтехиздат, 1933. Т. 1.
10. Гольдшмидт В.М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах – В кн.: Сборник статей по геохимии редких элементов. М.; Л.: ГОНТИ, 1938, с. 215.
11. Герасимовский В.И., Волков В.П., Козгарко Л.Н., Поляков А.И., Сапрыкина Т.В., Балашов Ю.А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1966.
12. Кухаренко А.А., Ильинский Г.А., Иванова Т.Н. и др. Кларки Хибинского щелочного массива. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, 97, № 2.
13. Соловьев С.П. Распределение магматических горных пород в СССР. М.: Госгеол-издат, 1952, с. 104.
14. Turekian K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. – Geol. Soc. Amer. Bull., 1961, 72, N 2
15. Nockolds S.R. Average chemical composition of some rocks. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1954, 65, N 10.
16. Hamos L., Schtcherbina W.W. Über die Röntgenabsorptionskante von Ti in Ti-Verbindungen und über die Konstitution der Ilmenits. – Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., 1933, S. 232.
17. Мусихин В.И., Есин О.А. Изучение свойств расплавленных титанатов методом электродвижущих сил – Ж. физ. химии, 1958 32, № 6.
18. Grasselly Gy. An attempt to characterize the stability relation of tetrahedral oxyanions by their complex anionic potentials. – Neues Jahrb. Mineral. Abh., Festband Ramdohr, 1960, 94, S. 1075.
19. Урусов В.С. Теплоты сублимации и эффективные заряды атомов в некоторых минералах. – Геохимия, 1965, № 9.
20. Шербина В.В. О геохимических условиях выделения окисных соединений из силикатов. – В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Т. 2.
21. Ramdohr P. Die Beziehungen von Fe–Ti–Erzen aus magmatischen Gesteinen. – Bull. Commis. Geol. Finlande, 1956, N 173.
22. Знаменский Е.Б. О распределении титана в гранитах. – Геохимия, 1957, № 2.

## ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДНЕЙ РАСПРОСТРАНЕННОСТИ\*

Количественный фактор в геохимии играет очень большую роль, и в частности в геохимии любого элемента, потому что, помимо химических свойств, его распространенность в природе определяет геохимический облик, долю в составе земной коры и в составе главнейших минералов. Химические элементы земной коры могут быть подразделены на три группы.

1. Ведущие элементы, слагающие горные породы, как изверженные, так и осадочные, и их наиболее распространенные минералы. Это присутствующие в виде кислородных соединений кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий, калий, водород (вода входит в состав многих породообразующих минералов), фосфор и сера, находящаяся в виде сульфидного и сульфатного анионов. Сюда же могут быть отнесены фтор, хлор и углерод. Это — системуопределяющие элементы.

2. Противоположная ей группа — редких элементов, распространенность которых обычно не превосходит 0,001%, которые очень редко образуют собственные минеральные скопления и преимущественно находятся в кристаллических решетках чужих минералов (рассеянные элементы) в виде как изоморфной, так и неструктурной (интерстициальной) примеси; реже образуют акцессорные минералы. Интерес к геохимии редких элементов способствовал в последние десятилетия изучению геохимии этих элементов (рения, скандия, галлия, цезия, германия и т.д.). Они не влияют на геохимический облик горной породы.

3. Группа элементов средней распространенности занимает промежуточное положение: эти элементы не образуют главнейших породообразующих минералов, их минералы нельзя относить к числу редких акцессорных, а изоморфное вхождение в кристаллические решетки более распространенных минералов не может рассматриваться в качестве редкой примеси. Масштабы промышленной добычи этих элементов превосходят таковые для редких элементов. Это — титан, хром, ванадий, марганец, цирконий, барий, стронций, бор. Средние содержания этих элементов в земной коре колеблются в достаточно широком интервале (по А.П. Виноградову [1]: от 4500 г/т для титана до 12 для бора, для марганца 1000, для бария 650, для стронция 340, для циркония 170, для ванадия 90 и для хрома 83 г/т, выходя за границы содержаний распространенных и редких элементов). Однако по геохимической роли они занимают промежуточное положение: так, несмотря на свой дефицит в земной коре (12 г/т), бор в то же время в турмалиновых гранитах претендует на роль породообразующего элемента, но поскольку он слагает мощные залежи боратов, то не может быть отнесен к категории редких элементов. Несмотря на то что перечисленные выше элементы средней распространенности по химическим свойствам относятся и к семейству железа (Ti, V, Cr, Mn), и к щелочноземельным металлам (Sr, Ba), к ним принадлежат еще более литофильный, чем титан, его тяжелый гомолог цирконий и обладающий аномально-кислотными свойствами (для своей группы периодической

\* Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972, с. 280–284.

системы) бор. У всех этих различных в химическом отношении элементов имеются и сходные черты в тенденции как образования собственных минералов, так и рассеяния при образовании изоморфных смесей с элементами большей распространенности. К рассматриваемой группе сознательно отнесены только те элементы, которые находятся в соединении с кислородом, и в нее не включены халькофильные элементы, концентрирующиеся в сульфидных рудах, где количественные отношения между ними, как и степень их концентрации, приходится рассматривать в иных масштабах. Для более четкого определения геохимических особенностей элементов средней распространенности нужно подчеркнуть, что даже в наиболее высоких концентрациях они не изменяют наименования той горной породы, в состав которой они входят, если речь не идет собственно о руде титана, хрома, марганца, бора и месторождениях барита или целестина. Так, даже при высоких содержаниях титаномагнетита габбро не изменяет своего наименования, а только приобретает эпитет "титаномагнетитового" габбро. Взаимоотношения между плагиоклазом, пироксеном и другими породообразующими минералами существенно не изменяются в зависимости от все возрастающего содержания титаномагнетита, тем более что часто титаномагнетит выделяется среди этих минералов последним (сидеронитовая структура).

За гнейсовидно-полосчатой разностью эгринового сиенита, известной под названием "луяврит", сохраняется название "луяврит" даже при повышенных содержаниях циркония, который в луйавритах выделяется в виде натриевого цирконосиликата — эвдиалита малинового цвета. При высоких содержаниях циркония луйаврит получает название "эвдиалитовый", но все-таки остается луйавритом с присущими этой породе отличительными признаками. То же самое можно сказать и об обогащенных хромитом дунитах или серпентинитах, если только содержание хрома не достигает концентраций, соответствующих понятию рудной залежи.

Иные соотношения существуют у распространенных системуобразующих элементов. Так, количество  $\text{SiO}_2$  определяет пересыщенные этим компонентом породы (граниты), насыщенные (сиениты, альбиты) и недосыщенные (нефелиновые сиениты и в пределе — уртиты). Примером насыщенных магнезиально-железистых пород служат пироксениты, недосыщенных — перидотиты и в пределе — дуниты. Относительное количество  $\text{SiO}_2$  определяет присутствие минералов высшей или низшей силикации (по терминологии П. Ниггли) с присущими этим минералам физико-химическими особенностями и их поведением при кристаллизации силикатных расплавов.

Количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  еще резче, чем  $\text{SiO}_2$ , изменяет геохимический облик горной породы: при преобладании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  над щелочами образуются породы плюмазитового ряда, содержащие мусковит, альмандин, иногда силиманит и даже корунд, тогда как при недостатке глинозема его роль в связывании щелочей в породах агпайтового ряда начинают играть  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , образуя соответственно эгирин, рамзаит, эвдиалит и резко понижая при этом температуру кристаллизации силикатных расплавов, обедненных глиноземом, но относительно обогащенных щелочами. То же можно сказать и относительно  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , а также воды, содержание

которой в силикатных расплавах существенно изменяет характер кристаллизации "мокрых" и "сухих" силикатных расплавов, очень сильно понижая температуру кристаллизации первых, из которых образуются горные породы, содержащие биотит, роговую обманку, иногда даже анальцит, тогда как "сухие" расплавы образуют, по терминологии В.М. Гольдшмидта, "магнетитовое" семейство горных пород, лишенных водусодержащих минералов.

В противоположность им редкие элементы внешне себя не проявляют, разве что, будучи способными к обособлению, образуют редкие акцессорные минералы. В отличие от тех и других элементы средней распространенности, способные как к выделению в виде собственных соединений — минералов, так и к рассеянию, проявляют себя в минералогическом облике горной породы, в то же время принципиально не изменяя ее сущности.

Одной из важных геохимических особенностей элементов средней распространенности, отличающей их как от главных, так и от редких элементов, является их способность к обособлению и накоплению преимущественно в гипергенных условиях. Так, если хром и титан могут в эндогенных условиях образовывать самостоятельные рудные скопления, а в некоторых случаях (чаще всего в скарнах) бор образует промышленные месторождения, а барий — баритовые жилы гидротермального происхождения, то в результате гипергенных процессов происходит мощное накопление россыпей титаномагнетита, иногда рутила, циркона. Бор при галогенезе образует крупные месторождения боратов, целестин известен в осадочных породах в ассоциации с доломитом. Но, конечно, наиболее ярким примером, подтверждающим это положение, служит марганец, крупные месторождения руд которого образовались седиментогенным путем.

Известно, что процессы осадкообразования приводят к значительно более полному обособлению (и соответственно накоплению) химических элементов, чем процессы эндогенные, и осадочная дифференциация протекает много полнее, чем магматическая. Элементы средней распространенности находятся в земной коре в таких концентрациях, при которых более эффективно влияние осадочной дифференциации, чем эндогенных процессов. Тем не менее в ряде случаев элементы средней распространенности накапливаются и в эндогенных условиях, если для этого создаются условия, иногда довольно специфические. Для бора это либо его накопление в составе летучих компонентов в остаточных расплавах—растворах (турмалин пегматит-пневматолитовых жил), либо осаждение борных соединений горными породами (чаще всего основного состава), способными реагировать с этими борными соединениями и их спутниками с образованием датолитовых скарнов в случае известняков, а также людовигита, котоита, суацита и т.д. в случае магнезиальных скарнов.

Барий рассеивается в магматических горных породах, изоморфно замещая калий в калиевых полевых шпатах (по схеме  $KAlSi_3O_8 - BaAl_2Si_2O_8$ ) или калий в биотитах. В отличие от непрерывного изоморфного ряда плаггиоклазов, где натрий замещается столь же распространенным кальцием, на примере калия и бария границы изоморфной смесимос-

ти много уже, что может быть обусловлено как кристаллохимическими особенностями  $KAlSi_3O_8$  и  $BaAl_2Si_2O_8$  (они более далеки друг от друга, чем альбит и анортит), так и тем, что барий относится к элементам средней распространенности. Кроме того, изоморфизм  $K^+ - Ba^{2+}$ , видимо, сильно зависит от температуры.

Большой размер иона бария (его радиус 1,43 Å по В.И. Гольдшмидту или 1,35 Å по Л.Х. Аренсу) и низкий ионный потенциал (соответственно 1,40 и 1,48) обуславливают высокую степень ионизации и подвижности бария. Поэтому, находясь в растворе, он отлагается в виде баритовых жил только в позднюю гидротермальную стадию, позже, чем многие его спутники периода более ранней кристаллизации.

Но, кроме баритовых жил, барий образует также бариевые цеолиты: эдингтонит  $BaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$ , уэльсит  $(Ba, Ca, K)_3Al_3 \cdot (Al, Si)Si_6O_{20} \cdot 8H_2O$ , гармотом  $(Ba, K)Al(Al, Si)Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$ , самостоятельное существование которых объясняется отсутствием изоморфизма бария с более распространенным натрием и очень слабо проявленным изоморфизмом бария с кальцием.

Цирконий в природе представлен преимущественно акцессорным цирконом, изоморфная форма нахождения для него не характерна. Однако существуют процессы, приводящие к накоплению циркония. В щелочных агапитовых силикатных магмах он образует легко растворимые относительно легкоплавкие соединения с цирконосиликатными комплексными анионами, из которых на более поздних этапах магматической кристаллизации образуются минералы эвдиалит-эвколитового ряда, катаплеит и другие цирконосиликаты. В этих минеральных ассоциациях концентрация циркония бывает выше, чем в гранитоидных породах с акцессорным цирконом.

Титан отличается от циркония на порядок большей распространенностью, большей химической реактивностью и большей миграционной способностью. Это наиболее распространенный элемент из числа элементов средней распространенности, и поэтому он чаще других бывает представлен в кристаллических горных породах собственными минералами. Природная двуокись титана  $TiO_2$  — минерал рутил — образуется при отсутствии способных с ним реагировать окислов —  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $CaO$  (иначе образуются ильменит, кейкилит, пирофанит, перовскит) или силикатов — оливина, волластонита и т.п., с которыми  $TiO_2$  реагирует:  $TiO_2 + Mg_2SiO_4 \rightarrow MgTiO_3 + MgSiO_3$  или  $TiO_2 + CaSiO_3 \rightarrow CaTiSiO_5$ , но  $TiO_2 + FeSiO_3 \rightarrow FeTiO_3 + SiO_2$  (в последней реакции  $FeSiO_3$  фигурирует не в качестве самостоятельного минерала, а в качестве минерала — сложного компонента более сложно построенного минерала). Титан обладает хорошо выраженной способностью образовывать собственные минералы, из числа которых наиболее распространен ильменит.

Однако, будучи элементом средней распространенности, титан способен растворяться, образуя изоморфные смеси в соединениях кристаллохимически сходных элементов большой распространенности ( $Fe$ ,  $Mg$ ,  $Al$ ), например в биотите. Исследования Е.Б. Знаменского [2] показали, что большие количества титана, не выраженного минералогически, заключены

в биотите гранитоидов. Наблюдения показывают, что чем выше щелочность среды, тем меньше остается окисных минералов титана (ильменит, рутил и т.п.) и тем больше титаносиликатов или других силикатов, в которых титан присутствует в качестве изоморфной примеси.

Аналогично влияние и магния в породах габброидного ряда [3]. При возрастании содержания окиси магния в породах, в которых присутствует основной плагиоклаз и титаномагнетит, за счет плагиоклаза и титаномагнетита происходит образование титансодержащего авгита, при этом содержание титаномагнетита соответственно падает. Наоборот, при увеличении глинозема в пироксените, в котором немного титаномагнетита и значительное количество титана, в силикатных минералах происходит разложение части титанистого пироксена с освобождением титаномагнетита при одновременном образовании основного плагиоклаза и некоторого количества магнезиальной шпинели.

Очень интересные процессы накопления титана и сопутствующих ему ванадия, хрома и стронция в результате магматической дифференциации в эффузивных породах Западной рифтовой зоны в Восточной Африке описаны В.И. Герасимовским и В.А. Карпушиной [4]. Так, если по А.П. Виноградову [1] содержание этих элементов выражается цифрами (в  $г/т$ ):

	Ti	V	Cr	Sr
В ультраосновных породах	300	40	2000	10
В основных	9000	200	200	440
В кислых	2300	40	25	300

то в эффузивных породах Западной рифтовой зоны В.И. Герасимовским указываются такие содержания:

	Ti	V	Cr	Sr
Базанит, лейцитсодержащий	19200	262	320	1073
Мафурит	25400	201	1178	2260
Катунгит	27800	239	1010	2620
Угандит	31000	238	980	1280

Хотя марганец в числе этих восьми элементов по распространенности занимает второе место после титана (1000  $г/т$ , или 0,10% земной коры), его крупнейшие промышленные месторождения имеют осадочное происхождение, потому что в эндогенных условиях значительно более распространенные железо и магний с размерами ионов, близкими марганцу, энергично его захватывают в кристаллические решетки своих минералов, образуя изоморфные смеси. Таким образом, несмотря на относительно высокое содержание в земной коре, в эндогенных условиях марганец является типичным рассеянным элементом. Обособляется он в самостоятельные минералы тогда лишь, когда соединения магния и железа уже выкристаллизовались, а некоторое количество марганца еще сохранилось в остаточных расплавах или растворах, потому что его ионный радиус несколько больше (0,91 Å по В.И. Гольдшмидту и 0,80 Å по Л.Х. Аренсу), чем у железа (0,83 или 0,75 Å) и магния (0,78 или 0,66 Å), а, как показал В.М. Гольдшмидт, сходные элементы с большими ионными радиусами накапливаются в более поздние стадии процесса.

Соответственно в обедненных железом и магнием средах создаются условия для выделения самостоятельных соединений марганца. Согласно А.Е. Ферсману [5], в альбитовых, обогащенных литием пегматитах выделяются:  $Mn^{2+}$ -гранат-спессартин  $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ , литиофилит  $LiMnPO_4$ , иногда гюбнерит  $MnWO_4$ , а в гидротермальную стадию в средах, бедных Ca, Mg,  $Fe^{2+}$ , вместо анкерита образуется родохрозит  $MnCO_3$ . Таким образом, в отсутствие кристаллохимических сходных элементов большой распространенности (Ca, Fe, Mg) марганец выделяется в виде самостоятельных минералов, которые являются неакцессорными и нередкими. Это характерно для геохимии элементов средней распространенности.

### Выводы

1. Элементы средней распространенности в земной коре, не являющиеся ни породообразующими, ни редкими, имеют свои особенности, характерные для их распространенности: с одной стороны, они рассеиваются в кристаллических решетках породообразующих минералов, с другой стороны, они образуют и собственные минералы, которые не являются ни редкими, ни акцессорными. В качестве таких элементов рассмотрены Ti, Mn, Ba, Sr, Zr, V, Cr, B.

2. Для обособления элементов средней распространенности с образованием их самостоятельных минералов требуется резкое изменение геохимических условий, какое существует, например, при скарнообразовании, при генезисе ультращелочных расплавов, при резком изменении содержания летучих компонентов и т.д.

3. Поскольку процессы осадочной дифференциации протекают более полно и интенсивно, чем магматической дифференциации, элементы средней распространенности способны образовывать промышленные месторождения преимущественно в гипергенных условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов А.П.* Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — *Геохимия*, 1962, № 7.
2. *Знаменский Е.Б.* О распределении титана в гранитах. — *Геохимия*, 1957, № 2.
3. *Шербина В.В.* О геохимических условиях выделения окисных соединений из силикатов. — В кн.: *Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд*. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 2.
4. *Герасимовский В.И., Карпушина В.А.* О содержании титана в вулканических породах Восточно-Африканской рифтовой зоны. — *Геохимия*, 1970, № 10.
5. *Ферсман А.Е.* Пегматиты. 1-е изд. Л., 1931, Т. 1.

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БЕЗГЛИНОЗЕМИСТЫХ СИЛИКАТОВ БАРИЯ\*

Если наиболее характерным минеральным проявлением бария служат барит (во всех его генетических типах) и карбонаты (витерит и др.), реже — барийсодержащие полевые шпаты и некоторые цеолиты, то безгли-

\* *Геохимия*, 1966, № 3, с. 300–302.

ноземистые силикаты бария, которых насчитывается около 20 минералов, играют весьма подчиненную роль. И тем не менее эти минералы отражают многие геохимические особенности бария, не проявляющиеся в сульфате, карбонате, фосфатах и т.д.

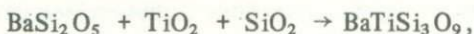
Геохимические особенности силикатов бария хорошо иллюстрируются кристаллохимией силикатов с крупными катионами, по Белову [1], а их состав следует открытой Рамбергом [2] закономерности, заключающейся в том, что с усложнением силикатного аниона уменьшается ионный потенциал катиона. Именно это объясняет существенное различие в геохимии бария и кальция, несмотря на их принадлежность к одной и той же подгруппе II группы Периодической системы. Барий, обладая большим размером катиона ( $r_i \text{Ba}^{2+} = 1,43 \text{ \AA}$  по В.М. Гольдшмидту и  $1,34 \text{ \AA}$  по Л.Г. Аренсу), чем кальций (соответственно  $r_i \text{Ca}^{2+} = 1,06$  и  $0,99 \text{ \AA}$ ), при одной и той же валентности характеризуется меньшим ионным потенциалом и значительно более сильно проявленными основными свойствами, по которым барий больше напоминает собой щелочи, чем, например, магний. Эти свойства объясняют многие особенности химического строения бариевых силикатов и их отличия от кальциевых.

Так, барий образует минерал санборнит  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ , в то время как наиболее богатым кремнекислотой силикатом кальция является волластонит  $\text{CaSiO}_3$ . Титаносиликат бария бенитоит  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  также значительно богаче кремнекислотой, чем сфен  $\text{CaTiSiO}_5$ . Если титанат кальция  $\text{CaTiO}_3$  — перовскит — представляет собой не очень редкий минерал, встречающийся во многих местах, то бариевый перовскит  $\text{BaTiO}_3$  известен только как искусственное соединение и в природе не встречается.

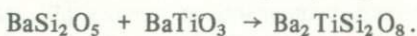
Ранее [3] нами было показано, что если небольшие катионы (например,  $\text{Be}^{2+}$ ), обладающие высоким отношением валентности к ионному радиусу, не образуют титанатов и титаносиликатов, то у катионов среднего размера ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) появляется способность к образованию титанатов, но не титаносиликатов, которые образуют еще более крупные катионы —  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Следует отметить, что с увеличением радиуса катиона при той же валентности (2) ионный потенциал уменьшается, возрастают основные свойства катиона, для нейтрализации которых требуется больше  $\text{SiO}_2$ . Этому соответствуют приведенные выше составы сфена и бенитоита.

В то время как для кальция известен только один титаносиликат — сфен, для бария благодаря недавним исследованиям [4] стало известно 10 титаносиликатов: четыре простых — бенитоит  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ , фресноит  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ , баюнит  $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{SiO}_7$ , баотит  $\text{Ba}_4\text{Ti}_7\text{NbClO}_{16}(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ ; три титаносиликата, содержащих железо и кальций, — бафертисит  $\text{BaFe}_2^{2+}\text{TiSi}_2\text{O}_9$ , траскит  $\text{Ba}_5(\text{Fe}^{2+}, \text{Ti})\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ , мюирит  $\text{Ba}_{10}\text{Ca}_2\text{MnTiSi}_{10}\text{O}_{30}(\text{OH}, \text{Cl})_{10}$  и три титаносиликата, содержащих натрий и другие компоненты, — батисит  $\text{Na}_2\text{BaTi}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ , йоакинит  $\text{NaBaFe}^{3+}\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{15}$  и лейкосфенит  $\text{Na}_3\text{CaBaTi}_3(\text{BO}_3)(\text{SiO}_3)_8$ . Некоторые из этих минералов могут рассматриваться как продукт химических реакций синтеза из более просто построенных соединений, большинство из которых встречается в природе в виде минералов.

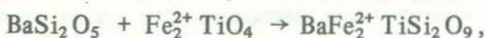
Так, реакцией присоединения рутила и кварца к санборниту можно получить бенитоит:



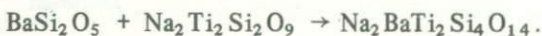
присоединением к санборниту бариевого перовскита получаем фресноит:



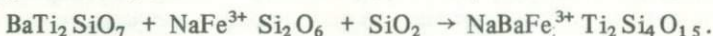
Реакция санборнита с ульвошпинелью дает бафертисит:



а если санборнит соединить с рамзаитом, то продуктом реакции будет батисит:



Наконец, йоакинит может быть получен реакцией соединения баюнита, эгирина и кварца:

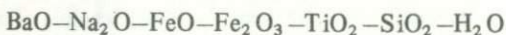


Из числа природных силикатов бария, не содержащих титана, продуктами реакции присоединения к санборниту являются  $\text{BaSi}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  — краускопфит, а соединение с гетитом  $\text{FeO}(\text{OH})$  приводит к образованию тарамеллита:  $\text{BaSi}_2\text{O}_5 + \text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}) \rightarrow \text{BaFe}^{3+}(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_6$ .

Кратко сообщим сведения о генетических особенностях рассматриваемых минералов. Подавляющее большинство из них встречается в месторождениях Калифорнии: в Инклайн Марипоза встречается санборнит в кварцевой жиле в парагенезисе с джиллеспитом  $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ , тарамеллитом и цельзианом  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Там же, у истоков р. Сан-Бенито, в сланцах, зажатых в эмеевике, пронизанном жилами натролита с нептунитом  $\text{Na}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{TiSi}_4\text{O}_{12}$ , встречается бенитоит с йоакинитом. В Калифорнии же, в Фресно Каунти, недавно открыты фресноит, краускопфит, мюрит, траскоит и другие бариевые силикаты в санборнит- и кварцсодержащих метаморфических породах вблизи контакта с гранодиоритами.

Лейкосфенит встречается в кислых апаитовых натриевых образованиях Нарсарсука в Гренландии. Баотит, баюнит, бафертисит встречаются в Китае в зоне щелочного метасоматоза в ассоциации с альбитом, эгирином, щелочной роговой обманкой, флюоритом. Батисит обнаружен в Инаглинском массиве на Алдане в эгирин-арфведсонит-микроклиновых пегматитах, залегающих в дунитах с рамзаитом, лампрофиллитом, апатитом. Приведенные химические реакции позволяют сделать следующие выводы:

1. Исходя из того, что в процессе участвуют почти исключительно природные минералы (за исключением еще не найденного бариевого перовскита), эти реакции можно рассматривать как части многокомпонентной природной физико-химической системы, состоящей из следующих семи компонентов:



преимущественно в области  $\text{BaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  — и развивающейся часто в щелочной среде.

2. Реакция между двумя минералами, приводящая к образованию третьего, с точки зрения правила фаз позволяет сделать вывод о запрещенности ассоциации этих двух минералов, т.е. об их взаимоисключаемости (санборнит — рамзаит и т.д.).

3. Большое число реакций, в которых участвует санборнит, позволяет сделать вывод о высокой реакционной способности этого минерала. В этом отношении он наминает собой волластонит  $\text{CaSiO}_3$ , который, реагируя с энстатитом, образует диопсид, с гематитом — андрадит, с рутилом — сфен, с периклазом — монтчеллит и т.д. Однако состав присоединяемых минералов и состав получаемых в случае санборнита и волластонита резко различен, что объясняется большим размером иона бария и его большей основностью, поэтому предельно насыщенным кремнекислотой соединением бария будет  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  и кальция —  $\text{CaSiO}_3$ .

4. Отсутствие титаната бария (или его малая устойчивость в природных условиях) объясняется тем, что барий лежит в той части диаграммы ионный радиус—валентность, где титанаты становятся неустойчивыми и на смену им приходят титаносиликаты. Может быть, именно этим объясняется обилие титаносиликатов бария. Аналогичное проявление свойств у натрия, образующего рамзаит  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ , но не титанат натрия (в природе не известны, но получают искусственно), объясняет наличие трех натриево-бариевых титаносиликатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. 2-е чтение им. В.И. Вернадского. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
2. Ramberg H. Relative stability of some simple silicate as related to the polarization of the oxygen ions. — Amer. Miner., 1954, 39, N 3/4.
3. Щербина В.В. Химические и кристаллохимические факторы устойчивости минералов. — В кн.: Минерал. сырье. М.: Госгеолтехиздат, 1963, № 7.
4. Alfors J.T., Stinson M.C., Mathews R.A., Pabst A. Seven new barium minerals from eastern Fresno County, California. — Amer. Miner. 1965, 50, N 3/4.

**ФОРМЫ ПЕРЕНОСА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ И УСЛОВИЯ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ\***

При поисках и оценке месторождений полезных ископаемых очень важно знать условия, при которых месторождение образовалось, и факторы, которые способствовали концентрации содержащихся в месторождении ценных металлов или шире — химических элементов, представляющих собой объект поисково-разведочных работ. Совершенно очевидно, что для выяснения этих условий не менее важно знать, в форме каких соединений происходил перенос того или иного элемента, так как для различных соединений условия выделения в осадок могут быть резко различными. Поэтому изучение форм переноса химических элементов и условий их концентрации является важнейшей проблемой современной геохимии, решение которой имеет огромное практическое и теоретическое значение, ибо она лежит в основе наших представлений о геохимии процессов образования месторождений полезных ископаемых. Перенос и отложение являются двумя сторонами общего явления, диалектически взаимосвязанными и в то же время взаимоисключающими друг друга, потому что перенос кончается тогда, когда начинается отложение.

Все многообразие природных явлений миграции химических элементов и выделения их в виде минералов, иначе говоря, все случаи переноса и отложения вещества в геохимических процессах как в случае заполнения открытых трещин, так и в случае метасоматоза — могут быть подразделены на две большие категории:

1) процессы отложения вещества, не являющиеся результатом химических реакций и связанные с нормальной кристаллизацией находящихся в растворе веществ; состав выделившегося вещества соответствует составу растворенного;

2) процессы отложения вещества, являющиеся результатом протекающих в растворе (или расплаве) химических реакций; состав образующихся при этом соединений не соответствует составу находившегося в растворе вещества, но образуются новые химические соединения, являющиеся продуктами химических реакций (труднорастворимые соединения, выпадающие в осадок).

Изучение природных процессов приводит к выводу о значительном преобладании процессов именно второго типа. Процессы первого типа могут протекать без сильного изменения вмещающих пород, потому что кристаллизация растворенного вещества, происходящая как в результате

\* Вопросы геохимии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 72—82.

понижения температуры и давления, так и вследствие потери (улетучивания) растворителя, может в меньшей степени зависеть от взаимодействия с вмещающими породами, которые все же иногда влияют на кристаллизацию выделяющегося вещества. Процессы второго типа, протекающие в результате химических реакций, по своей сущности не могут быть индифферентными по отношению к вмещающим породам и связаны с их изменением, являющимся следствием химических реакций и причиной самого рудоотложения.

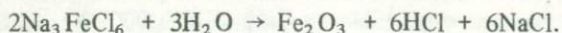
Таким образом, влияние вмещающих пород на процессы рудоотложения (минералообразования) из растворов может быть очень велико как в отношении качественного состава отлагающихся минералов, так и в отношении выделившихся количеств. В каждом отдельном случае качественная и количественная стороны явления определяются совокупностью факторов, объединяемых понятием "реакционная способность" системы раствор—порода. Примерами процессов первой группы служат перенос и перетотложение поваренной соли, заключающиеся в том, что при растворении галита образуется раствор, содержащий ионы натрия и хлора, которые при достижении насыщения раствора снова соединяются в кристаллическую решетку выкристаллизовывающейся поваренной соли. Таков же механизм переноса гипса и барита, переходящих в раствор в виде сульфат-ионов и катионов соответствующего щелочноземельного минерала, которые — без участия в каких-либо химических процессах — выкристаллизовываются снова в виде соответствующих минералов. Так же, видимо, без заметно выраженной химической реакции, происходит при высоких температурах в перегретых водных растворах перенос кварца, что было убедительно доказано опытами Н.И. Хитарова. Явление заключается в простом процессе перекристаллизации без заметного участия химических процессов. Сюда же могут быть отнесены и случаи возгонки некоторых галогенидов, перегонка в парах горячих источников борной кислоты, возгонка некоторых сульфидов. (Например, в некоторых случаях образование молибденита  $\text{MoS}_2$  может происходить именно таким путем.)

В качестве примеров процессов второй группы могут быть приведены следующие:

а) отложение антимонита в результате разложения легкорастворимой тиосоли  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ :



б) отложение гематита в результате высокотемпературного гидролиза ("пневматолиза") комплексных галогенидов трехвалентного железа:



Эта группа процессов объясняет многие противоречия, возникающие при трактовке процессов минералообразования только кристаллизационным путем, без участия химических реакций. В этом отношении видное место занимает проблема образования сульфидов.

Нельзя не остановиться на традиционно повторяемой многими геологами и минералогами грубой ошибке, когда говорят об океанах воды,

необходимых для удержания в растворе массы сульфидов, слагающих крупные рудные месторождения. Исчисляемый колоссальный объем воды получается в результате пересчетов растворимостей сульфидов тяжелых металлов в дистиллированной воде при  $+18^\circ$  или при  $+25^\circ$  C. Неужели же авторы этих расчетов предполагают, что:

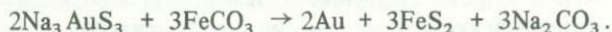
1) в гидротермальных процессах отложение сульфидов происходит при  $+25^\circ$  C и при этом выделяется, сразу 100% растворенного вещества, после чего остается дистиллированная вода;

2) в гидротермальных растворах отсутствуют какие бы то ни было соли, способные влиять на растворимость сернистого металла;

3) перенос тяжелых металлов может происходить только в виде сульфидов, а не каких-либо других соединений, ионная растворимость которых выше, чем у сернистых соединений.

Попытка объяснить возможность высокого содержания растворенных сульфидов существованием золей встретила со следующими затруднениями: чем выше температура растворов, тем вероятнее присутствие вещества в истинно растворенной, а не в коллоидной форме; для возникновения золей должны быть благоприятствующие этому физико-химические условия, которые не всегда могут существовать в данных конкретных природных условиях. И хотя сульфидные золи во многих случаях, очевидно, присутствовали и отрицать их никак нельзя, возможность переноса тяжелых металлов в виде более легко растворимых соединений с последующим осаждением в виде сульфидов также установлена наблюдениями над протекающими процессами.

Процессы рудоотложения в результате химических реакций имеют не меньшее значение и для объяснения отложения в жилах самородного золота при сравнительно очень низких температурах. Исчезающе малая растворимость металлического золота в воде неизбежно приводит к необходимости объяснения его переноса в виде химических соединений, в результате разложения которых образуется самородное золото. Для выяснения возможных форм переноса золота необходимо учесть его постоянную ассоциацию с пиритом, который мог образоваться частично и за счет серы, выделявшейся при разложении легко растворимого соединения  $\text{NaAuS}_2$  (или  $\text{Na}_3\text{AuS}_3$ ). Это соединение устойчиво в щелочных сульфидных растворах (несущих в себе растворенные  $\text{NaSH}$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , из последнего соединения мог образовываться кварц золото-кварцевых жил), но  $\text{Na}_3\text{AuS}_3$  разлагается окислами железа с образованием самородного золота, пирита и с освобождением выносимых растворами щелочей:



Эта форма переноса гораздо вероятнее хлоридной ( $\text{NaAuCl}_4$ ), окислительно-восстановительный потенциал которой очень высок для тех реальных ассоциаций химических соединений, в форме которых переносились элементы будущих минералов золото-кварцевых жил. Поэтому вряд ли может быть переоценена значимость тех форм переноса элементов, которые заметно отличаются от состава минералов, выделяющихся из раствора в результате химических реакций. Сочетание геологических факторов с физико-химическими создает движущие силы этих процессов,

которые в свою очередь регулируются непрерывно протекающими в природе изменениями систем термодинамических равновесий. Понижение концентрации в результате отложения какого-либо одного вещества в данной системе неизбежно вызывает повышение концентрации другого (или других) вещества, что и иллюстрирует явление изменения среды.

Осуществление переноса, как известно, может совершаться двояко: 1) газовой фазой (в виде атомов и молекул паров и газов), 2) жидкой фазой. В первом случае для механизма переноса характерно преимущественно молекулярное состояние (углекислота, галогениды бора и т.д.). Во втором случае — в жидкой фазе — перенос совершается как в состоянии молекул, так и в состоянии ионов (простых и комплексных) и, наконец, в состоянии коллоидных растворов — зелей. В твердой фазе перенос имеет весьма ограниченное значение; наибольшее значение в геохимических процессах, в частности в процессах образования рудных месторождений, имеет перенос в жидкой, флюидной фазе.

Для суждений о формах и условиях переноса и о природе рудоотлагающих растворов служат следующие критерии.

I. *Характер и интенсивность изменения вмещающих пород.* Так, например, процесс серицитизации служит указанием на щелочной характер рудоотлагающих растворов, так как под действием слабокислых растворов происходит эндогенная каолинизация или пиррофиллитизация околожильных пород.

Явление "осветления" пород с проявлением пиритизации указывает на высокое содержание в растворах таких компонентов, как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

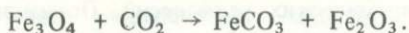
Процессы разрушения известково-магнезиальных минералов и карбонатизации свидетельствуют не только о наличии активной углекислоты, извлекающей из вмещающих пород известь и частично магнезию, но и о щелочном (в крайнем случае нейтральном), но никак не о кислом характере растворов. Даже при самых высоких давлениях углекислоты нельзя осадить карбонат кальция из раствора сульфата или хлорида кальция, так как могущий образоваться  $\text{CaCO}_3$  немедленно стал бы растворяться в освобождающейся сильной кислоте. Интенсивность изменения зависит от состава и структуры (а также от степени трещиноватости) вмещающих пород и от состава, температуры и давления, испытываемого раствором, насыщенным так ими летучими соединениями, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.

II. *Химический состав и свойства отложившихся и измененных минералов.* Очень большое значение имеют минералы такого состава, который реагирует на изменение щелочности или кислотности среды, на ее окислительный или восстановительный характер (например, мартицитизация магнетита или мушкетовитизация гематита), на присутствие таких компонентов, как  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NaF}$  или  $\text{HF}$ , соответственно образующих кальцит (или шире  $\text{Ca-Mg-Fe}$  карбонаты), пирит (или другие сульфиды), флюорит (например, по реакции  $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaF} \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или топаз (по реакции калиевого полевого шпата с  $\text{HF}$ ):



Очень важной реакцией, свидетельствующей о высоких давлениях  $\text{CO}_2$ , является разложение такого устойчивого минерала, как магнетит,

с образованием сидерита и гематита по реакции



Очень большое значение имеют минералы переменного состава, например хлориты. В условиях избытка сероводорода, переводящего железо в сульфиды, образуются магнезиально-глиноземистые, бедные железом хлориты, наоборот, при высоких давлениях углекислоты образуются разности хлоритов, обедненные магнием, в условиях повышенной щелочности — обедненные глиноземом, но обогащенные железом и т.д.

В равной степени образование анкерита  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$  указывает на восстановительную среду и отсутствие или недостаток сероводорода или легкорастворимых сульфидов. Если бы среда была окислительной, то вместо анкерита мы имели бы парагенезис доломита с гематитом или при наличии  $\text{S}^{2-}$ -ионов — доломит с пиритом (или пирротинном).

III. *Парагенетическая ассоциация минералов, их составы, количественные соотношения и последовательность выделения.* Не всегда состав и свойства отдельных минералов достаточно хорошо могут характеризовать условия минералообразования. Гораздо полнее удастся охарактеризовать эти условия, рассматривая данную парагенетическую ассоциацию как некоторую физико-химическую систему с учетом количественных соотношений фаз и образуемых ими компонентов, а также распределения этих компонентов и последовательности выделения.

IV. *Морфогенетические особенности минералов, зависящие от условий их образования.* Безусловно, эти особенности — очень важный индикатор условий их образования. Так, из растворов с резким преобладанием  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов или  $\text{F}^{1-}$ -ионов образуется октаэдрический флюорит, при более или менее одинаковом соотношении этих компонентов — кубический. Пластинчатый кальцит (модеранертальский тип) выделяется при высоких температурах и, видимо, в условиях сильного пересыщения раствора ионами слагающих его компонентов. Наоборот, пластинчатый барит характерен для низких температур гидротермального процесса и т.д. Из числа довольно хорошо изученных в этом отношении минералов должны быть названы кальцит, кварц, флюорит, барит, касситерит и ряд других.

V. *Присутствие или отсутствие в минералах в качестве изоморфных примесей других элементов, являющихся геохимическими индикаторами* (преимущественно температуры, щелочности или кислотности среды и т.д.). К числу таких индикаторов-примесей могут быть отнесены никель в магнезиально-железистых силикатах, иттрий в флюоритах, цезий в бериллах и т.д. Совокупность всех этих данных позволяет делать вывод о характере протекавших явлений. Косвенные данные (с учетом наложения процессов и соответствующей метаморфизации растворов) для суждения о составе рудоносных растворов могут быть получены при изучении состава вод горячих минеральных источников, особенно таких, которые отлагают реальгар, антимонит, киноварь, золото, а некоторые — даже соединения вольфрама. Эти воды содержат (состав в виде твердых солей) больше всего  $\text{NaCl}$ , затем (в порядке убывания)  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{NaHCO}_3$  и в меньших количествах  $\text{NaSH}$ , а также  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$ ,

$\text{Na}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$  и др. Косвенными данными служат также жидкие включения в кристаллах, требующие дальнейшего изучения и уточнения. Наличие в этих включениях кристаллов галита, буры и т.д. подтверждает данные, полученные при изучении вод горячих минеральных источников. Возможность использования этих включений для термометрии процесса минералообразования является безусловным достижением современной минералогии при условии учета имеющихся критических замечаний по данному методу.

На основании всего изложенного можно дать следующую характеристику условий рудоотложения для постмагматических месторождений.

1. Температура постмагматического рудоотложения выражается несколькими сотнями градусов.

2. Глубина, на которой происходит этот процесс, по данным ряда геологов, для очень многих месторождений не превышает 2 км.

3. Рудоотложение для большинства месторождений происходило из слабощелочных растворов — от заметно щелочных до почти нейтральных. Критерием этого является наличие в рудных жилах кальцита, рН равновесия которого с дистиллированной водой равен 8,35 (полученные нами экспериментальные данные при атмосферном давлении и  $20^\circ\text{C}$ ). Однако существуют, по-видимому, и типично кислые рудоотлагающие растворы, образующие, например барито-флюоритовые жилы с комплексом выделяющихся из слабокислой среды минералов и характеризующиеся каолинизацией и алунизацией вмещающих пород.

4. Окислительно-восстановительные условия для большинства месторождений характеризуются недостатком кислорода, что выражается преобладанием закисного железа над окисным и сульфидов над сульфатами. Однако наряду с этим бывают эндогенные месторождения, в которых все элементы полностью окислены, таковы, например, баритогематитовые жилы, в которых сера находится не в виде сульфидов, но в виде сульфата, а железо присутствует не в закисной, а полностью в окисной форме. Между этим и сульфидными типами месторождений, в которых кислородные соединения железа представлены только закисной формой, существует целая гамма промежуточных по степени окисленности месторождений.

Переходя к систематике процессов переноса рудных элементов, оговорим, что процессы выноса элементов как наименее изученные нами пока не рассматриваются. Зная химизм и условия переноса и отложения химических элементов, можно следующим образом систематизировать эти процессы, выражающиеся уравнениями химических реакций. Формы переноса даются на основании парагенезиса выделившихся минералов и состава рудоносных растворов, на основании условий данного процесса минералообразования и физико-химических констант наиболее вероятных соединений для данного элемента в данных условиях. В ряде случаев если состав выделившихся минералов выражается формулами  $\text{AX} + \text{BY}$ , то для форм переноса сочетание компонентов будет  $\text{AY} + \text{BX}$ . Таким образом, левая часть каждой формулы представляет собой возможную форму переноса, правая — минералы, образующиеся в результате рудоотложения.

I. Рудоотложение в результате диссоциации соединений, содержащих летучие компоненты, протекающие при быстром понижении давления. Например, при сравнительно невысоких температурах протекает реакция образования сидерита

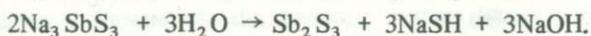


Хотя бикарбонат закиси железа при атмосферном давлении разлагается довольно легко уже при низких температурах, в случае высоких давлений углекислоты  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  становится устойчивым при значительно более высоких температурах и разлагается по указанной выше схеме с падением давления  $\text{CO}_2$ , что происходит при жильном заполнении трещин. Эта схема может быть отнесена и к ряду других элементов.

II. Диссоциация легкорастворимых комплексных сульфидов в результате: 1) понижения концентрации в растворе  $\text{SH}^{-1}$  - и  $\text{S}^{2-}$ -ионов; 2) взаимодействия сернистых соединений с окислами железа минералов вмещающих пород; 3) взаимодействия с углекислотой (выделившейся из бикарбонатов и карбонатов); 4) окисления сульфидов кислородом, диффундирующим из атмосферы ("повышение кислородного потенциала", по А.Г. Бетехтину).

Примеры влияния всех указанных четырех факторов:

А. Отложение антимонита в результате понижения концентрации  $\text{S}^{2-}$ -ионов, происходящее вследствие разложения комплексного аниона  $[\text{SbS}_3^{3-}]$  легкорастворимой соли  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ :



антимонит

Б. Отложение молибденита в мезотермальных медно-молибденитовых и галенитовых месторождениях, которое может происходить в результате связывания серы и разрушения аниона  $\text{MoS}_4^{2-}$  окислами железа из вмещающих пород:



молибденит пирит

В результате этого процесса образуется часто наблюдаемая в природе ассоциация молибденит + пирит; щелочи выносятся, частично растворяя кремнекислоту и в большей или меньшей степени изменяя вмещающие породы.

В. Образование таким же путем самородного золота, как это уже было рассмотрено выше, может быть продуктом реакции



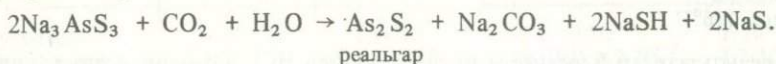
раствор тиауурата сидерит золото пирит

Г. Отложение киновари в результате окисления диффундирующим из воздуха кислородом легкорастворимого комплексного соединения  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$ , в форме которого, по данным А.А. Саукова, происходит миграция ртути:

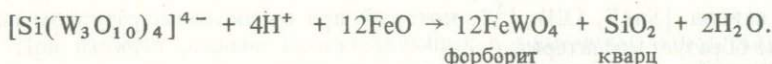


киноварь

Д. Отложение реальгара, происходящее вследствие разложения комплексного аниона  $[\text{AsS}_3^{3-}]$  либо по предыдущей реакции окисления, либо в результате разложения углекислотой:



III. Рудоотложение в результате разложения комплексных анионов гетерополикислот. Отложение низкотемпературного вольфрамита (ферберита) может происходить в результате разложения кремневольфрамового аниона:



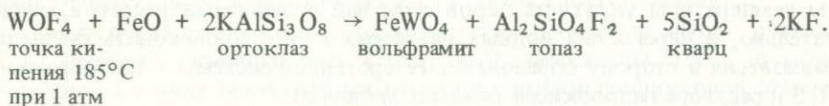
Именно этой реакцией К.И. Чичинадзе очень удачно объяснил образование ферберита в вольфрамовом орудении антимонитовольфрамитового эпитермального типа. Н.И. Хитаровым была показана возможность переноса молибдена и кремнекислоты с парами воды, видимо, в форме кремнемолибденовой гетерополикислоты.

Этот тип реакций, по-видимому, имеет значительно большее распространение в природе, чем это кажется с первого взгляда. Нашими опытами, проведенными совместно с Л.И. Игнатовой, удалось установить заметную растворимость меди (0,166 г/л CuO) в щелочных (pH 10,5) фосфатно-карбонатных растворах, из которых выделяется не малахит, а азурит, в дальнейшем вследствие гидролиза переходящий в малахит. Эта реакция очень интересна и в отношении выяснения условий генезиса азурита и особенно в отношении расширения наших представлений о возможностях гипергенной геохимической миграции меди.

IV. Минералообразование вследствие разложения легколетучих или легкорастворимых соединений в результате высокотемпературного гидролиза (пневматолитиза).

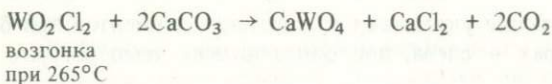
### Примеры

1. Образование высокотемпературных вольфрамитов с топазом может протекать по реакции



Как показывает эта реакция, образование часто наблюдаемой в природе ассоциации вольфрамита с топазом может быть объяснено приносом вольфрама в форме фторокиси.

2. Образование шеелитоносных скарнов в известняках:



или



3. Перенос титана, связанный со скаполитизацией габбро:



точка кипения 136°C

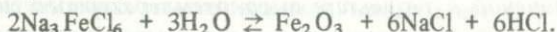
В результате этой реакции выделяющийся HCl, взаимодействуя с плагиоклазами, приводит к образованию Cl-содержащего скаполита (мариазит), а  $\text{TiO}_2$ , реагируя с другими окислами, образует постмагматические титановые минералы.

4. Установленный В.Л. Барсуковым перенос олова в форме комплексного аниона  $[\text{Sn}(\text{F}, \text{OH})_6]^{2-}$ , который при высокотемпературном гидролизе образует касситерит:



Эта схема объединяет две ранее предложенные противоположные по характеру схемы образования касситерита: схему А. Добрэ (1849 г.), вошедшую во все учебники и исходящую из переноса олова в форме  $\text{SnF}_4$  (кислый процесс, который связан с образованием топаза за счет HF, образующейся из  $\text{SnF}_4$  при гидролизе), и схему М.Ф. Стрелкина (1938 г.), который, исходя из альбитизации, связанной с выделением касситерита, предложил форму переноса олова в щелочной среде в виде  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ . Как видно, предложенное В.Л. Барсуковым соединение объединяет эти две противоположные точки зрения. Величина pH среды может определять F:OH-отношение в комплексе  $[\text{Sn}(\text{F}, \text{OH})_6]^{2-}$ .

5. По той же схеме может быть принят перенос железа в виде комплексного аниона  $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ , в результате высокотемпературного гидролиза которого образуется гематит:

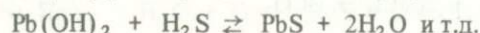


V. *Минералообразование, основанное на разложении вследствие смещения равновесия, связанного с изменением температуры и давления.* Э. Кордес в 1935 г. в поисках форм переноса тяжелых металлов, образующих сульфидные руды, достаточно убедительно показал, что с повышением температуры упругость паров серы над сульфидами растет, а, следовательно, в перегретых водных растворах может происходить смещение равновесия в сторону образования гетерогенной системы — газообразного  $\text{H}_2\text{S}$  и раствора гидроокисей тяжелых металлов:



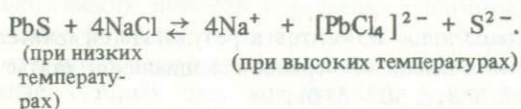
При этом растворимость гидроокисей значительно выше растворимости сульфидов и позволяет предполагать перенос тяжелых металлов в виде  $\text{M}(\text{OH})_n$  (см. таблицу).

Приводимые ниже реакции указывают на сочетание элементов при более высоких температурах — слева, при более низких температурах — справа:

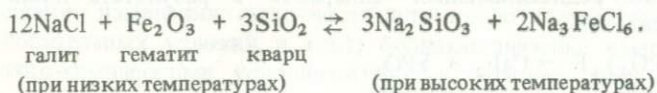


Соединение	Растворимость, мол/л			
	свинца	цинка	меди	серебра
Сульфиды	$3 \cdot 10^{-15}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$	$\text{CuS} = 2 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-18}$
Гидроокиси	$10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$ $2 \cdot 10^{-6}$ (другие данные)	$\text{Cu}(\text{OH})_2 = 2 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

При наличии реально присутствующих в гидротермальных растворах хлоридов может происходить смещение равновесия с образованием нестойкого аниона  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ :



С понижением температуры реакция течет с разложением и осаждением свинца сульфидным анионом в виде галенита. Последнее может быть распространено и на ряд других сульфидов. А.И. Захарченко, определяя температуру гомогенизации жидких включений в кристаллах кварца, обнаружил, что заключенные во включении кристаллы галита и гематита растворяются, а при охлаждении снова выделяются, т.е. процесс протекает обратимо. Наблюдавшаяся им реакция может быть выражена следующим образом:



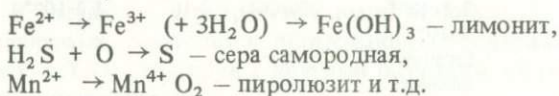
В этой реакции трудно допустить сосуществование  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , обладающего сильнощелочной реакцией (рН около 11,0), и  $\text{FeCl}_3$ , который начинает гидролизываться уже при рН 2,5 (в нормальных условиях).

Таким образом, здесь мы должны допустить сосуществование, согласно Л.К. Грейтону, кислого газа ( $\text{FeCl}_3$  возгоняется при  $317^\circ\text{C}$  и может находиться в виде газообразных молекул в данной гетерогенной системе) со щелочным раствором ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Однако не исключена возможность, что в избытке  $\text{NaCl}$  хлорное железо образует малостойкое комплексное соединение  $\text{Na}_3\text{FeCl}_6$ , в котором железо находится в анионной части и константа гидролиза которого может соответственно смещаться с повышением температуры (о гидролизе  $\text{Na}_3\text{FeCl}_6$  см. выше).

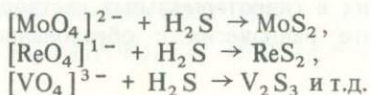
VI. *Очень большой и важный раздел форм переноса и условий отложения минералов охватывают окислительно-восстановительные реакции, в меньшей мере распространенные в эндогенном минерало- и рудообразовании, но значительно шире распространенные в экзогенном.*

## Примеры

1. Элемент переносится в низшей форме окисления, в результате окисления выпадет в осадок (гидролиз, образование труднорастворимых соединений и т.д.):



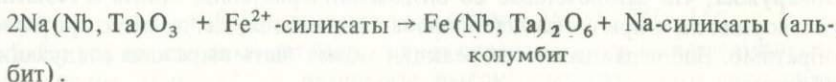
2. Элемент переносится в высшей форме окисления, в результате восстановления выпадает в осадок:



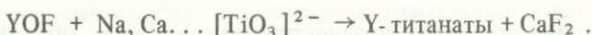
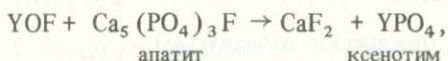
(процессы концентрации и рассеяния элементов в результате окислительно-восстановительных реакций описаны нами ранее в специальной статье — см. Докл. АН СССР, 1949, 67, № 3, с. 507—510).

VII. Рудоотложение в результате ионного обмена, приводящего к образованию труднорастворимых соединений:

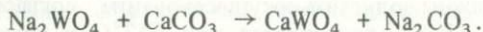
1) образование тантало-ниобатов в результате осаждения  $[\text{NbO}_3]^{1-}$  и  $[\text{TaO}_3]^{1-}$  катионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  (в пегматитовую и надкритическую стадии):



2) образование редкоземельных минералов в результате ионного обмена (в расплавах):



3) образование низкотемпературного шеелита в известняках и скарнах:



В заключение обзора реакций хотелось бы отметить и те формы переноса, которые еще не изучены и над изучением которых надо еще поработать. В первую очередь это формы нахождения элементов в растворе и химические реакции, приводящие к образованию диарсенидов кобальта и никеля, никелина и антимонидов — брейтгауптита  $\text{NiSb}$ , ульманита  $\text{NiSbS}$  и дискразита  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ . Очень мало еще изучены формы переноса титана и, что самое удивительное, во многих случаях образования эндогенных месторождений не всегда ясны формы переноса такого распространенного элемента, как железо. Можно предположить, что это кислородные соединения и что в их переносе немаловажную роль играла вода. Дальнейшие исследования должны еще значительно пополнить наши знания о формах переноса и химических процессах образования мине-

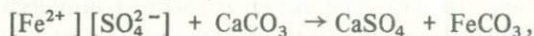
ралов. После подготовки данной работы вышла в свет большая интересная книга "Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях" (Изд-во АН СССР, 1953), в которой А.Г. Бетехиным освещены многие из затронутых нами вопросов. И хотя к некоторым выводам мы пришли независимо друг от друга и разными путями, отсутствие крупных разногласий может свидетельствовать о том, что решение этих вопросов близко отвечает действительности.

Рассмотренные выше природные процессы свидетельствуют о многообразии форм переноса химических элементов и условий минералообразования. Для одного и того же элемента в разных условиях, в разной среде, иначе говоря, в различных многокомпонентных системах формы переноса могут быть различны, а следовательно, различны и реакции, приводящие к выпадению минералов, что необходимо учитывать в практике геологических поисков и разведки. Поэтому детальное и всестороннее изучение форм переноса и условий концентрации необходимо для глубокого и правильного понимания геохимических процессов рудоотложения, знание которых даст возможность более целеустремленно проводить поиски и разведки месторождений полезных ископаемых и обнаруживать новые, еще не изученные типы месторождений.

#### ЗНАЧЕНИЕ ФОРМ ПЕРЕНОСА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОБРАЗОВАНИИ РУД\*

Всестороннее углубленное изучение механизма рудообразования (или шире — образования минералов) привело к выводу о том, что, кроме геологоструктурных и физико-химических факторов (температуры, давления, изменения щелочности или кислотности, окислительно-восстановительных условий и т.д.), большое значение имеет связанная с физико-химическими условиями форма переноса химических элементов — в большей степени для жидких сред, в меньшей — для переноса в газовой фазе. Наблюдения и исследования показывают, что в процессах образования минералов, и в частности минералов, создающих рудные скопления, не безразлично, в форме каких соединений происходил привнос того или иного химического элемента, потому что различные соединения, естественно, по-разному реагируют как с минералами вмещающих пород, так и с самими рудоносными растворами при изменении физико-химических факторов.

Достаточно сказать, что если привнос катиона двухвалентного железа в сульфатных растворах ограничивается реакцией с карбонатом кальция (образуется сидерит)



то тот же ион  $\text{Fe}^{2+}$  в бикарбонатных растворах, содержащих избыток  $\text{CO}_2$ , реагировать с карбонатом не будет. Однако и в отсутствие карбоната кальция при уменьшении давления (например, при поступлении раствора в зону смятия с сильной трещиноватостью горных пород) в результате диссоциации бикарбонатных ионов под влиянием уменьшения

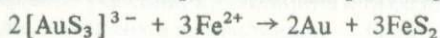
\* Геология рудных месторождений, 1966, 8, № 5, с. 3—11.

давления  $\text{CO}_2$  произойдет отложение сидерита:  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Эта же реакция протекает с повышением температуры. При атмосферном давлении бикарбонат железа начинает диссоциировать уже ниже  $100^\circ\text{C}$ , но при повышении давления  $\text{CO}_2$  устойчивость бикарбоната железа соответственно возрастает. И, наконец, совершенно иначе в зависимости от степени "закомплексованности" будет вести себя ион двухвалентного железа в гипергенных растворах, содержащих органические почвенные кислоты, обладающие не только восстановительными, но и комплексобразующими свойствами.

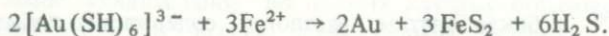
Критериями для установления форм переноса служат: 1) химический состав минералов данной парагенетической ассоциации; 2) характер и интенсивность изменения вмещающих пород; 3) состав газовой-жидких включений в кристаллах минералов данного парагенезиса; 4) физико-химические свойства соединения, в форме которого предполагается перенос данного элемента, соответствующие реальности его нахождения в физико-химических условиях рудоотлагающей среды.

*Химический состав минералов данной парагенетической ассоциации* часто может определить состав тех соединений, в форме которых происходит привнос данных элементов. Так, если в парагенезисе с вольфрамитом и бериллом ассоциируют топаз, флюорит и фторсодержащие слюды при значительной грейзенизации вмещающих пород, то очень много оснований предполагать перенос вольфрама либо в виде летучих фторокисей состава  $\text{WO}_2\text{F}_2$  или  $\text{WOF}_4$ , либо, по О.В. Брызгалину, фторокисивольфраматов типа  $\text{Na}_2\text{WO}_2\text{F}_4$  (что, видимо, более вероятно). Бериллий же, как это принимается большинством исследователей, переносится в виде фторидного комплексного аниона состава  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ , который, отдавая свой фтор флюориту, топазу и т.д., с алюмосиликатной составляющей образует берилл. Избыток фтора, взаимодействуя со щелочами полевых шпатов, частично удаляется в составе фтористых щелочей, частично же связывается слюдами грейзенов, происшедшими из полевых шпатов.

Присутствие золота в сульфидных рудах, в частности в ассоциации с пиритом, видимо, образовавшимся за счет железа вмещающих пород и воздействовавшей на него сульфидной серы, заставляет искать объяснение в переносе золота в виде тиоауратов состава  $\text{AuS}_2^-$  или  $\text{AuS}_3^{3-}$  (на основании физико-химических расчетов, выполненных И.Л. Ходаковским; для этих соединений им принимается гидросульфидная форма  $\text{Au}(\text{SH})_4^-$  и  $\text{Au}(\text{SH})_6^{3-}$ , что в насыщенной сероводородом среде вполне вероятно и не отрицает сульфидной формы переноса золота). Тогда реакция отложения золота с образованием пирита выразится уравнением



или с учетом сказанного выше



Выделяющийся сероводород совместно с присутствующим в растворе взаимодействует с окислами железа вмещающих пород и образует сульфиды железа и воду. Реальность переноса золота в сульфидной форме определяется тем, что при переходе свободного иона (в данном случае

$Au^{3+} \rightleftharpoons Au$  с очень высоким окислительно-восстановительным потенциалом, равным 1,50 В [1]) потенциал понижается до реального для природных процессов значения +1,00 В для реакции образования хлор-ауратного комплекса  $Au + 4HCl \rightleftharpoons AuCl_4^- + 3e$ . Между степенью закомплексованности  $\Phi$  и величиной изменения окислительно-восстановительного потенциала, по К.Б. Яцимирскому и В.П. Васильеву [2], существует зависимость

$$E = RT/nF \ln C_M/[M] \quad \text{или} \quad \ln \Phi = nF/RT E,$$

где  $E$  — окислительно-восстановительный потенциал;  $n$  — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции;  $F$  — постоянная Фарадея;  $C_M$  — концентрация иона металла-комплексобразователя в растворе;  $[M]$  — равновесная концентрация свободных ионов металла;  $\Phi$  — закомплексованность =  $C_M/[M]$ . Между константой нестойкости комплекса и величиной окислительно-восстановительного потенциала центрального атома существует указанная зависимость, которая для комплексных соединений золота выражается следующими цифрами:

Комплексное соединение золота	$[AuCl_4]^-$	$[AuBr_4]^-$	$[Au(CNS)_4]^-$
Константа нестойкости комплекса	$5 \cdot 10^{-22}$	$10^{-32}$	$10^{-42}$
Окислительно-восстановительный потенциал золота $Au^0 \rightleftharpoons Au^{3+}$ в данном соединении	1,00	0,86	0,66

Из приведенных комплексных соединений в природных условиях можно допустить существование лишь  $[AuCl_4]^-$ , другие же соединения наглядно показывают, как с изменением константы нестойкости изменяется окислительно-восстановительный потенциал. Следовательно, при достаточно низкой величине константы нестойкости (т.е. при высоком отрицательном показателе степени)  $[AuS_2]^-$ , или  $[AuS_3]^{3-}$ , или  $[Au(SH)_4]^-$  и  $[Au(SH)_6]^{3-}$  могут обладать слишком низким окислительно-восстановительным потенциалом, чтобы они были реальными в щелочно-сульфидных гидротермальных растворах. Это можно предполагать на основании халькофильной (иначе тиофильной) природы золота.

*Характер и интенсивность изменения вмещающих пород* могут свидетельствовать о том, имели ли рудоносные растворы щелочной характер (альбитизация, серицитизация, карбонатизация) или кислый (алунитизация, пиррофиллитизация, каолинизация и т.д.), были ли растворы окислительными (гематитизация, алунитизация) или восстановительными (мушкетовитизация гематита, пиритизация и т.д.). Особенно сильное воздействие на вмещающие породы  $CO_2$  вызывает карбонатизацию,  $H_2O$  — гидролиз и мусковитизацию ортоклаза. HF или KF вызывают флюоритизацию, при больших количествах — образование фторсодержащих слюд, а при еще более сильном воздействии в более кислых средах и при высоких температурах образуется топаз. Под действием  $HBF_3(OH)^*$  происхо-

\* Соединение  $HBF_3OH$  в качестве формы переноса бора как наиболее устойчивое в данных условиях доказано экспериментально Г.Е. Курильчиковой [6].

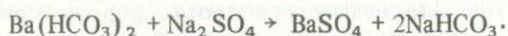
дит турмалинизация гранитоидных пород и сланцев, образование людовигита и флюоборита в магнезиально-железистых породах.  $\text{HVO}_2$  в богатых кальцием породах обуславливает даптолитизацию, в средах, богатых кремнекислотой, — образование данбурита, а в более глиноземистых и алюмосиликатных породах — аксинита.

Немаловажное значение имеют два противоположно направленных процесса: 1) альбитизация микроклина; 2) микроклинизация плагиоклаза. А так как в геохимической обстановке с преобладанием калия или натрия геохимические процессы протекают иногда совсем по-разному [3], то и для оценки возможных форм переноса и для выяснения состава участвовавших в переносе веществ эти типы изменения горных пород имеют существенное значение. Помимо проявления воздействия отдельных компонентов, характер изменения вмещающих пород позволяет по составу минералов судить, происходил ли данный процесс при высоких температурах (образование топаза, турмалина и т.д.) или при низких (каолинизация, лимонитизация, отчасти цеолитизация), при высоких или низких давлениях. Однако если геологических термометров известно очень много [4], то геологических барометров существует несравненно меньше, и вопросам измерения давлений в геологических процессах стали уделять много внимания только в последнее время [5].

Большое значение имеет не только химический и минеральный состав измененной породы, но и степень ее изменения и ширина околорудных ореолов. Чем выше была температура воздействующего раствора, тем интенсивнее изменения вмещающих пород. Однако ширина ореола не дает основания судить о температуре процесса, так как играют роль время воздействия гидротермального раствора, степень трещиноватости и пористости вмещающих пород и их агрессивность по отношению к данным растворам. Чем больше состав раствора отличается от состава породы, тем интенсивнее процессы изменения. Так, слабощелочные, богатые кремнекислотой растворы в гранитоидных породах вызывают небольшое окремнение, частичную серицитизацию и частичную хлоритизацию биотита. Те же растворы, воздействуя на нефелиновые сиениты, вызовут интенсивную альбитизацию и цеолитизацию. Щелочные растворы, сравнительно мало влияющие на нефелиновые сиениты, вызывают интенсивные процессы щелочного метасоматоза при воздействии на глинистые и железистые сланцы. Углекислые растворы в зависимости от содержания в них катионов щелочно-земельных элементов, кроме частичного растворения и "мраморизации", почти не влияют на известняки, но вызывают процессы лиственитизации основных пород или серпентинизацию перидотитов.

Приведенные примеры показывают, как в зависимости от состава породы и от состава раствора изменяется интенсивность этих процессов. Преобладание тех или иных анионов в рудоносном растворе в значительной степени определяет возможное содержание рудных компонентов и сопутствующих катионов. Так, например, в слабоминерализованных сульфатных растворах содержание бария исчезающе мало, оно определяется произведением растворимости (точнее, произведением активностей) этого соединения, выражаемым цифрой  $0,87 \cdot 10^{-10}$  (при  $18^\circ\text{C}$ ), что отвечает  $1,37 \cdot 10^{-3} \text{ г Ba}^{2+}$  в литре дистиллированной воды, в сульфатных же раство-

рах эта цифра обратно пропорциональна концентрации  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона, так как ионное произведение  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  при данной температуре — величина постоянная. Известно, что в присутствии значительных количеств  $\text{NaCl}$  растворимость  $\text{BaSO}_4$  заметно возрастает. В бессульфатных бикарбонатных растворах концентрация иона бария может быть выше, и, видимо, наиболее высоких значений она достигает в хлор-кальциевых водах, связанных с нефтяными месторождениями, где ион  $\text{SO}_4^{2-}$  углеводородами и непредельными нафтеновыми кислотами практически полностью восстановлен до  $\text{SH}^-$ -иона. Поэтому, несмотря на то что перенос бария осуществляется в виде элементарного катиона  $\text{Ba}^{2+}$ , весьма не безразлично для условий отложения бариевых минералов, с какими анионами ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  или  $\text{Cl}^-$ ) барий переносится, что часто изображается уравнениями реакций, протекающих между "химическими молекулами" соединений



Характер изменений вмещающих пород может дать материалы для суждения о составе когда-то существовавших рудоносных растворов.

*Состав газовой-жидких включений в минералах.* Изучение состава газовой-жидких включений в минералах связано с большими трудностями из-за ничтожных количеств вещества и сложности методов выделения его в незагрязненном состоянии. Тем не менее число таких анализов быстро возрастает и их результаты удается сопоставлять с наблюдаемыми кристаллами солей (например,  $\text{NaCl}$ ), заключенными в полостях с газовой-жидкими включениями (в частности, в горных хрусталях).

Т.М. Суцевской и И.Л. Ходаковским и др. отмечено, что преобладание во включениях  $\text{NaCl}$  имеет место только в концентрированных высокотемпературных растворах типа тех, которые образовали хрусталоносные жилы. В растворах же, образовавших полиметаллические, золоторудные, сульфидно-касситеритовые и прочие месторождения, концентрация солей была значительно ниже и в их химическом составе на первом месте стоят  $\text{HCO}_3^-$ - и  $\text{Ca}^{2+}$ -ионы. Почти во всех случаях натрия в несколько раз больше, чем калия, а кальция во много раз больше, чем магния. Кальций иногда преобладает над натрием (даже в хлоридных растворах), но бывает и наоборот. Из второстепенных компонентов следует упомянуть такие анионы, как  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Газовая составляющая, судя по имеющимся материалам, представлена в основном углекислотой. Эти данные отчетливо характеризуют тот фон, на котором осуществляется перенос рудных элементов.

Говоря о газовой-жидких включениях, которые в известной степени могут служить непосредственными указателями химического состава рудоносных растворов, стараются использовать химический состав вод горячих источников. В качестве примера часто приводится [7] горячий источник Стимбот Спринг в Неваде (США), отлагающий на гальке ручья реальный, киноварь и даже немного золота, в составе вод которого преобладающая роль принадлежит  $\text{NaCl}$  (1415 ч. н. млн. частей воды), затем — силикату натрия  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (446,3 ч. н. млн. частей воды),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (313,68),  $\text{NaHCO}_3$  (290,2),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (111,5),  $\text{KCl}$  (97,35). Воды источника содержат также  $\text{Na}_3\text{AsS}_3$  (8,66 ч. н. млн. частей воды),  $\text{NaSH}$  (3,58),  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$

(1,00) и следы HgS. Тиосульфатные ионы  $S_2O_3^{2-}$ , образующие прочные искусственные комплексные соединения с Ag, Au, Cu, в этом анализе отсутствуют.

Обычно стараются воспользоваться и составом вулканических эксгалляций, среди которых заслуживают внимания минералы, образованные из газовой фазы и легко растворимые в воде: гиератит  $K_2SiF_6$ , ферручит  $NaBF_4$ , авогадрит (K, Cs)  $BF_4$ , эритросидерит  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ , молизит  $FeCl_3$ , котунит  $PbCl_2$ , митчерлихит  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ , сассолин  $B(OH)_3$  и многие другие. (Любопытно, что если эритросидерит  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$  в виде призматических ромбических кристалликов удается легко получить синтетически из насыщенных растворов при обычной температуре, то аналогичного соединения  $FeCl_3$  с  $NaCl$  в этих условиях не образуется.)

*Физико-химические свойства соединений, в форме которых происходит перенос химических элементов.* Для выяснения вопроса о формах переноса химических элементов в эндогенных процессах рудообразования необходимо учитывать физико-химические свойства этих соединений в соответствующих реальных условиях геохимических процессов. Эта обстановка характеризуется, как правило, отсутствием свободного кислорода и наличием соединений двух- и трехвалентного железа. А это сразу налагает ряд ограничений: в эндогенных геохимических процессах отсутствуют соединения, восстанавливаемые двухвалентным железом, т.е. содержащие  $Co^{3+}$ ,  $Pb^{4+}$ ,  $Mn^{4+}$  и более высоких степеней окисления,  $Cr^{6+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Bi^{5+}$  и окисляемые трехвалентным железом  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $U^{3+}$ . Последние три катиона окисляются также водой с выделением из нее водорода. В зависимости от температуры, pH среды и степени закомплексованности в природе встречаются  $V^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Mo^{4+}$  (?), обычно в кислых растворах окисляемые окисным железом.

Таким образом, одно из ограничений зависит от отсутствия (как правило) свободного кислорода и присутствия соединений закисного железа. Следующее ограничение — пределы pH среды, лимитируемые также составом той среды, в которой образуются флюиды, и составом тех пород, с которыми они реагируют по пути своего следования. С одной стороны, это процессы нейтрализации, с другой — процессы некоторого ошелачивания, обусловленного частичным гидролизом силикатов, образованных слабой кислотой и щелочами. Однако очень щелочными эндогенные растворы не могут быть потому, что они нейтрализуются метасиликатами и глиноземсодержащими силикатами.

Галоид-водородные кислоты (HCl, HF), наблюдаемые при вулканических извержениях, видимо, в качестве продуктов высокотемпературного гидролиза также способны нейтрализоваться основаниями силикатов с образованием  $CaF_2$ ,  $NaCl$  и т.д.

Сульфидно-окисные отношения, сильно варьирующие в различных минеральных парагенезисах, определяются резким преобладанием в земной коре кислорода над серой. "Связанного" кислорода полностью хватает для всех литофильных элементов и для части железа; на связывание в сульфиды всех халькофильных элементов расходуется около 1/3 всей сульфидной серы, а 2/3 ее, судя по имеющемуся цифровому материалу, связываются в пирите, пирротине и других сульфидах железа. Таким обра-

зом, на основании существующих количественных соотношений между кислородом и серой нам делается понятным отсутствие сульфидов у типичных литофильных элементов (кроме растворенных сульфидов щелочей в гидротермальных растворах) и обменные окисно-сульфидные реакции типа



При выяснении возможных форм переноса одним из очень существенных ограничений является многокомпонентность природных физико-химических систем, из-за которой в этих системах могут существовать только такие соединения, которые не разлагаются всеми остальными присутствующими соединениями и являются устойчивыми при данных температуре, давлении, pH и Eh среды. Формы переноса химических элементов зависят от того агрегатного состояния, в котором осуществляется перенос. Если в газообразном состоянии происходит перенос вещества в виде молекул (и атомов для инертных газов, паров ртути и т.д.), и в виде растворенных в газах аэрозолей (дымы возогнанных соединений), то в растворе он может осуществляться в виде элементарных и комплексных ионов, не диссоциировавших на ионы молекул, коллоидных частиц и растворенных во флюиде газообразных веществ (углекислота, сероводород и т.д.). Реакции в твердом состоянии хотя и имеют в природе широкое распространение (в частности, в процессах динамометаморфизма), но очень трудно провести границу, где протекают процессы собственно в твердом состоянии, а когда в этих реакциях участвуют "пленочные воды", "горные растворы" и т.д.

Необходимо подчеркнуть, что у каждого элемента в зависимости от условий может быть несколько различных форм переноса. В одних случаях преобладает какая-либо одна форма, в других элемент может присутствовать одновременно в нескольких формах (например, сера в растворе одновременно может быть в виде  $SO_4^{2-}$ ,  $SH^-$  и  $H_2S$  и даже  $MS_3^{n-}$ -анионов). Если элемент может образовывать разные степени окисления, это значительно расширяет его миграционную способность, потому что химические свойства ионов разных степеней окисления ( $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ,  $V^{4+}$  и  $V^{5+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{6+}$  и т.д.) сильно различаются между собой.

Значительно расширяет миграционную способность химических элементов их способность к образованию комплексных соединений. Способность к образованию комплексных соединений наиболее характерна для многовалентных катионов ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  и др.) и для катионов халькофильных элементов ( $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$  и др.), т.е. именно тех элементов, у которых ионная связь заметно уступает место ковалентной и которые в условиях нейтральной или слабощелочной среды, гидролизуясь, легко выпадают в осадок.

Образуя легко растворимые даже в слабощелочных средах комплексные соединения (например,  $[Sc(CO_3)_3]^{3-}$ ,  $[Ti(C_2O_4)_n]^{m-}$ ,  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ , железо-гуматные, медно-фосфатно-карбонатные и др.), эти элементы тем самым значительно расширяют свою миграционную способность. Нельзя, однако, забывать и обратного явления, когда именно комплексные соединения являются труднорастворимыми. Так, если калий, как правило, об-

разулет легкорастворимые соли, то с алюмосиликатными или с урано-ванадатными анионами соединения калия труднорастворимы, и в частности алюмосиликаты практически нерастворимы.

*Некоторые примеры.* Знание форм переноса химических элементов позволяет в зависимости от состава пород и существующих факторов предсказать оптимальные условия для формирования рудных скоплений минералов данного элемента. Формы переноса химических элементов отражают их "предысторию" и позволяют полнее и глубже понять парагенезис элементов и образуемых ими минералов.

В зависимости от форм переноса и состава минералов, которые образуются из данных растворов, удается объяснить зональность, проявляемую во многих рудных месторождениях. Так, для вольфрама близповерхностный тип минерализации представлен мелкими изометрическими кристалликами ферберита  $\text{FeWO}_4$  в ассоциации с антимонитом и киноварью. Возможной формой переноса вольфрама для данного типа К.И. Чичинадзе [8] принимал кремневольфрамовую кислоту  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ , что было им достаточно убедительно обосновано\*. Глубже и ближе к рудоносному очагу этот тип сменяется шеелитовым, который, вероятнее всего, образуется в результате переноса вольфрама в виде вольфрамита натрия  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . При этой форме переноса вольфрама трудно ожидать его отложения в щелочно-алюмосиликатных породах типа щелочных гранитов; однако в случае гранодиоритов, как показал О.В. Брызгалин [9], повышенное содержание кальция является осадителем вольфраматного аниона с образованием шеелита  $\text{CaWO}_4$  и одновременным связыванием натрия в альбите.

Еще глубже, где щелочно-вольфраматные растворы сменяются фтороксидвольфраматными (или, что также не исключается,  $\text{WO}_2\text{F}_2$  или  $\text{WOF}_4$ ), способными взаимодействовать с темноцветными минералами, вызывая процессы грейзенизации, начинается господство вольфрамитов гюбнеритового типа (марганцовистых) — выше и железистых, ферберитового типа — ниже (в некоторых месторождениях Забайкалья марганцовистые вольфрамиты располагаются глубже железистых).

Ближайшими соседями вольфрама в Периодической системе являются элементы "близнецы" — тантал и ниобий. Меньшая (на единицу) валентность этих элементов обуславливает у них более низкий, чем у вольфрама, ионный потенциал, который определяет менее кислотные и более основные свойства этих элементов, выражаемые константами диссоциации их гидроокисей. Эти величины были точно измерены [10] и выражаются следующими цифрами:

$$K_{\text{осн Ta}} = \frac{[\text{Ta}(\text{OH})_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{Ta}(\text{OH})_5]} = 1,0 \cdot 10^{-13};$$

$$K_{\text{осн Nb}} = \frac{[\text{Nb}(\text{OH})_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{Nb}(\text{OH})_5]} = 2,5 \cdot 10^{-15};$$

\* Ранее писавшаяся формула  $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$  предполагает у кремния координационное число шесть, которое осуществляется только в стишовите, образующемся при очень высоких давлениях.

$$K_{\text{кисл Ta}} = \frac{[\text{TaO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{Ta}(\text{OH})_5]} = 2,5 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{\text{кисл Nb}} = \frac{[\text{NbO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{Nb}(\text{OH})_5]} = 4,0 \cdot 10^{-8}.$$

Отсюда следует, что тантал обладает более основными, а ниобий — более кислотными свойствами.

Если фтороксисоли вольфрама выражаются наиболее вероятным составом  $\text{K}_2\text{WO}_3\text{F}_2$ , то для тантала и ниобия наряду с их возможным переносом в виде легкорастворимых  $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$  (более легко гидролизующихся, чем  $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ ) и соответствующих натриевых солей (в том числе  $\text{Na}_{14}\text{Nb}_{12}\text{O}_{37}$ ) может происходить перенос в виде  $\text{K}_2\text{NbF}_7$  (более легко-растворимой), при гидролизе дающей  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$  (растворимостью 8 ч. в 100 ч. 1%-ного водного раствора HF), или более труднорастворимой (1 ч. на 200 ч. водного раствора HF) соли состава  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ . Более легкая гидролизуемость танталовой соли объясняется величинами констант кислотно-основных равновесий, приведенных выше. Соответственно ниобий обладает более высокой миграционной способностью, чем тантал\*. Косвенным указателем на присутствие в этом процессе титана и редких земель могут служить их комплексные соединения с  $\text{F}^-$ -анионами, входящие в состав высокотемпературных титано-ниоботанталатов (самарскит, приорит, эксенит, ампангабит и др.). Накопление ниобия и тантала в карбонатитах (пирохлор и др.) указывает на возможность переноса ниобия и тантала в щелочно-карбонатных средах. Перенос ниобия и тантала в виде их натриевых солей подтверждается процессами альбитизации, связанными с образованием колумбитов. Зональность в расположении ниобо-танталатов снизу вверх, от более высокотемпературных к низкотемпературным, выражается сменой черно-бурых титано-ниобатов с пониженным содержанием тантала с редкими землями и радиоактивными элементами — ниобо-танталатами железа и марганца, колумбитом и, наконец, кубическими оранжево-желтыми танталами кальция и урана (микрولит, гачеттолит, самирезит и др.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
2. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
3. Щербина В.В. Различия геохимических процессов, протекающих с участием калия и натрия. — Геохимия, 1963, № 3.
4. Ингерсон В.А. Методы и проблемы геологической термометрии. — В кн.: Проблемы рудных месторождений. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
5. Калюжный В.А. Методы и результаты геобарометрии по газовой-жидким включениям. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965.

\* К этому выводу для зоны гипергенеза пришел Д.Н. Пачаджанов.

6. *Курильщикова Г.Е.* Изучение изменения состава тетрафторотрибората калия и гексафторотрибората натрия в водных растворах в зависимости от величины рН. — Ж. неорг. химии, 1961, № 10.
7. *Эммонс В.* Введение в учение о рудных месторождениях. М.; Л.: Госиздат, 1925.
8. *Чичинадзе К.И.* Металлогения Горной Рачи и Сванетии. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
9. *Брызгалин О.В.* О химической природе вольфрамоносных растворов в скарново-рудном процессе. — Геохимия, 1960, № 6.
10. *Бабко А.К., Лукашина В.В., Набивец Б.И.* Растворимость и кислотно-основные свойства гидратов окисей тантала и ниобия. — Ж. неорг. химии, 1963, № 8.
11. *Шербина В.В.* Способы выяснения форм переноса химических элементов в геохимических процессах. — Геохимия, 1962, № 11.

### НАХОЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ В ВИДЕ ХЛОРИДОВ И ФТОРИДОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ\*

Рассмотрение преимущественного нахождения элементов в природе в виде фтористых или хлористых соединений приводит к выводу, что существует стройная закономерность, связанная с положением химических элементов в Периодической системе. Особенно ярко это проявляется для химических элементов, которые встречаются в природе также и в виде комплексных соединений [1], с изучения состава которых и началось выявление данной закономерности.

Элементами-комплексобразователями, как известно, являются элементы:

- а) преимущественно высокой валентности (Zr, Ta, Sn и др.);
- б) имеющие небольшие размеры ионов (Be, B, Al, отчасти даже Li);
- в) элементы, дающие ионы с 18-электронной оболочкой (Ag, Cd, Bi), или элементы с достраивающимися электронными оболочками (Co, Ni, Fe и др.), тогда как низковалентные ионы большего размера и, особенно имеющие ионы с 8-электронной оболочкой, обычно встречаются в природе в виде элементарных катионов (Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ra) (рис. 1).

И хотя фтор является гораздо более активным аддендом, чем хлор, число элементов преимущественной устойчивости хлоридных комплексов и вообще хлоридов достаточно велико.

Критерием для установления областей преимущественной устойчивости фтористых или хлористых соединений служили: 1) химический состав (фториды или хлориды?) минералов и их число; 2) наличие того или иного элемента в виде изоморфной примеси в природных фтористых или хлористых минералах; 3) данные геохимии о возможных формах переноса в геохимических процессах тех химических элементов, для которых не известно в природе фтористых или хлористых соединений [2]; 4) использование физико-химических констант, позволяющих судить о различной устойчивости фторидных и хлоридных комплексов [3] и других соединений.

\* Геохимия, 1963, № 8, с. 721–724.

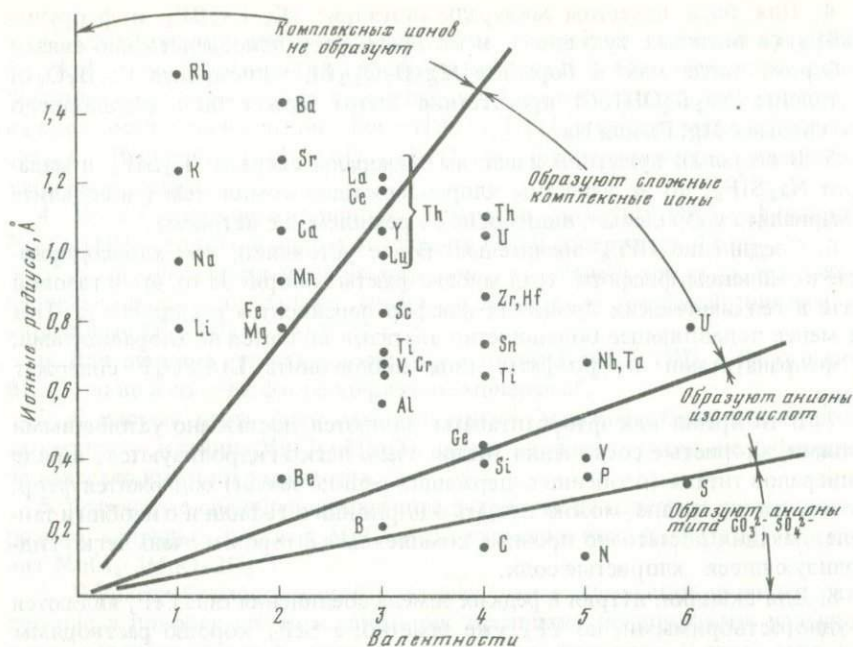


Рис. 1. Положение элементов, образующих сложные комплексы на диаграмме ионных потенциалов

Интересная работа А.К. Бабко [4] дает представление об убывающей устойчивости фтористых комплексов. Однако в природных условиях в присутствии многих других компонентов равновесия смещаются. Так, например, вместо очень устойчивого, согласно А.К. Бабко, фторидного комплекса  $Fe^{3+}$  в природных условиях образуются минералы, содержащие только железохлоридные комплексы.

Следует оговориться, что ряд "фторофильных" элементов (алюминий, бор, цирконий) образует хлорсодержащие минералы и обратно — "хлорофильные" элементы (свинец) иногда могут содержать фтор (например, минерал матлокит  $PbFCl$ ). Рассмотрим состав минералов или их парагенетические ассоциации, которые легли в основу выяснения данной закономерности.

1. Кристаллохимическое изучение структуры минерала криолитионита  $Na_3Al_2[LiF_4]_3$  позволило в ней установить наличие комплексного аниона  $[LiF_4]^{3-}$ .

2. Изучение парагенетических ассоциаций бериллиевых минералов с флюоритом  $CaF_2$ , топазом  $Al_2SiO_4F_2$  и фторсодержащими слюдами дает основание предполагать, что бериллий был привнесен в виде соединений типа  $Na_2BeF_4$ .

3. Для алюминия очень характерны фторсодержащие комплексы, такие, как минерал криолит  $Na_3AlF_6$ , для которого известны промышленные месторождения, тогда как с хлором алюминий образует два очень редких минерала (хлоралюминит  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  и гадваладерит  $Al(OH)_2Cl \cdot 4H_2O$ ).

4. Для бора известны минералы авогадрит  $(K, Cs)BF_4$  и ферручит  $NaBF_4$  (в возгонах вулканов), в которых фтор непосредственно связан с бором, тогда как в борците  $Mg_3B_7O_{13}Cl$ , хильгардите  $Ca_2B_5O_9Cl$  и тиленте  $Na_2B(OH)_4Cl$  присутствие хлора может быть обусловлено его связью с Mg, Ca или Na.

5. В возгонах вулканов известны минералы гиератит  $K_2SiF_6$  и маладрит  $Na_2SiF_6$ , но не известны хлорсодержащие комплексы (в содалите и мариалите хлор связан, видимо, не с кремнием, а с натрием).

6. Соединение  $HPF_6$  значительно более устойчиво, чем хлорсодержащие комплексы фосфора, хотя многие факты говорят за то, что в газовой фазе в геохимических процессах фосфор переносится в виде  $POCl_3$ . Тем не менее подавляющее большинство апатитов является не хлорапатитами, а фторапатитами и фосфаты типа амблигонита  $LiAlPO_4F$  содержат фтор.

7. В то время как фторотитанаты являются достаточно устойчивыми солями, хлористые соединения титана очень легко гидролизуются; в ряде минералов титана (особенно содержащих редкие земли) содержится фтор. То же, что и о титане, можно сказать о цирконии и гафнии и о ниобии и тантале, дающих достаточно прочные комплексы с фтором и очень легко гидролизующиеся хлористые соли.

8. Для скандия, иттрия и редких земель соединения типа  $CeF_3$  являются труднорастворимыми, но  $YF_3$  уже заметно, а  $ScF_3$  хорошо растворимы в растворах фтористых щелочей с образованием комплексных соединений типа  $K_3[ScF_6]$ .

9. Парагенезис вольфрамит  $FeWO_4$  и касситерита  $SnO_2$  с топазом  $Al_2SiO_4F_2$  и фторсодержащими слюдами заставляет принять поступление олова и вольфрама в виде  $Na_2[Sn(F, OH)_6]$ , по данным В.Л. Барсукова [5], и  $WOF_4$ , которые, реагируя с алюмосиликатными минералами вмещающих пород, отдают им свой фтор, а сами образуют касситерит и вольфрамит (последний от темных слюд заимствует железо).

10. Хотя галлий и германий и не образуют в природе галогенидов, но особенно повышенное содержание галлия, по данным О.В. Вершковской [6], в сфалеритах из флюоритовых жил и наличие германия в топазах, по данным Гольдшмидта [7], также заставляют эти элементы отнести к "фторофильным", как мышьяк и сурьму. Жильным минералом месторождений антимонита  $Sb_2S_3$  и реальгара  $As_2S_2$  очень часто служит флюорит. Обоснованием для преимущественного нахождения элементов "центральной" части Периодической системы в виде хлоридов и хлоридных комплексов служат следующие факторы:

1. Для железа среди минералов возгонов вулканов известны дугласит  $K_2FeCl_4$ , риннеит  $K_3Na[FeCl_6]$ ; известен минерал эритросидерит  $K_2FeCl_5 \cdot H_2O$ ; привнос железа с образованием в скарнах железорудных залежей прекрасно объясняется привносом железа в виде  $NaFeCl_4$  или  $Na_3FeCl_6$  [8]. Ни одного фторсодержащего минерала железа аналогичного состава неизвестно.

2. Для меди не известны фторсодержащие минералы, но хорошо известны атакимит  $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ , нантокит  $CuCl$  и двойная соль (или комплексное соединение) — минерал митчерлихит  $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$ .

3. Главным минералом серебра зоны окисления является кераргирит  $\text{AgCl}$ ; транспортировка серебра растворами в зоне окисления с накоплением его в некоторых осадочных породах происходит, по-видимому, в виде комплексного соединения  $\text{Na}[\text{AgCl}_2]$  [1], известен минерал болеит состава  $\text{Pb}_9\text{Cu}_8[\text{AgCl}_7]_3(\text{OH})_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , но фторсодержащие минералы меди не известны.

4. Из 19 свинцово-хлоридных минералов (котунит  $\text{PbCl}_2$ , фидлерит  $\text{Pb}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$  только в одном матлоките  $\text{PbClF}$  содержится фтор.

5. Хотя для таллия не известны самостоятельные хлориды, но повышенные содержания таллия известны в виде изоморфной примеси в карналлите  $(\text{K}, \text{Ti})\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

6. Для висмута известны минералы добрэит  $\text{BiO}(\text{Cl}, \text{OH})$  и бисмоклит  $\text{BiOCl}$ , но не известны фторсодержащие минералы\*.

7. С хлором ртуть (как одновалентная — каломель  $\text{HgCl}$ , так и двухвалентная — клейнит  $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO}$ ) образует 5 минералов, но с фтором не известно ни одного минерала.

8. Фтористые соединения марганца в природе не известны, но известны редкие хлориды: скаккит  $\text{MnCl}_2$ , хлорманганокалит  $\text{K}_4[\text{MnCl}_6]$  и кемнит  $\text{MnCl}_2 \cdot 3\text{MnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

9. Большая близость индия к железу, чем к алюминию, и чистое разделение в природе индия и алюминия заставляют предположить возможность переноса индия в виде хлоридов, а не фторидов. В этом отношении индий, видимо, ближе к цинку и кадмию, образующих непрочные хлоридные комплексы, чем к галлию и алюминию, среди которых прочнее со фтором.

10. Перенос поверхностными растворами золота в зоне окисления за счет образования  $\text{HAuCl}_4$  (или  $\text{AuCl}_3$ ), увеличение прочности золотогалогенных комплексов [1] с увеличением порядкового номера галогена говорят в пользу "хлорофильности" золота.

11. Для молибдена целый ряд факторов говорит в пользу возможности его транспортировки в виде  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , или  $\text{MoOCl}_3$ , или  $\text{MoCl}_5$ , и гораздо меньше — в пользу фтористых соединений, чем молибден существенно отличается от часто встречающихся с ним олова и вольфрама, и что лежит в основе разделения этих металлов в природных процессах.

12. Для рения комплексные соединения с хлором являются устойчивее фтористых, что лишний раз подчеркивает геохимическую близость рения и молибдена.

13. Значительно менее отчетлива граница "фторофильности" между ванадием и хромом, и она в значительной мере условна, потому что фосфор и ниобий фторофильны, в то время как хром геохимически ближе к железу, чем к титану.

Приведенные данные позволяют в Периодической системе элементов, как это указано на рис. 2, провести границу между элементами с преобладающей устойчивостью фтористых и хлористых соединений, считая, что природные минералы из многих возможных комбинаций представлены

\* В самое последнее время открыт новый минерал заварицкит  $\text{BiOF}$ .

Область преимущественной устойчивости фторидных комплексов

Область преимущественной устойчивости хлоридных комплексов

Более устойчивые фторидные комплексы

Li	Be	B															
		Al	Si	P													
		Sc	Ti	V	Cr	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As			
		Y	Zr	Nb	Mo	(Te)	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Jn	Sn	Sb			
		TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

Рис. 2. Преобладающая устойчивость фторидных и хлоридных комплексов в геохимических процессах

в данных условиях наиболее устойчивым сочетанием химических элементов.

Диагональная вытянутость хлоридного поля в какой-то степени перекликается с "диагональными рядами" Периодической системы почти равновеликих ионов: Li, Mg, Sc, Zr или Na, Ca, Y, Th — и, возможно, обусловлена общими для обоих явлений строением и размерами ионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина В.В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза. — Геохимия, 1956, № 5.
2. Щербина В.В. Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. — В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 72.
3. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G. Stability constants, Part II. Inorganic ligands. London, 1958.
4. Бабко А. А. Металл-индикаторный метод определения прочности комплексов. — Ж. неорг. химии, 1959, 4, № 5.
5. Барсуков В.Л. О формах переноса олова в гидротермальных растворах. — Докл. АН СССР, 1953, 93, с. 1065.
6. Вершковская О.В., Салтыкова В.С. Галлий в породах, вмещающих флюоритово-сульфидное оруденение. — Геохимия, 1961, № 5.
7. Гольдшмидт В.М., Петерс К. К геохимии германия. В кн.: Сборник статей по геохимии редких элементов. М.; Л.: ОНТИ, 1938, с. 151.
8. Калинин Д.В. Химические процессы образования Таятского железорудного месторождения (Восточный Саян). — Геохимия, 1961, № 7.

#### ПАРАГЕНЕЗИС РАЗОБЩЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ\*

В начале 50-х годов по инициативе А.В. Виноградова было проведено широкое обсуждение проблемы парагенезиса химических элементов. О парагенезисе минералов первую фундаментальную работу в 1849 г. опубликовал А. Брейтгаупт [1], но о парагенезисе химических элементов впервые в 1909 г. сказал В.И. Вернадский в своем классическом выступ-

\* Геохимия, 1976, № 8, с. 1224—1229.

лении на съезде естествоиспытателей и врачей [2], понимая под этим сонахождение химических элементов в виде изоморфных примесей в кристаллических решетках минералов.

А.Е. Ферсман [3] под парагенезисом химических элементов понимает их ассоциацию в общей физико-химической системе. В частности, на страницах книги "Пегматиты" он приводит список парагенетических элементов, слагающих пегматиты. В дальнейшем он пытался связать совместное нахождение химических элементов с энергетическими характеристиками их ионов. На Периодической таблице, развернутой в 18 рядов, он очерчивал поля химических элементов кислых магм, основных магм, сульфидных руд и т.д.

Десятью годами позже, в 1950 г., А.Н. Заварицкий во "Введении в петрохимию изверженных пород" [4] приводит ту же Периодическую таблицу в развернутом виде, выделяя на ней элементы горных пород, редкие элементы, элементы рудных месторождений и т.д., сопоставляя свое более детальное изображение с таковыми А.Е. Ферсмана, В.М. Гольдшмидта, Г. Берга. За истекшую четверть столетия по этой проблеме появилось много новых данных, в частности по парагенезису химических элементов, разобщенных по своему положению в Периодической системе элементов, разобщенных по своим кристаллическим свойствам, по строению атома и т.д., но тем не менее совместно встречающихся в природе.

Если никого не удивляет парагенезис химических элементов гомологических рядов: S, Se и Te; Ca, Sr, Ba; K, Rb, Cs и т.д., или изоморфных элементов, сходных по размерам своих ионов: 1)  $Al^{3+} - Fe^{3+} - Cr^{3+}$ , 2)  $Zn^{2+} - Mn^{2+}$ , 3)  $Ca^{2+} - Y^{3+}$ , 4)  $Ti^{4+} - Nb^{5+} - W^{6+}$ , 5)  $K^+ - Rb^{2+}$ , или совместное нахождение платиноидов, связанных общностью строения их атомов, свойств и близостью атомных размеров, то в отношении таких сочетаний, как рений — медь, уран — селен — ванадий, бор (и, в частности,  $B^{10}$ ) — никель, никель — углерод (в виде алмаза), рубидий — сера, бериллий — олово — вольфрам, таллий — марганец и ряд других, прямых данных о характере их геохимической общности мы часто не имеем.

Эти сложные с геохимической точки зрения случаи, не всегда еще имеющие точное физико-химическое объяснение, нам и предстоит рассмотреть в настоящей статье. Некоторые из них имеют свое объяснение, для других оно может быть дано только предположительно и, наконец, имеются парагенетические ассоциации химических элементов, еще не получившие истолкования. Тем не менее, кроме положения в Периодической системе, изоморфизма и химического сродства катионов к анионам, где именно различия свойств играют первенствующее значение (серебро + сера, кальций + фтор, платина + мышьяк и др.), существует еще огромное число физико-химических факторов, приводящих к образованию парагенетических ассоциаций разобщенных химических элементов. Назовем некоторые из этих факторов: 1) близость рН осаждения гидроксидов; 2) общие величины окислительно-восстановительного потенциала, при которых образуются труднорастворимые соединения данных элементов; 3) общность лигандов, с которыми данные элементы образуют комплексные анионы, обладающие близкими величинами констант нестойкости; 4) селективность сорбируемости рассматриваемых

компонентов данным поглотителем; 5) близость подвижностей химических элементов в рассматриваемом геохимическом процессе минералообразования; при этом мы хорошо понимаем неточность понятия "подвижности элементов" в геохимическом процессе. Рассматриваемые факторы или сочетания их и приводят к образованию парагенезисов разобщенных элементов.

После того как исследования И. и В. Ноддаков [5] по геохимической распространенности рения показали, что он концентрируется в молибденидах вследствие изоморфизма  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Re}^{4+}$  и идентичности структур  $\text{MoS}_2$  и  $\text{ReS}_2$ , обнаружение рения в халькозино-борнитовых рудах носило характер научной сенсации. Чем объяснить концентрирование такого рассеянного элемента, каким является Re, с образованием его самостоятельного минерала джекказганита ( $\text{ReS}_2$ ) в парагенезисе с сульфидами меди? Объяснением могут быть (с поправкой на разность концентраций в растворе меди и рения) величины окислительно-восстановительных потенциалов в сульфидном растворе, при которых происходило образование этих сульфидов. Второе возможное объяснение — это соосаждение сульфида рения на сульфиде меди с последующим диагенетическим перетолжением и обособлением сульфидов рения и меди. Примечательно отсутствие молибдена как ведущего для рения элемента.

Известно, что в поисках урановых руд осадочного происхождения в юго-западных штатах США поиски урана иногда производились не по урану (радиометрически, химически или минералогически по ярко-желтым налетам карнотита), а по селену. Но какое отношение к урану имеет совершенно химически не сходный с ним селен? Дело в том, что разлагающееся органическое вещество в карбонатно-песчаной породе обладает таким окислительно-восстановительным потенциалом, при котором легкорастворимые соли  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{VO}_2^{2+}$  и  $\text{SeO}_3^{2-}$ -ионов переходят в очень труднорастворимые  $\text{UO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и элементарный селен. Высокая чувствительность химических реакций на селен и его более легкая восстановимость из растворов селенитов, чем восстановление  $\text{U}^{6+}$  до  $\text{U}^{4+}$ , позволяют рассматривать селен как некоторый "ореольный" элемент, оконтуривающий "серые" урановые руды, содержащие  $\text{UO}_2$ , монтрозит  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и органическое вещество.

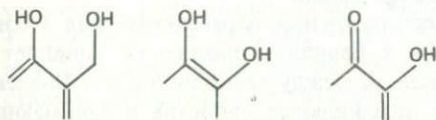
Во многих черных марганцевых рудах (пирролюзит-вад) в повышенных количествах встречается таллий. Эти концентрации изучали Н.Т. Воскресенская и Т.Д. Усевич [6]. Совместное нахождение таллия и марганца, удаленных друг от друга в Периодической системе элементов и обладающих различным строением внешних электронных оболочек атомов и резко различными размерами ионов, не может не удивлять. Их сонахождение может объясняться тем, что  $\text{MnO}_2$  может образовываться в природе только в нейтральной или, вернее, в слабощелочной среде (окисление  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MnO}_2$  в кислой среде происходит при 1,35 В, тогда как разложение воды с выделением кислорода начинается при +1,23 В). В щелочной же среде вода разлагается при +0,41 В, а переход  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  в  $\text{MnO}_2$  и  $\text{TlOH}$  в  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  происходит при +0,05 В. Общность потенциала дает основания предполагать присутствие таллия в пирролюзитах в виде  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (в природе известен минерал авиценит  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ). Но существует и другое

объяснение присутствия Tl в пиролюзите.  $MnO_2$  с  $CaO, ZnO, CoO$  образует химические соединения типа  $ZnO \cdot nMnO_2$ . В осадочном процессе Ag концентрируется преимущественно в пиролюзите (хемосорбция с возможным образованием соединения типа  $Ag_2O \cdot MnO_2$ ). А так как  $Tl^+$  и  $Ag^+$  имеют много общего, то не исключена возможность хемосорбции двуокисью марганца  $Tl^+$  или образования манганита таллия  $Tl_2O$  и  $MnO_2$ .

Своеобразный парагенезис разобщенных элементов в углях объясняется не только восстановительными реакциями ( $Ge^{4+}$  до  $Ge^{2+}$ , соединения которого менее растворимы,  $VO_3^-$  и  $VO^{2+}$  до нерастворимого  $V_2O_3$ ,  $ReO_4^-$  — до осадка  $ReO_2$  и т.д.). Он объясняется не только сорбционными процессами, причем угли, особенно лигниты, обладают большой сорбционной емкостью и в зависимости от природы угля селективность этой сорбции различна, но и от природы тех функциональных групп органических соединений, которые слагают собой вещество угля. Так, повышенные содержания титана в некоторых углях, достигающие первых процентов, объясняются присутствием в угле функциональной группы

$\begin{array}{c} HO \quad OH \\ | \quad | \\ -C=C- \end{array}$ , которая может входить в структуру как алифатических,

так и ароматических соединений, слагающих вещество угля [7]. Соответственно для  $V^{4+}$  (в виде которого легче всего осуществляется миграция ванадия в зоне гипергенеза) функциональными группами являются



и другие.

Борная кислота способна реагировать с группировкой атомов

$\begin{array}{c} OH \quad OH \\ | \quad || \quad | \\ =C - C - C = \end{array}$  или с той же группировкой атомов, но с иным располо-

жением связей  $\begin{array}{c} OH \quad OH \\ | \quad | \quad | \\ -C = C - C = \end{array}$ . Некоторые угли содержат повышенные

количества бора. Так, еще В.М. Гольдшмидтом [8] в золах силезского (при зольности 3,2%) и ньукэстльского угля (зольность 1,4%) было обнаружено по 1%  $B_2O_3$ . Повышенные содержания бора наблюдаются в золе зейских углей (Восточная Сибирь).

Таким образом, весьма разобщенные элементы могут концентрироваться в углях в различных количествах в зависимости от их природы и, в частности, от строения тех функциональных групп, которыми обладает вещество угля. Но если предыдущие примеры имеют свое объяснение, то парагенезисы некоторых элементов, например никеля и углерода (в виде алмаза), описанные Ж. Жедвабом [9], еще пока не находят такого объяснения. В своей работе Ж. Жедваб указывает на никель как на геохимический индикатор, содержание которого возрастает по мере приближения к алмазной залежи. Другой интересный парагенезис никеля с

бором, обогащенным легким изотопом бора  $B^{10}$ , изучен Ю.П. Шергиной и С.С. Шкорбатовым [10]. Ими в качестве стандарта  $B^{11}$ ;  $B^{10}$  была принята реактивная бура, в которой это соотношение равно  $4,147 \pm 0,005$ . Для мончегорского плутона ими получены цифры: для безрудных интрузий —  $4,058 \pm 0,015$ , для никеленосных —  $3,965 \pm 0,018$ . Для интрузий Печенги, не несущих оруденения, получено  $B^{11} : B^{10} = 4,213 \pm 0,008$ , с бедным никелевым оруденением — около 4,150 и для богатого никелевого оруденения —  $4,091 \pm 0,013$ . Авторы объясняют обогащение никеленосных ультрабазитов изотопом  $B^{10}$  большей его подвижностью, которая проявляется в его накоплении одновременно с развитием рудного процесса и накоплением рудных элементов.

Видимо, также повышенной подвижностью химических элементов, связанной с процессом рудоотложения, может объясняться интересный факт, замеченный Л.Н. Овчинниковым [11]. В длинной полосе хлорит-серпичитовых и кварцево-серпичитовых пород Урала, заключающих в себе колчеданные месторождения, по мере приближения к колчеданному месторождению в составе серицита увеличивается содержание рубидия, изоморфно замещающего собой калий в этом минерале. Что общего между сульфидной серой, связанной с железом и медью, и щелочным металлом рубидием? Интенсификация геохимического процесса, связанная с привнесом рудных компонентов, более глубокая дифференциация, связанная с накоплением редких элементов, сказались и на накоплении рубидия, заместившего собой калий.

В обычном типе грейзеновых месторождений парагенетическая ассоциация касситерита с вольфрамитом и бериллом никого не удивляет — она обычна, геологи к ней привыкли. А между тем олово с его 18-электронной оболочкой, проявляющее литофильные свойства и занимающее место в IV группе Периодической системы, отчетливо литофильный вольфрам из IV группы и представитель II группы системы с очень небольшим размером иона (бериллий) являют собой яркий пример парагенезиса разобщенных элементов. Что же их связывает и почему их минералы образуют такую устойчивую парагенетическую ассоциацию? Ответ следует искать в способности этих элементов образовывать прочные комплексные анионы с фтором:  $SnF_6^{2-}$ ,  $BeF_4^{2-}$  и  $WO_3F_2^{2-}$ , причем у первых двух часть  $F^-$ -ионов может замещаться на  $(OH)^-$ -ионы. Величины их констант нестойкостей

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Be^{2+}][F^-]^4}{(BeF_4^{2-})} \quad \text{или} \quad K_{\text{нест}} = \frac{[Sn^{4+}][F^-]^6}{(SnF_6^{2-})}$$

и условия их гидролиза с образованием окисных соединений таковы, что в ходе рудообразования их минералы образуются при одних и тех же условиях и примерно в одно и то же время.

То же самое можно сказать и о такой устойчивой ассоциации эпitherмальных рудных минералов, как антимонит и киноварь. Хотя слагающие их элементы типично халькофильные, но положение этих элементов в Периодической системе и их химические свойства резко различны. В образовании характерной парагенетической ассоциации их объединяет способность их сульфидов растворяться в растворах суль-

фидов щелочей с образованием легкорастворимых комплексных соединений  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$  и  $\text{NaSbS}_2$ , условия разложения которых с выпадением простых сульфидов  $\text{HgS}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  очень близки и практически одинаковы (антимонит выделяется несколько ранее киновари).

Каково же было недоумение геологов, когда в этой же ассоциации, в месторождениях Верхней Сванетии в Грузии и в месторождении Боулдер Каунти в Колорадо, США, был обнаружен железистый вольфрамит — ферберит. Столь обычный парагенезис вольфрама К.И. Чичинадзе [12] объяснил формой переноса вольфрама не в виде обычных фтороксикомплексов, а в форме комплексных кремневольфрамовых соединений, анион которых  $[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]^{4-}$  разлагается примерно в тех же условиях, что и  $\text{Na}_2\text{HgS}_2$  и  $\text{NaSbS}_2$ , с освобождением  $\text{WO}_3$ , образующей с  $\text{Fe}^{2+}$  вмещающих пород ферберит, а кремневая кислота образует халцедон — жильный минерал этих низкотемпературных месторождений.

Таким образом, физико-химическая общность условий протекания реакций растворимых форм с переходом их в нерастворимые осадки является важным фактором образования парагенезисов разобщенных элементов. И, наконец, последнее — парагенезис урана и железа — элементов, удаленных друг от друга в Периодической системе, обладающих различными кристаллохимическими параметрами и химическими свойствами.

В зависимости от условий кислотности или щелочности среды возможны две противоположные реакции: в кислой среде — растворение уранинита под воздействием кислых сульфатных растворов:  $\text{UO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{UO}_2\text{SO}_4 + 2\text{FeSO}_4$ , тогда как в щелочной среде реакция протекает в противоположном направлении: сидерит под воздействием соединений шестивалентного урана переходит в лимонит, восстанавливая уран в четырехвалентное соединение — ”урановую чернь”, покрывающую лимонит. Это — пример рассмотренных выше окислительно-восстановительных реакций.

Другой случай парагенезиса урана и железа — урансодержащие лимониты без видимой урановой минерализации. Дело в том, что золь гидроксида железа может нести как отрицательный заряд коллоида, характерный для  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , для  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ , так и положительный заряд, обусловленный присутствием на поверхности коллоидных мицелл гидроксида железа сорбированных катионов  $\text{Fe}^{3+}$ , заряды которых и обуславливают положительный заряд коллоидной гидроокиси железа. Известно, что противоположно заряженные коллоидные частицы взаимно притягиваются, и в данном случае происходит соосаждение  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  на коллоидной гидроокиси железа без образования видимых урановых минералов, несмотря на то что подобные лимониты обладают заметно повышенной радиоактивностью. Качественным признаком таких лимонитов служит их темная окраска за счет той двуокиси марганца, которая, как и гидроокись урана, несет отрицательный коллоидный заряд, но присутствует в значительно больших количествах и которая также осаждается положительно заряженной гидроокисью железа.

Нами не были рассмотрены парагенезисы разобщенных элементов, и в частности, элементов-гидролизатов, сонахождение которых опреде-

ляется величинами рН их осаждения. Это обусловлено тем, что приводимые табличные величины, которыми обычно пользуются исследователи, отнесены к стандартной концентрации и сильно изменяются с изменением концентрации того или иного элемента в растворе, от величины ионной силы раствора, присутствия комплексообразователей (неизбежно присутствующих в реальных природных растворах), а для парагенезиса разобщенных элементов в осадочных образованиях явления перераспределения катионов и анионов с образованием наиболее труднорастворимых соединений, явления сорбции, биогеохимического концентрирования и т.д. приобретают гораздо большее значение.

Практическое значение вышесказанного — отыскание всех возможных элементов-спутников в рассматриваемой парагенетической ассоциации, что очень важно как для разработки геохимических методов поисков месторождений, так и для комплексного использования минерального сырья. Необходимо учитывать большой набор самых различных факторов, приводящих к парагенезису разобщенных элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Breithaupt A.* Paragenesis der Mineralien. Freiberg, 1849.
2. *Вернадский В.И.* Парагенезис химических элементов в земной коре. — В кн.: Дневник XII съезда русских естествоиспытателей и врачей 1909—1910. М., 1910.
3. *Ферсман А.Е.* Пегматиты. Л.: Изд-во АН СССР, 1940. Т. III.
4. *Заварицкий А.Н.* Введение в петрохимию изверженных пород. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1950.
5. *Ноддак Ида, Ноддак В.* Частота химических элементов. — В кн.: Основные идеи геохимии. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1935, вып. 2.
6. *Воскресенская Н.Т., Усевич Т.Д.* К вопросу о нахождении таллия в марганцевых минералах. — Геохимия, 1957, № 7.
7. *Кульберг Л.М.* Органические реактивы в аналитической химии. М.: Госхимиздат, 1950.
8. *Гольдшмидт В.М., Петерс К.* Геохимии бора. — В кн.: Сборник статей по геохимии редких элементов. М.; Л.: ОНТИ, 1938.
9. *Jedwab J.* Prospection géochimique de kimberlite diamantifère au Congo belge (Séparatum). Bruxelles, 1959.
10. *Шергина Ю.П., Шкорбатов С.С.* Изотопный состав бора в никеленосных и безникелевых массивах ультраосновных и основных пород Кольского полуострова. — Геохимия, 1970, № 2.
11. *Овчинников Л.Н.* Элементы примеси как индикаторы процессов рудообразования и использование закономерностей их распределения при поисках и разведке рудных месторождений. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964.
12. *Чичинадзе К.И.* Металлогения Горной Рачи и Сванетии. М.: Изд-во АН СССР, 1945.

#### ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭНДОГЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИЮ БЕРИЛЛИЯ И ЛИТИЯ\*

В постмагматических образованиях гранитной магмы бериллий и литий встречаются в виде самостоятельных минералов, тогда как в щелочных сиенитах и гипербазитах они находятся в рассеянном состоянии. Это

\* Совместно с Л.И. Игнатовой, И.Г. Кармановой, М.В. Федоровой и К.А. Твердохлебовой. Минерал. сырье, 1963, вып. 7, с. 18—29.

свидетельствует о том, что одни компоненты способствуют накоплению и обособлению соединений бериллия и лития, а другие, наоборот, их рассеянию.

Накопление бериллия и лития в образованиях пневматолито-гидротермальной стадии приводит к выводу, что летучие компоненты, в частности такие, как вода, углекислота и фтористо-водородная кислота, играют очень большую роль в этом процессе. Не менее важно участие в нем и нелетучих компонентов.

### Летучие компоненты

В о д а, являющаяся главным растворителем бериллиевых и литиевых соединений во флюидной фазе, способствует их концентрации в жильных образованиях, повышает миграционную способность этих элементов и содействует переносу в газовой фазе BeO в количестве 120 г на 1 млн. частей водяного пара при 500° (по Мори). Являясь энергичным реагентом, вода на известном этапе остывания вызывает гидролиз фтористых соединений бериллия и лития, переводя их в окисные соединения и освобождая при этом соответствующее количество плавиковой кислоты.

Вода является одним из важнейших минерализаторов, понижающих вязкость силикатных расплавов, способствующих кристаллизационной дифференциации и росту кристаллов, в частности, берилла и литиевых минералов.

Различные величины энергии гидратации для разных ионов способствуют разделению изоморфных примесей и обособлению самостоятельных соединений бериллия и лития. Особенно большое значение это имеет для лития, энергия гидратации его иона заметно отличается от энергии гидратации ионов других щелочных металлов (табл. 1).

Этим объясняются многие особенности геохимии лития в водных растворах, в том числе и в эндогенных перегретых, и его обособление от калия и натрия. Гидролитическая роль воды проявляется и в превращении калиевого полевого шпата в мусковит и кварц по реакции



Примесь бериллия в мусковите присутствует намного больше, чем в калиевом полевоом шпате. Неравномерность распределения между калиевым полевым шпатом и мусковитом еще более контрастно проявляется у лития, содержание которого в мусковите значительно выше, чем в микроклине или ортоклазе.

У г л е к и с л о т а является одним из главных летучих компонентов магмы и постмагматических образований, способствующих удержанию в растворе многих соединений. Это отчасти обусловлено тем, что углекислота входит в качестве адденда при образовании многих комплексных анионов. В частности, для бериллия известны соединения  $\text{BeO} \cdot 3\text{K}_2\text{Be}(\text{CO}_3)_2$  и комплексные соединения с бикарбонатным анионом предположительного состава  $\text{Na}_2\text{Be}(\text{HCO}_3)_4$ .

Углекислота способствует понижению вязкости насыщенных растворов солей и поэтому является одним из важных агентов-минерализато-

Т а б л и ц а 1

Энергия гидратации (по К.П. Мищенко)

Элемент	Теплота гидратации ( $H$ )	Теплота гидратации на 1 моль воды	Координационные числа
Li	121	30,2	4
Na	98	16,3	6
K	80	10,0	8

ров. Не менее существенным, чем образование карбонатных комплексных соединений, является понижение щелочности среды за счет связывания щелочей и части кальция в значительно менее щелочные карбонаты. Для лития этот процесс имеет очень большое значение, так как в зависимости от соотношения концентрации может образовываться или сравнительно малорастворимый карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (при  $0^\circ\text{C}$  растворяется 1,54 части соли в 100 частях воды, а при  $100^\circ\text{C}$  — только 0,73 части, т.е. количество лития убывает с повышением температуры), или существующий только в растворах значительно более растворимый бикарбонат лития  $\text{LiHCO}_3$ . Снижение щелочности с образованием карбонатов благоприятно для обособления бериллиевых соединений, так как в щелочных породах у бериллия появляется тенденция к рассеиванию.

Фтористый водород (HF) и другие галоидоводородные кислоты вызывают в силикатных породах крупные преобразования (грейзенизацию и т.д.) и мобилизацию многих химических элементов, в том числе бериллия и лития. В охлаждающемся силикатном расплаве роль фтористых соединений сводится к повышению миграционной способности химических элементов, образованию комплексных соединений типа  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BeF}_4^{2-}$  и др., понижению температуры застывания расплавов и увеличению агрессивности постмагматических растворов. Роль фтористых соединений как минерализаторов рассмотрена в статье Н.В. Белова [1]. Фтористые соединения образуют с бериллием прочный комплексный анион  $\text{BeF}_4^{2-}$ , константа нестойкости ( $K$ ) которого, по К.Е. Клейнер [2], равна

$$K = \frac{[\text{Be}^{2+}][\text{F}^-]^4}{[\text{BeF}_4^{2-}]} = 4,16 \cdot 10^{-17}.$$

Фтор способствует обособлению бериллия, выносу его из ранее образовавшихся минералов и в виде этого аниона является главной формой переноса бериллия в пневматолито-гидротермальную стадию. Здесь в результате дальнейших химических превращений происходит выпадение минералов бериллия — берилла, фенакита, эвклаза, хризоберилла и др. с одновременным образованием флюорита, флогопита или топаза.

Фтористый литий, сравнительно малорастворимый в водных растворах (в 100 частях воды растворяется соответственно 0,12 части при  $0^\circ\text{C}$ , 0,133 — при  $25^\circ$  и 0,135 — при  $35^\circ$ ), более растворим в растворах HF.

Во всех литиевых месторождениях обычно присутствуют фтористые соединения (топаз, фторсодержащие слюды, флюорит), да и сами литиевые слюды, например тайниолит  $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ , являются фторсодержащими и особенно такие минералы, как амблигонит  $\text{LiAlPO}_4\text{F}$  или тем более криолитонит  $\text{Na}_2\text{Al}_2[\text{LiF}_4]_3$ . Подсчетами, произведенными разными исследователями, показано, что между литием и фтором существует отчетливая корреляционная зависимость. Это свидетельствует об огромной роли фтора в геохимии лития.

### Нелетучие кислотные компоненты

**Кремнекислота ( $\text{SiO}_2$ ).** Наиболее распространенный парагенезис берилла с кварцем и связь берилла с кислыми породами общеизвестны. Об обособлении бериллиевых минералов в богатой кварцем среде свидетельствует тот факт, что в кварце содержание бериллия заметно ниже, чем в полевых шпатах, биотите и ряде других минералов, т.е. кварц не является растворителем для бериллия, и в его присутствии соединения бериллия хорошо обособляются. Однако богатая кремнеземом среда, бесспорно, благоприятна для накопления бериллия, хотя чисто кварцевые жилы не являются оптимальными в отношении бериллиносности. Кремнекислота и окись (гидроокись) бериллия переносятся с парами воды, а также в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{BeO}_2$  в щелочных растворах. Для бериллия и кремния характерна кристаллическая близость и способность к образованию комплексных соединений с фтором, гидролизующихся при образовании минералов кремния и бериллия. Эти свойства роднят оба элемента и объясняют их тесные парагенетические ассоциации.

**Фосфор** в виде пятивалентных окисных соединений ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) с  $\text{BeO}$  и другими компонентами образует восемь минералов: моразит  $\text{Be}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ , бериллонит  $\text{NaBePO}_4$ , харлбутит  $\text{CaBe}_2(\text{PO}_4)_2$ , гердерит  $\text{CaBePO}_4(\text{OH}, \text{F})$ , вайриненит  $\text{MnBe}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ , фейхиит  $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{Fe}_2^{3+}\text{Be}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , росчерит  $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{BePO}_4(\text{OH}) \cdot 2/3 \text{H}_2\text{O}$  и кольбекит  $(\text{Ca}, \text{Al}, \text{Be})[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , причем из них только харлбутит является относительно ранним и высокотемпературным, встречающимся в тесном парагенезисе с мусковитом, альбитом и трифилином, и отчасти гердерит в блоковом массивном кварце, образующий с харлбутитом симплектитовые прорастания, а остальные минералы (отчасти и гердерит) являются значительно более низкотемпературными, завершающими процесс эндогенного минералообразования.

Многие из фосфатных минералов бериллия замещают друг друга и более ранние силикаты бериллия. Так, наблюдается замещение берилла гердеритом, а гердерита — моразитом или берилл непосредственно замещается моразитом. Харлбутит замещается бериллонитом, который в свою очередь замещается гердеритом, а гердерит — вайриненитом. Трифилин замещается росчеритом или фейхиитом.

Сравнительно большое число фосфатов бериллия и замещение ими берилла, однако, не являются свидетельством преимущественного нахождения бериллия в фосфатной форме. Фосфаты бериллия образуются,

видимо, только в тех случаях, когда не создается условий для образования силикатов или алюмосиликатов. Так, обычно апатиты не содержат бериллия даже в виде малых примесей.

По устному сообщению З.В. Васильевой (ИГЕМ АН СССР), из 68 спектральных определений бериллия в апатитах бериллий в количестве тысячных долей процента обнаружен только в апатите из Ловозерских Тундр и в количестве десятитысячных долей — в апатите из кварцево-вольфрамитовой жилы одного из среднеазиатских месторождений. Таким образом, апатит не является "растворителем" бериллия и способствует самостоятельному обособлению минералов бериллия. Очень часты парагенезисы берилла с апатитом, трифилином, амблигонитом и другими минералами. В отличие от бериллия  $P_2O_5$  является одним из важнейших осадителей лития в стадию образования альбитовых пегматитов, и независимо от соотношения с  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  образуются такие важные в геохимии лития минералы, как трифилин  $Li(Fe, Mn)PO_4$  или литиофилин  $Li(Mn, Fe)PO_4$  и сиклерит (близкий к нему по составу), амблигонит  $LiAlPO_4(F, OH)$ , монтебразит и фремонит. Наконец, известны таворит  $LiFe^{3+}PO_4(OH)$  и литиофосфат  $Li_3PO_4$ .

О к и с л ы ( $Nb_2O_5, Ta_2O_5, WO_3$ ) и другие негазообразные кислотные компоненты в виде колумбита и других тантало-ниобатов являются частными спутниками берилла и литиевых минералов в альбитовых пегматитах, а вольфрамит в кварцевых жилах находится в парагенезисе с бериллом. В ассоциации с вольфрамитом встречаются циннвальдит и некоторые другие литиевые слюды. В то же время ни литий, ни бериллий не образуют соединений с этими компонентами. Ниобий, тантал, вольфрам очень легко образуют соединения с фтором, что в значительной степени повышает миграционную способность и превращает их в этой форме в агенты-минерализаторы. Отношение к фтору роднит эти элементы с бериллием и литием. Таким образом, присутствие кислотных компонентов, как газообразных, так и менее летучих, видимо, способствует обособлению бериллия и лития и образованию их самостоятельных минералов. Это подтверждается парагенезисом и химическим составом минералов из некоторых месторождений.

Щ е л о ч и ( $Na_2O$  и  $K_2O$ ) оказывают различное воздействие на концентрацию бериллия и лития вследствие большого различия в ионных радиусах  $r_iNa^+ = 0,98 \text{ \AA}$ ,  $r_iK^+ = 1,33 \text{ \AA}$  (по В.М. Гольдшмидту) и особенно сильно в величинах поляризующих сил, которые равны для  $Li^+ - 0,0075$ ,  $Na^+ - 0,21$ ,  $K^+ - 0,35$ ; величины "силы поля" (по А. Дитцелю, 1942), равны для  $Li - 0,23$ ,  $Na - 0,19$  и  $K - 0,13$ . Соответственно электроотрицательности равны:  $Li - 1,0$ ,  $Na - 0,9$ ,  $K - 0,8$ .

В своеобразной борьбе за анион, как это следует из приведенных цифровых данных, литий уступает место натрию и калию, накапливаясь в более поздние стадии и сочетаясь с  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и фосфатным анионом с образованием  $Li(Mn, Fe)PO_4$  на более поздних стадиях остывания пегматитов. Несмотря на то что калий и натрий являются щелочными элементами, их геохимическое поведение различно.

Используя имеющиеся наблюдения, можно отметить, что процессы альбитизации являются благоприятным фактором для накопления берил-

Т а б л и ц а 2

Месторождения	Li	Rb	Cs	Li:Rb:Cs
Берилло-кварцевые жилы	160	18	150	9:1:8
Вольфрамито-кварцевые жилы с бериллом	130	21	90	6:1:4
Берилло-флюорито-мусковитовые метасоматические породы	220	9	90	24:1:10
Среднее для всех месторождений	170	16	110	10:1:7

ла. При микроклинизации подобного накопления не происходит, в калийной среде для накопления берилла характерны зоны мусковитизации.

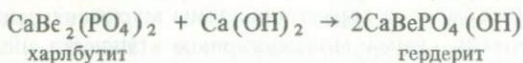
В агпаитовых системах, где сумма молекулярных количеств щелочей больше, чем молекулярное количество глинозема, берилл становится неустойчивым: вместо него при значительных количествах бериллия образуются эйдидимит  $\text{NaBeSiO}_2\text{O}_7(\text{OH})$  (или эпидидимит), чкаловит, лейкофанит и др., а при меньших — бериллий рассеивается в кристаллических решетках нефелина и других щелочных минералах агпаитовых пород.

В щелочных и, в частности, в агпаитовых породах литий в значительных количествах рассеивается, но при этом необходимо подчеркнуть, что изоморфизм натрий-литий является ограниченным и направленным. Как отмечает А.И. Гинзбург [3], в альбите лития почти не содержится, а в сподумене могут содержаться целые проценты натрия, изоморфно замещающего литий. Из литиевых минералов щелочных пород могут быть названы тайниолит  $\text{KLiMg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$ , а также, видимо, и литиевая щелочная роговая обманка — гольмквистит. В 1929 г. Г. Кальбом и Л. Кохом обнаружены щелочи в некоторых типах берилла с образованием таблитчатых кристаллов, в дальнейшем это явление было изучено М.Д. Дорфманом [4], и А.И. Гинзбургом [3]. Ими выяснено, что бериллы пегматитовых жил, особенно стадии альбитизации, значительно богаче щелочными, чем пневматолито-гидротермальных и особенно гипотермальных месторождений. Необходимо подчеркнуть, что если натрий, литий и цезий присутствуют в бериллах в ощутимых количествах (до 3%, особенно в позднепегматитовых бериллах), то калий и рубидий почти отсутствуют. Для беррилов пневматолито-гидротермальных месторождений, по данным И.Г. Павлова и Д.В. Рундквиста [5], наблюдаются такие соотношения редких щелочей (в граммах на тонну), полученные на основе десятков анализов (табл. 2).

О к с ь к а л ь ц и я. Повышенное содержание  $\text{CaO}$  в магматических горных породах не благоприятствует повышенным содержаниям бериллия и лития, которые накапливаются в поздних кислых щелочно-алюмосиликатных образованиях, а не в габброидно-диоритовых породах. Однако в ряде случаев кальций является благоприятным реагентом для выделения бериллиевых минералов (без фтора с образованием флю-

орита) от фторо-бериллатных комплексных анионов, как это отчетливо наблюдалось на многих месторождениях. В зависимости от постепенного повышения кальция химический состав образующихся бериллиевых минералов изменяется в такой последовательности: гельвин  $3\text{MnBeSiO}_4 \cdot \text{MnS}$  (для его образования требуется повышенное pH, обусловленное щелочностью CaO), бавенит  $\text{Ca}_4\text{Ve}_2\text{Al}_2[\text{Si}_9\text{O}_{26}(\text{OH})_2]$ , тримерит  $\text{Ve}_3\text{Mn}_2\text{CaSi}_3\text{O}_{12}$ , сянуалит и аминовит. Этот ряд требует тщательного исследования и уточнения подобно тому, как это было в свое время сделано В.М. Гольшмидтом [6] для ряда Ca—Al—Si минералов контактной зоны. Необходимо отметить специфическую концентрацию бериллия (главным образом гельвин), наблюдаемую в некоторых известковых скарнах.

В фосфатных бериллиевых минералах гердерит требует большего содержания CaO, чем харлбутит, как это следует из реакции



Из известных 39 минералов бериллия 12 содержат Ca. По отношению к литию кальций ведет себя совершенно иначе, способствуя выносу лития из обогащенных кальцием сред. Если не считать небольших примесей кальция в эфесите, битиите и эльбаите, ни один из литиевых минералов в химической формуле кальция не содержит.

### Основные окислы

О к и с л ы (MnO, FeO, MgO) являются специфическими "осадителями" бериллиевых минералов в условиях нейтрализующейся кислой среды при повышенных значениях pH. Марганец в сочетании с бериллием образует группу MnVe, возможно, в какой-то степени кристаллохимически имитирующей группу CaAl в силикатах. Марганец входит в формулу пяти бериллиевых минералов (гельвин, вайриненит, тримерит, фейейт и роччерит). В первых двух или трех из них марганец играет роль не изоморфной примеси, а самостоятельного компонента. Приведенные данные свидетельствуют о явно положительной роли марганца при концентрации бериллия.

Закись железа является осадителем бериллия только в определенных типах пегматитов, где бериллий выделяется не в виде берилла, а в виде гадолинита  $\text{FeVe}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  и в постагматических образованиях в виде даналита  $3\text{FeVeSiO}_4 \cdot \text{FeS}$  изоморфно с гельвином. В основном же железо к концентрации бериллия относится более индифферентно, чем марганец. Известны бериллиевые месторождения в железорудных скарнах, однако генезис бериллиевых минералов связан не с воздействием окислов железа, а происходит параллельно с их образованием. В отношении лития марганец и железо играют очень важную роль концентраторов лития в присутствии фосфатных ионов с образованием минералов трифилина  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$ , литиофилина  $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$  и сиклерита  $\text{Li}(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{PO}_4$ .

В биотите, флогопите и других минералах, кроме тайниолита  $\text{KLiMg}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2\text{F}_2$ , литий является важнейшим изоморфным замести-

телем магния по закону "диагональных рядов" Периодической системы. В то же время концентрация бериллия в биотите, хлоритах, тальке значительно ниже, чем в горных породах, содержащих эти минералы, т.е. магний не благоприятствует концентрации бериллия.

Несколько особняком стоит единственный по-настоящему магний-бериллиевый минерал таффеит  $\text{Al}_4\text{MgBeO}_8$ , который можно рассматривать как продукт соединения хризоберилла с магниезиальной шпинелью. Совершенно иначе ведет себя магний по отношению к бериллию в более сложных физико-химических системах, в которых участвуют гидросиликаты магния (серпентин, тальк). Разлагая фторо-бериллатные комплексы и связывая фтор в виде флогопита, они являются важнейшими осадителями и концентраторами бериллия, выделяющегося в виде берилла или фенакита, как это удалось наблюдать на многих месторождениях Урала.

### Элементы III группы Периодической системы

**Б о р** ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), подобно фтору, углекислоте, воде, является одним из важных агентов-минерализаторов, особенно если учесть, что бор в пегматите и в магматических расплавах, вероятнее всего, в присутствии фтора встречается в виде  $[\text{BF}_4]^-$ -ионов (или, точнее,  $[\text{B}(\text{OH})\text{F}_3]^-$ -ионов), т.е. в системах с недостатком фтора может происходить борьба с бериллием за фтор по реакции



Эта реакция для процессов образования бериллиевых минералов имеет большое значение. Термодинамически это равновесие в водных растворах может быть охарактеризовано константами участвующих соединений (табл. 3). Способствуя понижению вязкости расплавов, борные, в частности борофтористые, соединения повышают миграционную способность бериллия. Бор в парагенезисе с бериллиевыми минералами чаще всего встречается в виде турмалина. Только в тех случаях, когда имеется избыток  $\text{B}_2\text{O}_3$  (как и избыток  $\text{P}_2\text{O}_5$  в случае моразита), начинается образование боратов бериллия: родицита  $\text{Li}_4\text{NaKA}l_4\text{Be}_3\text{B}_{10}\text{O}_{27}$  и гамбергита  $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ . Литий с бором и фтором образует в природе очень устойчивую парагенетическую ассоциацию. Соединение  $\text{LiBF}_4$  обладает хорошей растворимостью, и, видимо, в этой форме происходит привнос лития в процессах литиево-фторо-борного метасоматоза. Розовый литиевый турмалин является минералом не только лития и бора, но содержит также заметные количества фтора (рубеллит и эльбаит). Кроме того, литий и бор встречаются в следующих минералах: родиците (состав приведен выше) и манандоните  $\text{H}_2\text{Li}_4\text{Al}_{14}\text{B}_4\text{Si}_6\text{O}_{53}$ .

**Г л и н о з е м** входит в формулу 12 из 39 минералов бериллия, в частности, таких, как хризоберилл, таффеит, берилл, эвклаз, родицит, кольбекит и ряд других. Образование главного минерала — берилла — происходит в среде с избыточным глиноземом после полного связывания с алюминием всех щелочей и кальция, т.е. в отчетливо плюмозитовых ассоциациях. Алюминий по схеме гетеровалентного изоморфизма

Таблица 3

Термодинамическая величина	Единица измерения	$\text{VO}_2$	$\text{VF}_4^-$	$\text{VeO}_2^{2-}$
Теплота, $\Delta^{\circ}H$	Ккал	-183,5	-365	-187,8
Свободная энергия, $\Delta F$	Ккал	-169,6	-343	-155,3
Энтропия, $^{\circ}S$	Кал/град	(20*)	40	-27

\* В скобках дается вычисленная величина.

в том случае, когда обладает координационным числом 4, способен частично замещаться бериллием, способствуя рассеянию последнего. Это в ряде случаев представляется более вероятным, чем замещение бериллием кремния, учитывая в последнем случае большую разницу в валентностях [3, 4]. В частности, рассеивание бериллия в щелочных сиенитах и повышенные содержания его в нефелине позволяют предполагать изоморфизм:  $\text{NaAlSiO}_4 - \text{CaBeSiO}_4$ .

В концентрации лития все его минералы, кроме тайниолита и фосфатов (из них алюминийсодержащим является амблигонит  $\text{LiAlPO}_4\text{F}$ ), содержат в своей формуле алюминий; сюда включены такие минералы, как сподумен, лепидолит и другие литиевые слюды, рубеллит, петалит, эйкритит, гольмквистит, манандонит, из боратов — родицит, а из фторидов — криолитонит  $\text{Na}_3\text{Al}_2[\text{LiF}_4]_3$ . Месторождения литиевых минералов обычно приурочены к плюмазитовым ассоциациям.

О к с ь с к а н д и я имеет с геохимией бериллия отчетливую связь. Во многих бериллах скандий заметно концентрируется (до 50 раз выше кларка), достигая 0,03%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . В гадолините  $\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$  содержание окиси скандия достигает 1%, и, наконец, один из очень редких скандиевых минералов — бацит с 10%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  представляет собой железисто-натриевый берилл. В пегматитах Ивеланда (Норвегия) тортвейтит  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ассоциирует с гадолинитом, бериллом и хризобериллом. Скандий обнаружен в некоторых лепидолитах, но более тесной связи его с литием не проявляется.

Р е д к и е з е м л и. В парагенезисе с бериллиевыми и литиевыми минералами часто присутствуют редкоземельные титано-тантало-ниобаты, в норвежских микроклин-биотит-магнетит-роговообманковых пегматитах с редкоземельными и радиоактивными минералами вместо берилла образуется гадолинит  $\text{FeBe}_2\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ , вторым иттриево-бериллиевым минералом является бериллиевый тенгерит  $(\text{Y, Ce})\text{Be}(\text{CO}_3)(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### Некоторые общие закономерности

Для бериллия и лития наблюдается общая тенденция накапливаться в остаточных расплавах гранитоидной магмы. Интенсивность этого накопления зависит: 1) от их содержания в родоначальной магме; 2) от содержания в магме летучих и их соотношения с другими компонентами. При прочих равных условиях чем меньше осталось бериллия и лития в

Т а б л и ц а 4

Размеры ионных радиусов по В.М. Гольдшмидту

Элемент	Ионный радиус, Å	Элемент	Ионный радиус, Å
Cs	1,65	Na	0,98
Rb	1,49	Li	0,78
K	1,33		

породообразующих минералах, тем большее количество их могло перейти в остаточные расплавы и флюиды. Бериллий и литий по минералам общегорагенезиса распределяются достаточно неравномерно, что свидетельствует об их способности концентрироваться и обособляться. Температурные интервалы эндогенной минерализации у бериллия несколько шире, чем у лития, эндогенные месторождения которого относятся к позднепегматитовым и пневматолито-гидротермальным стадиям процесса. Литий распределен в минералах значительно неравномернее, чем бериллий. Распределение убывает в ряду биотит > мусковит > роговая обманка > полевые шпаты > кварц. Содержание лития в полевых шпатах часто составляет только треть среднего содержания в граните, содержание лития в биотите (по отношению к содержанию в граните) особенно велико в мусковитсодержащих (двуслюдяных) гранитах, оно ниже в биотитовом и еще ниже в роговообманковом граните. Аналогичное соотношение содержаний лития в мусковитах и граните значительно более постоянно и для многих пород равно 6–7. Распределение бериллия в минералах гранита образует ряд убывающих содержаний: мусковит > полевой шпат > биотит > кварц. Этот ряд отличается от такового для лития. Из имеющихся анализов можно сделать следующие выводы.

В полевых шпатах бериллий распределен очень неравномерно: в плагиоклазах его в несколько раз больше (около 4–5  $\epsilon/\tau$ ), чем в калиевом полевоом шпате (около 1  $\epsilon/\tau$ ). Это может быть объяснено значительно более легким изоморфным вхождением бериллия в решетку полевого шпата в случае плагиоклаза с гетеровалентным изоморфизмом по схеме NaAl–CaBe, чем в случае калиевого полевого шпата, где вместо кальция аналогичную роль должен играть либо барий, либо свинец. Хотя биотит несравненно богаче изоморфными примесями (в том числе и литием), чем мусковит, тем не менее мусковит намного богаче бериллием, чем биотит (очень редко обратное). Такое же распределение между мусковитом и биотитом наблюдается у галлия и скандия.

Несмотря на кристаллохимическое сходство  $\text{BeF}_2$  и  $\text{SiO}_2$  (возможно, за счет близости ионных радиусов  $\text{Be}^{2+} = 0,34 \text{ \AA}$  и  $\text{Si}^{4+} = 0,39 \text{ \AA}$ ), только в немногих минералах, например в цирконе, наблюдается повышенное содержание бериллия, а в большинстве силикатов, в частности в кварце, бериллий отсутствует. Наоборот, рассеяние бериллия в алюмосиликатных щелочных агпаитовых породах (в частности, в нефелине) при дефицитности алюминия свидетельствует в пользу изоморфного замещения по

приведенной выше схеме или по схеме  $\text{NaAl-SrBe}$ , учитывая в нефелинах наличие примеси стронция.

Воздействие пневматологических агентов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBF}_4$  и т.д., приводящее к грейзенизации, содействует мобилизации бериллия и лития, обособлению и концентрации в виде самостоятельных минералов. Амфотерный характер бериллия по сравнению с литием значительно разнообразит природные химические реакции бериллия и, следовательно, типы его природных концентраций — типы его месторождений. В условиях постмагматических процессов поведение лития несколько отличается от поведения главнейших щелочных металлов — калия и натрия. Это поведение обусловлено двумя причинами.

Первая причина связана с изменением свойства в общей последовательности элементов I группы Периодической системы, а именно: 1) уменьшением величины радиусов ионов от цезия к литию (табл. 4); 2) увеличением потенциалов ионизации (в эВ) с образованием из атомов одновалентных ионов:  $\text{Cs} = 3,86$ ,  $\text{Rb} = 4,19$ ,  $\text{K} = 4,32$ ,  $\text{Na} = 5,09$ ,  $\text{Li} = 5,37$ ; 3) увеличением в этом же ряду ионных потенциалов (пропорциональных отношению валентности к ионному радиусу) и соответственно увеличением силы поля иона, в частности, для  $\text{K} = 0,13$ ,  $\text{Na} = 0,19$ ,  $\text{Li} = 0,23$ . В связи с этим щелочные свойства ионов от цезия к литию убывают, растворимость нормальных слабополяризованных солей уменьшается, энергия гидратации ионов (*ккал/г-ион*) возрастает в том же порядке, что важно для понимания щелочного метасоматоза:  $\text{Cs} = 66$ ,  $\text{Rb} = 74$ ,  $\text{K} = 80$ ,  $\text{Na} = 98$ ,  $\text{Li} = 121$ .

Вторая причина объясняется специфичностью положения лития в Периодической системе, хотя его валентность обусловлена одним электроном на внешней оболочке Li; невалентные электроны оболочки K, не участвующие в валентности из-за простоты постройки атома лития, проявляют свое влияние, подобное дополнительному электрону, делая литий во многих отношениях сходным с магнием, а именно трудная растворимость карбоната, фосфата и фторида лития. Сходство с магнием проявляется и в гетеровалентном изоморфизме  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , ионные радиусы которых, по В.М. Гольдшмидту, одинаковы и равны 0,78 Å. Наконец, если для K и Na при избытке  $\text{SiO}_2$  наиболее устойчивыми являются микроклин и альбит, для лития наиболее устойчивым алюмосиликатом является сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , литиевый аналог лейцита и жадеита.

Необходимо отметить, что в эндогенных фосфатах марганца и железа литий, входя в их состав и занимая в их кристаллических структурах определенное место, способствует стабилизации этих минералов — трифилина  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{PO}_4$  и литиофиллита  $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ . Рассмотрение роли отдельных компонентов в процессах образования бериллиевых и литиевых минералов с позиции физической химии дает возможность более глубокого понимания внутренних причин сочетания и распределения компонентов в образовании минеральных ассоциаций. Это позволяет выяснить основные геохимические тенденции указанных элементов и наметить важнейшие закономерности их концентрации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Кристаллохимия минерализаторов. — Докл. АН СССР, 1950, № 1.
2. Клейнер К.Е. Фторидные комплексы бериллия в растворе. — Ж. общ. химии, 1951, № 1, с. 21.
3. Гинзбург А.И. К вопросу о химическом составе берилла. — В кн.: Тр. Минерал. музея АН СССР, 1955. Вып. 7.
4. Дорфман М.Д. К вопросу об определении генезиса берилла. — Докл. АН СССР, 1952, 32, № 4.
5. Павлов И.Г., Рундквист Д.В. О распределении лития и цезия в бериллах и мусковитах пневматолитово-гидротермальных месторождений. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1961, вып. 5.
6. Гольдшмидт В.М. Работы по геохимии и кристаллохимии. — В кн.: Основные идеи геохимии, 1933. вып. 1.

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТОВ ДИАГОНАЛЬНОГО РЯДА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Ti-Nb-W\*

Геохимическое сходство элементов проявляется как в геологических (вертикальных) рядах, например, K, Rb, Cs; Ca, Sr, Ba; S, Se, Te; Cl, Br, J, так и в некоторых горизонтальных рядах — таково сходство трехвалентных Ti, V, Cr, Fe, геохимическое сходство In и Sn, Pb и Bi, Zn и Ga и др., и, наконец, в диагональных рядах (закон "диагональных рядов" А.Е. Ферсмана [1]:  $Li^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Sc^{3+} - Zr^{4+}$ ;  $Na^+ \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$ ;  $Ce^{3+} \rightarrow Th^{4+}$ ;  $Mo^{6+} \rightarrow Re^{7+}$ ;  $Ti^{4+} \rightarrow Nb^{5+} \rightarrow W^{6+}$  и др. Последнему ряду и посвящена наша статья.

Сходство элементов любого диагонального ряда определяется общностью типа строения иона и очень близкими размерами ионов. Известно, что ионные радиусы возрастают с порядковым номером элемента и убывают с увеличением заряда иона, поэтому диагональный ряд складывается элементами близких размеров [2]. Для диагонального ряда Ti-Nb-W характерно, что он складывается литофильными элементами, обладающими ионами сравнительно больших, почти одинаковых размеров (0,64–0,69 Å по В.М. Гольдшмидту) и высокими валентностями (от 4 до 6). Последнее обстоятельство объясняет нахождение этих элементов преимущественно в анионной форме (вольфраматы, ниобо-танталаты, титанаты), причем большая величина ионного радиуса обуславливает для этих элементов высокие координационные числа, равные шести. Характерной особенностью для этих элементов является их присутствие в природных соединениях преимущественно в своей высшей валентности. Так, соединения трехвалентного титана (лиловые титан-авгиты) или четырехвалентного вольфрама (тунгستنит  $WS_2$ ) являются редкостью, для ниобия же природные соединения с валентностью ниже пяти не известны. Если вообще высокие валентности обуславливают кислотные свойства элементов, то большие размеры ионов способствуют проявлению основных свойств. Сочетание тех и других для данных элементов обуславливают их слабокислотные свойства (вольфраматы и тантало-ниобаты) и даже

\* Докл. АН СССР, 1952, 85, № 4, с. 839–841.

амфотерные свойства (титан). Соответственно комплексообразование для подобных элементов протекает преимущественно в направлении изополикислот, но не гетерополикислот, которых для вольфрама и титана известно не так много — кремневольфраматы, борвольфраматы, титаносиликаты и некоторые другие, тогда как для ниобия (и тантала) природных гетерополикислот практически не известно.

Высокие координационные числа определяют ионный характер соединений, т.е. отсутствие среди их окислов легколетучих молекулярных соединений, и наоборот, благодаря высокой валентности окисные соединения рассматриваемых элементов характеризуются тугоплавкостью. Так, температуры плавления:  $TiO_2$  —  $1825^\circ C$ ,  $Nb_2O_5$  —  $1520^\circ$ ,  $Ta_2O_5$  —  $1470^\circ$ ,  $WO_3$  —  $1473^\circ$ . Последнее обстоятельство очень важно для геохимического объяснения форм переноса и условий накопления этих элементов. Совершенно очевидно, что объяснять перенос этих элементов летучестью их окислов никак не приходится, а следует искать их накопления в остаточных расплавах, что для ниобия (и тантала), отчасти для титана, имеет место. Для образования же летучих соединений приходится прибегать к помощи хлоридов и оксихлоридов. Так, температуры кипения  $TiCl_4$  —  $136^\circ C$ ,  $NbCl_5$  —  $241^\circ$ ,  $TaCl_5$  —  $242^\circ$ ,  $WO_2Cl_2$  —  $265^\circ$ ,  $WOC l_4$  —  $227,5^\circ$ ,  $WOF_4$  —  $185^\circ$ . Реальность переноса титана в форме хлорида может находить себе подтверждение, например, в явлении скаполитизации плагиоклазов, обогащенных титаном габбро-пегматитов. Для вольфрама гораздо легче допустить перенос в форме  $WOF_4$ , учитывая наличие фторсодержащих топаза, циннвальдита и других минералов, сопровождающих вольфрамит в подобных месторождениях. Перенос ниобия и тантала в галогенидной форме, видимо, имеет подчиненное значение.

В условиях щелочной среды дериватов нефелин-сиенитовой агпаитовой магмы перенос титана происходит, вероятно, в форме относительно легкорастворимых щелочных титаносиликатов; перенос ниобия и тантала, способных также давать в сиенитовых породах концентрации, также, возможно, происходит в виде их щелочных солей; что же касается вольфрама, то еще нет достаточных фактов, свидетельствующих о его переносе в форме  $Na_2WO_4$ , зато вольфрам может переноситься в форме легкорастворимой кремневольфрамовой кислоты  $H_8[Si(W_2O_7)_6]$  или ее производных. Такую форму переноса вольфрама для эпитермальных месторождений принимал в своей работе К.И. Чичинадзе [3].

Характерной особенностью для всех элементов этого диагонального ряда является то, что их главные минералы представляют солеобразные соединения с закисным железом и марганцем, а также с кальцием. Табл. 1 наглядно иллюстрирует аналогичность составов этих минералов. Однако генезис этих эндогенных минералов резко различен (см. табл. 2).

У элементов данного диагонального ряда наблюдается различие и в их отношении к редкоземельным элементам: так, если ниобий и тантал образуют многочисленные ниобо-танталаты редких земель, титанаты редких земель относительно редки, вольфраматы же редких земель вообще неизвестно, если не считать незначительной примеси редких земель в некоторых шеелитах. В тех же случаях когда редкие земли и присут-

Таблица 1

Элемент	Минерал с Fe <sup>2+</sup> и Mn <sup>2+</sup>	Минерал с Ca <sup>2+</sup>
Титан	Ильменит FeTiO <sub>3</sub> Манганильменит (Fe, Mn)TiO <sub>3</sub> Пирофанит MnTiO <sub>3</sub>	Перовскит CaTiO <sub>3</sub>
Ниобий (и тантал) Вольфрам	Колумбит (Fe, Mn)(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Вольфрамит (Fe, Mn)WO <sub>4</sub> Ферберит FeWO <sub>4</sub> Гюбнерит MnWO <sub>4</sub>	Микролит CaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Шеелит CaWO <sub>4</sub>

Таблица 2

Минерал	Его происхождение	С какими горными породами он связан
Ильменит	Магматическое и пегматитовое	Основные породы и щелочные сиениты
Колумбит	Пегматиты	Граниты
Вольфрамит	Гидротермальные жилы	Производные гранитов и гранодиоритов

ствуют в вольфрамитовых жилах, то преимущественно в виде железистых иттротитанатов, сопровождающих вольфрамит.

Сходство в химизме рассматриваемых элементов, основанное на одинаковом строении их ионов и большой близости размеров этих ионов, должно в первую очередь проявиться в гетеровалентном изоморфизме, которого, собственно, и касается закон диагональных рядов А.Е. Ферсмана.

Ильменит и в большой степени рутил и сфен содержат в себе большие или меньшие количества ниобия (и тантала). Этот изоморфизм, согласно В.М. Гольдшмидту [2], основывается на замещении Ca<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup> на Na<sup>+</sup>Nb<sup>5+</sup>. Высокотемпературные ниобаты, в сущности говоря, являются титано-ниобатами с высоким содержанием титана. Невысокое содержание ниобия в некоторых вольфрамитовых жилах, по В.М. Гольдшмидту [4], обусловлено изоморфизмом FeWO<sub>4</sub> и ScNbO<sub>4</sub>. Содержание вольфрама в качестве изоморфной примеси известно: в гатчетолите (в основном ниобат кальция), в иттротанталите, в иттрокразите (титанат иттрия) и некоторых других минералах. Таким образом, эти примеры указывают на широко распространенное явление гетеровалентных замещений в ряду элементов Ti-Nb-W. Однако, кроме изоморфных связей, эти элементы обладают многими другими общими геохимическими особенностями, которые наряду с некоторыми различиями и были показаны в настоящей статье.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ферсман А.Е. Геохим. Т.: Госхимтехиздат, 1933. Т. 1. 328 с.
2. Щербина В.В. Геохимия. Изд-во АН СССР, 1939.
3. Чичинадзе К.И. Металлогения Горной Рачи и Сванетии. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
4. Гольдшмидт В.М. Кристаллохимия. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1937.

### СУЩЕСТВУЮТ ЛИ ТИОСУЛЬФАТЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ\*

В 4-м номере журнала "Геология рудных месторождений" за 1963 г. Н.Г. Тюрин в статье [1] "К вопросу о составе гидротермальных растворов" развивает идею о возможности переноса тяжелых металлов (золота, серебра, меди, ртути, свинца и др.) в гидротермальных растворах в виде тиосульфатных комплексных соединений. Явление комплексобразования действительно имеет гораздо более широкое распространение в геохимических процессах, чем это считалось несколько десятилетий тому назад, и очень многое может быть объяснено только исходя из представлений о существовании комплексных соединений.

Идея существования тиосульфатных комплексов очень заманчива, особенно для золота и серебра, если учесть резкое снижение окислительно-восстановительных потенциалов этих металлов при растворении их в тиосульфатных растворах. Так, если стандартный окислительно-восстановительный потенциал серебра составляет  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \bar{e} = +0,7991 \text{ В}$ , то в слабокислой среде для реакции  $\text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} + \bar{e}$  он снижается до  $+0,01$  [2] в связи с тем, что константа нестойкости комплекса  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$  составляет  $3,5 \cdot 10^{-14}$ . Для золота, у которого окислительно-восстановительные потенциалы очень высоки:  $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = 1,5 \text{ В}$  и  $\text{Au} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{AuCl}_4^- + 3\bar{e} = +1,00 \text{ В}$ , что затрудняет его перенос природными растворами, если принять приводимую Н.Г. Тюриным константу для тиосульфатного комплекса  $K = 10^{-26}$ , вычисленный окислительно-восстановительный потенциал золота заметно снизится:  $\text{Au} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^- + 3\bar{e} = 0,89 \text{ В}$ , т.е. растворение золота значительно облегчается. Однако при всей заманчивости этой концепции она упирается в непреодолимые трудности, не учтенные Н.Г. Тюриным и заключающиеся в следующем.

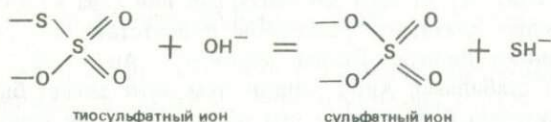
1. Среди реально существующих в природе минералов соединения тиосульфатов не известны — это, пожалуй, наиболее слабое возражение, потому что тиосульфатные ионы в природе известны. Однако они образуются только в зоне гипергенеза в качестве эфемерных соединений. Они были химически установлены и доказаны И.И. Волковым и Э.А. Остроумовым [3]. И.И. Волков объясняет процесс превращения гидротроилита в пирит действием тиосульфатного иона, являющегося переносчиком серы:  $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{SO}_3^{2-} + n\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SO}_3^{2-} + \text{S} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и т.д. Кроме того, качественными химическими реакциями [4]  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионы обнаружены как промежуточные продукты окисления пирита. Однако они известны только в зоне гипергенеза и то в качестве мутабильных соединений.

\* Геология рудных месторождений, 1964, № 3, с. 110–112.

2. Если в водах горячих источников, отлагающих реальгар, золото, киноварь и антимонит, известны такие анионы, как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  и даже  $\text{HgS}_2^{2-}$  и  $\text{AsS}_3^{3-}$ -ионы, то  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -анион установлен не был, а говоря о формах переноса химических элементов, необходимо прежде всего исходить из реальных фактов, наблюдаемых в природе.

3. В газовой-жидких включениях минералов были найдены многие из перечисленных выше анионов, но данные об обнаружении  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -аниона нам не известны.

4. Известно, что существование в природе устойчивой комбинации химических соединений отвергает существование другой их комбинации, являющейся неустойчивой. Полностью соглашаясь с Н.Г. Тюриным о слабощелочной среде гидротермальных растворов, содержащих  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионы (фиксируемые в рудных жилах в виде барита наряду с сульфидами), следует заметить, что в реакции



устойчивой является не левая, а правая часть уравнения.

Знакомясь с работой Л.К. Грейтона [5] о природе рудообразующего флюида, можно усомниться в справедливости приводимой им химической реакции элементарной среды с водой при температурах гидротермальных растворов:  $4\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{S}$ .

Однако когда в запаянной стеклянной пробирке в автоклаве нами была воспроизведена эта реакция при  $300^\circ\text{C}$  и химически проанализирован состав образовавшегося при этом прозрачного раствора, то подтвердилась ее справедливость. Приведенные продукты и являются правой частью уравнения, доказывающего термическую неустойчивость тиосульфатного аниона в слабощелочных гидротермальных растворах. Напомним Н.Г. Тюрину и о моментально протекающей реакции разложения сульфитного аниона сероводородом с образованием свободной серы:  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \rightarrow 3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Эта и приведенные выше реакции объясняют, почему в гидротермальных растворах при наличии  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{SH}^-$  или  $\text{S}^{2-}$  (или даже  $\text{S}_2^{2-}$ -ионов) отсутствуют промежуточные по степени своей окисленности анионы  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

5. Существует химико-аналитический способ осаждения сульфида меди путем кипячения ее тиосульфатного комплексного соединения, т.е. уже температуры в  $100^\circ\text{C}$  достаточно для выпадения сульфида меди, а ведь гидротермальные растворы, особенно в ранние стадии своего существования, обладают несравненно более высокой температурой! Специально проделанная качественная реакция кипячения тиосульфатного комплекса серебра также показала выпадение черного осадка уже при температуре  $100^\circ\text{C}$ , правда, медленнее, чем в случае медного соединения.

Н.Г. Тюрин предпочитает рассматривать перенос золота в виде одновалентного, но напомним, что даже для элементарных ионов мы имеем окислительно-восстановительные потенциалы  $Au \rightarrow Au^+ + \bar{e} = +1,68 B$  и  $Au \rightarrow Au^{3+} + 3\bar{e} = 1,50 B$ , т.е. образование трехвалентного золота протекает легче, чем одновалентного (хотя, может быть, это и звучит парадоксально!), тем более что известна даже реакция диспропорционирования  $3Au^+ \rightarrow 2Au + Au^{3+}$ , для которой измерена константа равновесия.  $Au^{3+}$  является лучшим комплексообразователем, чем  $Au^+$ .

Н.Г. Тюрин напрасно считает, что принимаемая В. Ленером [6], рядом других авторов и нами форма переноса золота в виде анионов  $AuS_2^-$  и  $AuS_3^{3-}$  непременно является результатом реакции  $AuCl_3 + 3Na_2S \rightarrow Na_3AuS_3 + 3NaCl$ . Отнюдь нет! Подобная реакция могла бы даже привести к восстановлению золота до металлического. Образование  $AuS_3^{3-}$ -аниона может происходить по схеме, в которой роль окислителя (т.е. акцептора электронов золота) играет сера элементарная или сера из полисульфидных анионов гидротермальных растворов, присутствие которых доказывается образованием пирита! Таким образом,  $Au + 3S_2^{2-} \rightarrow AuS_3^{3-} + 3S^{2-}$ . Чем стабильнее  $AuS_3^{3-}$ -анион, тем ниже может быть окислительно-восстановительный потенциал его образования, не говоря уже о том, что его появлению способствуют халькофильные (или иначе тиофильные) свойства золота.

Н.Г. Тюрин в своей статье задает недоуменные вопросы: почему экспериментальные данные для растворимости сульфидов выше 300–400 °C так сильно расходятся с расчетными и почему последовательность выпадения природных сульфидов не отвечает их растворимостям? (Для второго вопроса он ищет ответ в различной устойчивости тиосульфатных комплексов). А между тем ответ на эти вопросы очень убедительно дан в незадолго забытой статье Э. Кордеса [7]. При повышенных температурах для разных сульфидов в разной степени происходит их гидролиз по схеме  $2PbS + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + H_2S$  и  $2H_2S \rightleftharpoons S_2 + 2H_2$ . Таким образом, обнаруживаемая экспериментаторами аномально-повышенная растворимость обусловлена тем, что растворимость гидроокисей всегда намного выше, чем соответствующих сульфидов, а величины упругости паров серы для каждого из сульфидов прекрасно подтверждают наблюдаемую для сульфидов их последовательность выделения, объясняют парагенезисы в молибденит-халькопиритовых, полиметаллических и сурьмяно-рутно-мышьяковых месторождениях.

И в заключение обсуждения вопроса о тиосульфатных соединениях в природе вспомним статью Р.М. Гарелса и Ч.Р. Незера [8], посвященную термодинамическому исследованию устойчивости в природных условиях растворимых соединений серы, к числу которых отнесены только элементарная сера,  $H_2S$ ,  $SH^-$ ,  $HSO_4^-$  и  $SO_4^{2-}$ , а из других только  $S^{2-}$  содержится в несколько более высоких концентрациях, чем  $10^{-6}$ . Наиболее убедительно, языком цифр показано, что если тиосульфаты и могут образовываться в природе, то в очень низких концентрациях, в очень ограниченных условиях и в виде недолговечных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Тюрин Н.Г.* К вопросу о составе гидротермальных растворов. — Геол. рудн. месторожд., 1963, № 4.
2. *Латимер В.М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во иностр. лит., 1954.
3. *Волков И.И., Остроумов Э.А.* Определение тиосульфатов в иловых водах осадков Черного моря. — Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4.
4. *Гинзбург А.И., Ольшанский Я.И., Беляцкий В.Б.* Экспериментальное исследование по окислению сульфидов. — В кн.: Тр. ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 59, с. 45.
5. *Грейтон Л.К.* Природа рудообразующего флюида. М.: Госгеолиздат, 1946, с. 126.
6. *Lenher V.* On the deposition of gold in nature. — Econ. Geol., 1914, 9, № 6.
7. *Kordes E.* Die Beziehungen zwischen Dissoziationdampfdrücken von Sulfiden und ihrer Ausscheidungsfolge auf magmatogenen Erzlagertstätten. — Min. Petr. Mitt., 1935, 46, H. 4.
8. *Garrels R.M., Naeser C.R.* Equilibrium distribution of dissolved sulphur species in water at 25 °C and 1 atm total pressure. — Geochim. Cosmochim. Acta, 1958, 15, № 1/2.

### О ФОРМАХ ПЕРЕНОСА ТОРИЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ\*

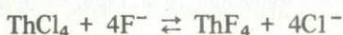
С точки зрения возможных форм переноса химических элементов торий занимает по своим свойствам несколько особое положение. Тесно ассоциируя с ураном в магматическом и пегматитовом процессе — для последнего характерен богатый торием уранит-бреггерит, торий отчетливо отделяется от урана в гидротермальном процессе: с одной стороны, образуются почти полностью лишенные тория настурановые месторождения, а с другой — неураноносные ферриторитовые месторождения. Как обычно, для выяснения возможных форм переноса мы пользуемся данными о парагенетических ассоциациях и теми реальными соединениями, которые в существующих условиях могли создать рассматриваемую парагенетическую ассоциацию. Большую помощь оказывают данные о газово-жидких включениях, о характере изменения вмещающих пород и т.д. Сравнительно большой размер иона тория  $\text{Th}^{4+} = 1,10 \text{ \AA}$  по В.М. Гольдшмидту, или  $0,95 \text{ \AA}$  по Н.В. Белову, или  $1,02 \text{ \AA}$  по Л.Г. Аренсу<sup>2\*</sup> даже при высокой постоянной валентности тория, равной четырем, обуславливает проявление химических свойств этого элемента как основания и повышенную "ионность" его соединений по сравнению с четырехвалентным титаном и цирконием. Однако высокая валентность тория и начало "актиноидного" расположения (на трех уровнях) электронов в его атоме обуславливают известную степень ковалентности его связей и вытекающую из этого: 1) легкую гидролизруемость в водных растворах простых ионных соединений тория (при pH 3,5) и 2) в той или иной степени проявленную способность к комплексообразованию. Она выражена сильнее, чем у трехвалентных "церовых" редкоземельных элементов, с которыми торий образует гетеровалентные изоморфные смеси.

Торий — типичный литофильный элемент, не встречающийся в земной коре в самородном состоянии и в виде сульфидов и их аналогов, образуя-

\* Совместно с Ш.А. Абакировым. Геохимия, 1967, № 2, с. 239–240.

<sup>2</sup>\* Величина ионного радиуса определена В.М. Гольдшмидтом в 1926 г., Н.В. Беловым и Бокием в 1949 г., Л.Г. Аренсом в 1952 г.

щии только окисные соединения, в которых торий только четырехвалентен, т.е. он не участвует в окислительно-восстановительных реакциях. В магматических силикатных расплавах в отличие от алюминия, образующего алюмосиликатные анионы, торий фигурирует либо в виде элементарных катионов  $\text{Th}^{4+}$ , либо в виде комплексных фторидных анионов типа  $\text{ThF}_6^{2-}$  и частично, возможно, в газовой фазе в виде легкогидролизующегося  $\text{ThCl}_4$ , плавящегося при  $765^\circ\text{C}$  и кипящего при  $922^\circ\text{C}$ . Летучесть в парах воды в отличие от  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  и т.д. в отношении  $\text{Th}(\text{OH})_4$  не исследована. Однако факт существования ториевых гидротермальных месторождений может служить в пользу существования и этой формы переноса. Если в пневматолито-гидротермальную стадию в какой-то степени и мог осуществляться газовый перенос тория в виде  $\text{ThCl}_4$ , то в присутствии даже небольших количеств фтора химическая реакция



в значительной степени должна протекать вправо, поскольку

$$K_1 = \frac{\text{ThCl}_4}{[\text{Th}^{4+}] [\text{Cl}^-]^4} = 1,38;$$

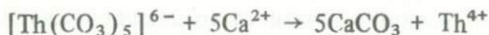
$$K_1 = \frac{\text{ThF}_4}{[\text{Th}^{4+}] [\text{F}^-]^4} = 8,65.$$

Если  $\text{ThCl}_4$  — легкорастворимое соединение, то  $\text{ThF}_4$  — труднорастворимое, но образующее с фтористыми щелочами (особенно с  $\text{KF}$ ) достаточное прочные комплексные соединения, легкорастворимые в воде, состава  $\text{ThF}_5^-$ ,  $\text{ThF}_6^{2-}$ , изученные в 1958 г. Тананаевым и Лу Джао Да [3].

Одним из соавторов этой статьи, Ш.А. Абакировым [4], были описаны парагенезисы ферриторита гидротермального генезиса и рассмотрены геологические и физико-химические условия их образования. Так, можно говорить о более раннем высокотемпературном парагенезисе ферриторита (по данным декрепитации  $250\text{--}220^\circ\text{C}$ ), представленном фторсодержащими минералами: флюоритом  $\text{CaF}_2$ , итробастнезитом  $(\text{Ce}, \text{Y})\text{CO}_3\text{F}$ , серицитом (в котором группа  $(\text{OH})$  также может в какой-то степени замещаться анионом фтора) и кварцем, и о низкотемпературном парагенезисе ферриторита (образовавшемся при  $220\text{--}190^\circ\text{C}$  и представленном минералами ксенотимом  $\text{YPO}_4$ , кальцитом  $\text{CaCO}_3$ , серицитом  $\text{Al}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , калиевым полевым шпатом  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , хлоритом  $(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  и гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Для этого парагенезиса очень важно присутствие кальцита, который, помимо  $\text{CO}_3^{2-}$ , принесенного гидротермальным раствором, может содержать в себе и  $\text{CO}_3^{2-}$ , отнятый ионом кальция при разрушении им торий-карбонатного аниона состава  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ . Таким образом, если для более высокотемпературного парагенезиса, судя по наличию флюорита и т.д., можно говорить о возможной форме переноса тория в виде анионов  $\text{ThF}_5^-$  или, вероятнее,  $\text{ThF}_6^{2-}$  с последующим разложением этого

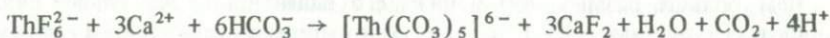
комплекса катионом кальция  $\text{ThF}_6^{2-} + 3\text{Ca}^{2+} \rightarrow 3\text{CaF}_2 + \text{Th}^{4+}$ , то для более низкотемпературного парагенезиса наиболее вероятным является перенос тория гидротермальными растворами в виде аниона  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ , который, как и в первом случае, разлагается катионом кальция



но в данном случае с образованием кальцита. В связи с тем что перенос кальция, вероятнее всего, производился в присутствии избытка углекислоты в виде бикарбонатных растворов (напоминаем, что  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  — легкорастворимое соединение) и с потерей углекислоты в результате понижения давления или связывания ее основаниями из минералов вмещающих пород должно было происходить разложение



с образованием кальцита, не исключена возможность, что образование  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$  частично могло происходить при температуре 210 °C в результате реакции



с последующим разложением  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$  катионами кальция, как это было сказано выше. Остается последнее — образовавшийся при разрушении фторидного или карбонатного комплекса кальцием катион тория  $\text{Th}^{4+}$  перевести в ферриторит (торит). Учитывая, что в парагенезисе с ферриторитом присутствуют новообразованные силикатные минералы (в обоих парагенезисах серицит; в первом — свободный кварц, во втором, кроме серицита, калиевый полевой шпат и хлорит), сочетание  $\text{Th}^{4+}$  с  $\text{SiO}_4^{4-}$  или с  $\text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ThSiO}_4 + 2\text{H}^+$  представляет собой элементарный процесс, не вызывающий сомнения. Таким образом, для данных двух парагенезисов ферриторита в интервале температур 250—220—190 °C наиболее вероятными формами переноса тория могут быть  $\text{ThF}_6^{2-}$ - и  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ -анионы, причем второй из них может на определенной стадии процесса образоваться из первого.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Waggener W.C., Stoughton R.W. Chemistry of thorium in aqueous solutions. II. Chloride complexing as a function of ionic strength. — J. Phys. Chem., 1952, 56, № 1.
2. Dudgeon H.W., Rolletson G.K. The complex ions formed by iron and thorium with fluoride in acid solution. — J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, № 8.
3. Тананаев И.В.; Лу Чжао Да. О комплексных фторидах тория. — В кн.: Тезисы докладов VIII совещания по химии комплексных соединений (Киев). М.: Ин-т общей и неорганической химии АН СССР, 1959.
4. Абакиров Ш.А., Леонова Л.Л., Федотова К.В. О низкотемпературном ферриторите из Средней Азии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, вып. 2.

## О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ СРЕДЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПАРАДОКСАЛЬНЫХ КАРБОНАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДЕ\*

Известно, что чем выше валентность у элементов с переменной валентностью, тем слабее выражены основные и сильнее — кислотные свойства соединения. В качестве примера можно привести соединения ванадия: двухвалентные (фиолетовые, разлагающие воду с выделением водорода) соединения обладают отчетливо выраженными основными свойствами; в зеленых трехвалентных солях ванадий играет роль уже не очень сильно, но все-таки основания; в голубых четырехвалентных соединениях ванадий носит уже отчетливо амфотерный характер, а в пятивалентном состоянии он образует ванадиево-кислые соли. Природа этого явления основана на том, что элемент, окисляясь, т.е. отдавая свои внешние электроны, образует ионы все меньшего и меньшего размера. Для рассмотренного примера с ванадием размеры его ионов (для координационного числа 6), по данным Уайттекера и Мунтуса [1], составляют (в Å):  $V^{2+} = 0,87$ ,  $V^{3+} = 0,72$ ,  $V^{4+} = 0,67$  и  $V^{5+} = 0,62$ . Практически в ванадатах с координационным числом, равным 4, ионный радиус пятивалентного ванадия еще меньше и равен 0,44 Å.

Чем больше размер иона и ниже его валентность, тем слабее связь аниона (допустим,  $OH^-$ ) с его положительно заряженным ядром; анион ( $OH^-$ ) в результате электролитической диссоциации в растворе легко отрывается, обуславливая щелочные свойства раствора. С увеличением валентности и связанным с этим уменьшением ионного радиуса (эти факторы действуют в одном и том же направлении) значительно сильнее притягиваемый катионом анион образует с катионом трудно-растворимую гидроксид (например, гидроксиды железа, циркония и т.д.). Если элемент способен окисляться и дальше (как в случае ванадия), то стремление притягивать к себе кислород гидроксидла начинает преодолевать силу связи кислорода с водородом и в результате электролитической диссоциации в растворе будут уже не гидроксильные ионы, определяющие щелочность среды, а водородные, определяющие ее кислотность. Однако эта простая и стройная закономерность иногда нарушается и возникают новые неожиданные свойства более высоковалентного соединения.

Рассмотрим достаточно хорошо известный пример соединений четырех- и шестивалентного урана. Соли четырехвалентного урана — слабого основания — начинают гидролизываться уже при pH 1,67–1,69. Казалось бы, шестивалентный уран должен обладать отчетливо выраженными кислотными свойствами, в пользу чего говорят и такие минералы, как кларкеит  $Na_2U_2O_7$ , кюрит  $Pb_3U_5O_{27} \cdot 4H_2O$  и другие природные уранаты. Однако, переходя в кислой среде в шестивалентное состояние, уран образует соли, начинающие гидролизываться при значительно более высоком значении pH — 4,24–4,26. Это непонятное противоречие объясняется тем, что ион шестивалентного урана в водных растворах неустойчив, он отнимает от гидроксильных ионов воды два кислорода, образуя ком-

\* Геохимия, 1977, № 1, с. 136–139.

плексный катион  $UO_2^{2+}$ . Этот комплексный катион обладает значительно большим размером, чем  $U^{6+}$  и даже  $U^{4+}$ , меньшим зарядом, равным двум, что дает ему возможность играть роль не очень сильного основания. В щелочных же растворах, где концентрация ОН-анионов выше, чем в воде, комплексный уранильный катион продолжает присоединять к себе отнятые от гидроксила кислородные ионы, образуя уранатные анионы состава  $U_2O_7^{2-}$  или  $UO_4^{2-}$ .

Рассмотренное на примере урана противоречие (увеличение основных свойств с увеличением валентности) и объясненное образованием комплексного катиона — уранила может послужить важным правилом, объяснением многих кажущихся противоречий, наблюдаемых в неожиданном составе химических соединений, а именно высоковалентный элементарный катион, присоединивший к себе ион кислорода и соответственно уменьшивший свою валентность, в виде комплексного металл-кислородного катиона приобретает значительно более основные свойства. Именно этим явлением могут быть объяснены некоторые геохимические факты, кажущиеся парадоксальными. Так, в составе минералов даусонита  $NaAl(OH)_2CO_3$ , тунисита  $NaHCa_2Al_4(OH)_{10}(CO_3)_4$  и в еще более отчетливо выраженном составе минерала скарброита  $Al_2(CO_3)_3 \cdot 12Al(OH)_3$  [2, 3] мы вынуждены принимать факт существования карбоната алюминия, хотя во всех классических учебниках химии сказано, что карбоната алюминия не существует. Последнее утверждение основано на том, что при приливании к раствору алюминиевой соли любого растворенного карбоната в осадок выпадает всегда только гидроокись алюминия и никогда не образуется карбонат. Почему же тогда существуют минералы приведенного выше состава? Ответ может быть только один: они образовались в условиях, где алюминий присутствовал не в виде элементарного катиона  $Al^{3+}$ , а в виде комплексных катионов  $AlO^+$ , или  $Al(OH)^{2+}$ , или  $Al(OH)_2^+$ , обладающих достаточной основностью, чтобы образовать карбонат.

Не менее яркий пример показывают ниобий и тантал. Лет полтора тому назад, когда известь, магnezия и т.п. назывались "щелочными землями" (название "щелочноземельные элементы" существует и поныне), а  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  просто назывались "землями", для  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$  существовало название "земельные кислоты", еще не так давно фигурировавшее в химической литературе и основанное на способности этих "ангидридов" с  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $CaO$  образовывать соединения типа солей в виде встречающихся в природе минералов колумбита ( $Fe$ ,  $Mn$ ).  $(Nb, Ta)_2O_6$ , микролита  $CaTa_2O_6$ , перовскита  $CaTiO_3$  и многих других. Представляя собой кислотные окислы,  $Nb_2O_5$  и  $Ta_2O_5$  логично не могут образовывать карбонаты. Каково же было удивление И.В. Александрова, когда, экспериментируя с углекислыми растворами, ему удалось обнаружить [4] комплексные карбонатные соединения ниобия и тантала, так хорошо объясняющие своим составом образование промышленных концентраций этих элементов в карбонатах! Образование карбонатов ниобия и тантала еще менее логично, чем образование карбонатов алюминия. Но и в данном случае этот парадокс находит свое объяснение в образовании ниобием ( $Nb_2O_5$  несколько более кислотные, чем  $Ta_2O_5$ )

соединений, в которых ниобий в виде комплексного катиона  $\text{NbO}^{3+}$  приобретает достаточно основные свойства для того, чтобы быть способным образовывать карбонаты.

В заключение можно привести еще один пример из геохимии висмутовых соединений. Соли висмута, как известно, очень легко гидролизуются уже при pH 3,8 [5, 6] (по другим данным, при pH 4,5), и в то же время в природе встречаются бисмутит  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  и бейерит  $\text{Ca}(\text{BiO})_2(\text{CO}_3)_2$ , в которых, как это явствует из их химических формул, висмут присутствует не в виде элементарного катиона  $\text{Bi}^{3+}$ , а в виде комплексного катиона — "висмутила"  $(\text{BiO})^+$ , достаточно основного, чтобы иметь возможность образовывать карбонат. Химические формулы природных карбонатов висмута говорят о нахождении в них висмута в виде висмутила.

И в заключение нельзя не упомянуть о многочисленных минералах — карбонатах шестивалентного урана, в которых уран присутствует также в виде комплексного катиона уранила  $\text{UO}_2^{2+}$ , о котором уже более подробно сказано выше. Таковы резерфордин  $\text{UO}_2\text{CO}_3$ , шарпит  $\text{UO}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , целлерит  $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и многие другие. Реальность существования металл-кислородных комплексных катионов подтверждается и данными кристаллохимии простых соединений.

Из геометрических расчетов Магнуса известно, что в пределах относительных радиусов катионов к аниону от 0,225 до 0,414 катион может окружаться только четырьмя анионами, образуя тетраэдр. Ионный радиус [1] кремния (с координационным числом 4) равен 0,34 Å и для кислорода (с координационным числом 2) равен 1,2 Å, откуда их отношение равно 0,27, что ложится в приведенные выше пределы. Таким образом, формула сфена  $\text{CaTiSiO}_5$ , где вокруг кремния не может расположиться более четырех атомов, по-настоящему должна писаться (и так ее пишут)  $\text{Ca}(\text{TiO})\text{SiO}_4$ , т.е. в данном случае речь идет о комплексном катионе — титаниле.

Одновременно следует подчеркнуть, что присоединение к иону титана иона кислорода заметно усиливает его основные свойства и делает сфен подобным глаукохроиту  $\text{CaMnSiO}_4$ , монтичеллиту  $\text{CaMgSiO}_4$  или кирштейниту  $\text{CaFeSiO}_4$ .

Аналогичное подтверждение мы имеем и в случае минерала силлиманита  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , формулу которого правильнее писать так:  $\text{Al}^{[6]}(\text{Al}^{[4]}\text{O})\text{SiO}_4$ , где индексы при Al наверху означают координационные числа ионов алюминия. Один из них с кислородом, видимо, как и в даусоните  $\text{NaAl}(\text{OH})_3\text{CO}_3$ , образует комплексный одновалентный катион  $(\text{AlO})^+$ , таким образом подражая одновалентному катиону, но менее щелочному, чем калий, натрий или даже литий.

Остается решить, какой же из ионов алюминия, с координационным числом 6 или 4, владеет этим ионом кислорода? Не имея на это прямого ответа, который может быть дан из пристального рассмотрения кристаллической структуры силлиманита, можно почти с уверенностью сказать, что этим кислородом обладает ион алюминия с координационным числом 4, потому что координационное число 4 позволяет кислороду больше приблизиться к алюминию, чем в случае координационного чис-

ла 6. Размеры катионов алюминия, по Уайттекеру и Мунтусу [1], также сильно колеблются и равны для  $Al^{[6]}$  0,61 Å, а для  $Al^{[4]}$  всего 0,47 Å. Эти цифры при одинаковой валентности алюминия говорят о том, что в одной и той же кристаллической структуре существуют два химически неэквивалентных иона алюминия: более основной с координационным числом 6 и более кислотный с координационным числом 4, который, присоединяя к себе кислород, резко повышает свои основные свойства, имитируя катион одновалентного, не очень щелочного металла. О двойственной роли алюминия (кислотной и основной) в силикатах на основании своих экспериментальных исследований в 1891 г. писал тогда еще молодой (28-летний) ученый В.И. Вернадский [7], и спустя 85 лет на основании сказанного выше мы должны с ним согласиться, удивляясь силе его научного предвидения. Загадочные, неправдоподобные и парадоксальные факты существования в природе карбонатов алюминия, ниобия, висулта и шестивалентного урана с позиций существования комплексных металл-кислородных катионов, обладающих повышенной основностью, служат логичным объяснением рассмотренных фактов. В ряде минералов — рамзаит, ильваит, карфолит — только за счет металл-кислородных комплексных катионов ("радикалов") можно с позиций кристаллохимии понять их химическую структуру.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Whittaker E.J.W., Muntus R.* Ionic radii for use in geochemistry. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1970, 34, № 9.
2. *Duffin W.J., Goodyear J.* A thermal and X-ray investigation of scarbroite. — *Miner. Mag.*, 1960, 32, p. 353.
3. *Bridley G.W., Comer J.J.* Electron—optical data for crystals of scarbroite. — *Miner. Mag.*, 1960, 32, p. 363.
4. *Александров И.В.* Ниобий в углекислых растворах и соображения о миграции редких элементов в гидротермальных условиях. — *Геохимия*, 1967, № 6.
5. *Аксельруд Н.В.* Основные хлориды и гидроокиси элементов подгруппы скандия и лантаноидов. — *Усп. химии*, 1963, 32, № 7.
6. *Аксельруд Н.В.* Классификация труднорастворимых гидроокисей металлов. — *Укр. хим. ж.*, 1950, 16, с. 296.
7. *Вернадский В.И.* О группе силлиманита и роли глинозема в силикатах. М.: Изд-во АН СССР, 1961.

#### О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ЗЕМНОЙ КОРЫ\*

Изучение процессов минералообразования показывает, что в подавляющем числе случаев минералы образуются в результате химических реакций и значительно реже — вследствие только кристаллизационных процессов (кварц в гранитах, галит из рапы, самородная сера у выхода на поверхность вулканических газов, хотя в последнем случае нет уверенности, что не происходил процесс окисления сероводорода или его реакция с сернистым газом:  $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$ ).

\* Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1962, № 16, с. 68—74.

Даже в процессах "спокойной" кристаллизации глубинных горных пород действует реакционный принцип Боуэна, в несколько меньшей степени, видимо, также имеющий место и при кристаллизации сложных солевых систем. Их ранние минералы приобретают способность реагировать с остаточным маточным раствором, состав которого отличается от первоначального состава солевого раствора.

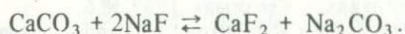
Реакции автометаморфизма и автометасоматоза, все многообразие метасоматических процессов, различные реакции выветривания эндогенных минералов и сложный комплекс реакций зоны окисления сульфидных месторождений, гипергенные процессы, в том числе с участием органического вещества, наконец, разнообразные химические реакции процессов метаморфизма осадочных образований — все это свидетельствует о том, какую большую роль играют химические реакции в минералообразовании. В ряде современных трудов по минералогии, петрографии и геохимии как у зарубежных [1—4], так и у советских авторов [5] многие процессы образования минералов объясняются химическими реакциями.

Несмотря на это, значительное число химических реакций земной коры еще недостаточно изучено, а самое главное — отсутствует систематизация этих реакций, хотя она может быть построена на самых различных принципах. Недостаток сведений о химических реакциях земной коры лишает возможности классифицировать их, а отсутствие классификации в свою очередь тормозит последовательное изучение этих реакций.

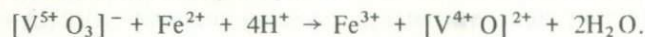
Отнюдь не претендуя на сколько-нибудь исчерпывающую классификацию и систематизацию, попытаемся наметить возможные пути такой систематизации геохимических реакций.

1. Все многообразие химических реакций земной коры может быть расчленено на две большие группы:

А. Реакции, протекающие без передачи электронов элементов, т.е. без изменения валентности участвующих ионов, т.е. в основном реакции ионного обмена, типа

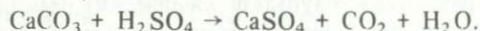


Б. Реакции, происходящие с изменением числа электронов, т.е. с изменением валентности у реагирующих веществ, — окислительно-восстановительные реакции, например:



К первой группе, кроме указанной реакции ионного обмена между солями, могут быть отнесены реакции:

а) нейтрализации кислот типа



Будучи характерной для зоны окисления месторождения пирита в карбонатных толщах, она является и реакцией растворения, поскольку сульфат кальция растворяется значительно больше, чем карбонат.

б) реакции гидролиза (выпадение минералов — гидроокисей в результате нейтрализации среды):



являющиеся частым случаем многочисленных реакций образования труднорастворимых соединений, таких, как  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{VO}_4$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$  и др.

К этой же группе относятся и такие реакции, как:

а) присоединение к нефелину (или перовскиту или оливину) кремнекислоты с образованием альбита (или сфена или энстатита);

б) термическая диссоциация карбонатов, например образование периклаза в доломитах вблизи контакта с интрузией:



в) обратимые реакции типа классической реакции



лежащей в основе метаморфических процессов;

г) реакции образования комплексных соединений



К реакциям второй группы, кроме окислительно-восстановительных реакций между ионами равной валентности типа

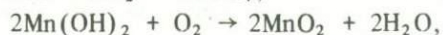
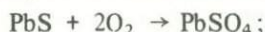


относятся протекающая при высокой температуре реакция окисления типа

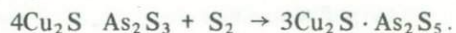


и частично наблюдаемая при термической диссоциации сидерита или реакция окисления парами воды соединений трехвалентного титана.

К этой группе реакций принадлежат наблюдаемые в зоне выветривания реакции окисления кислородом типа



а также "окисления" серой, когда, например, самородная медь превращается в халькозин или ковеллин или трехвалентный мышьяк теннантита превращается в пятивалентный мышьяк энаргита:



К данной же группе могут быть отнесены и реакции термического восстановления высших окислов до менее окисленных соединений, например превращение гематита в магнетит:



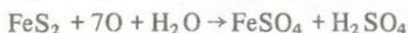
или



Металлы переходят в состояние более низкой окисленности, а кислород из ионной формы, "окисляясь", переходит в газообразное состояние —  $\text{O}_2$ .

2. Все химические реакции земной коры могут быть разделены на необратимые и обратимые.

К числу первых относятся такие, так преобразование растительных остатков в углистое вещество, реакция окисления пирита (в присутствии воды) с образованием сульфата железа и серной кислоты



или дальнейшее воздействие получившейся таким образом серной кислоты на карбонатные породы



Никаким внешним давлением  $\text{CO}_2$  на  $\text{CaSO}_4$  невозможно обратно выделить свободную серную кислоту.

Число обратимых химических реакций довольно велико. К ним могут быть отнесены реакции, направление которых зависит от давления углекислоты, например изученная в свое время П. Ниггли [4]:

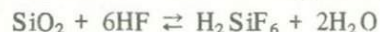


в более глубинных фациях приводящая к образованию рутила в ассоциации с кальцитом, тогда как в менее глубинных образуется перовскит.

Д.С. Коржинский в своей классической работе о фациях глубинности [6] рассмотрел последовательность разложения кальций-магниевого силиката углекислотой по типу разложения ларнита  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  с образованием кальцита и волластонита:



В вулканических возгонах встречаются щелочные минералы, производные  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , но ни в одном эндогенном (даже гипабиссальном) месторождении они не были обнаружены, потому что реакция



уже при небольших давлениях смещается влево.

Помимо реакций, протекающих обратимо с повышением давления, могут быть указаны реакции, протекающие обратимо с изменением температуры. Так, если при кристаллизации при низких температурах из растворов, содержащих хлористый натрий и медный купорос, выделяются главным образом эти соли, то при нагревании реакция протекает с образованием хлорида меди и тенардита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Раствор из голубого становится зеленым (за счет образования комплекса):



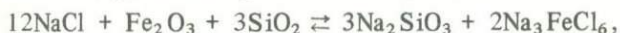
и наряду с этим начинается обильное выпадение  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворимость которого с повышением температуры выше  $32^\circ\text{C}$  заметно понижается, и тогда реакция идет в обратном направлении.

Несравненно больший интерес представляют обратимые реакции, протекающие в гидротермальных растворах. Если при нормальных условиях реакция



почти моментально идет вправо, то, как показали исследования, при температурах выше 160–170 °С и давлениях выше 10 атм эта реакция начинает заметно смещаться в обратном направлении, в сторону образования  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{PbCl}_2$ , значительно лучше растворимого, чем  $\text{PbS}$ . Избыток  $\text{NaCl}$  способствует этой реакции не только по закону действующих масс, но и с точки зрения возможности образования комплексного соединения  $\text{Na}_2[\text{PbCl}_4]$ , более легко растворимого, чем  $\text{PbCl}_2$ . Реакция с  $\text{NaCl}$  обуславливает повышение растворимости при высоких температурах не только сульфидов, но и окисных соединений.

На основе экспериментальных исследований А.И. Захарченко [7] нами была предложена реакция



успешно примененная Д.В. Калининым [8] к объяснению генезиса железорудных месторождений Восточного Саяна.

Большой интерес в смысле парагенетических взаимоотношений, часто противоречивых и недостаточно изученных, представляют собою диарсениды и сульфарсениды кобальта, никеля и железа. Видимо, требуются незначительные изменения в температуре, давлении и рН среды, чтобы равновесие приведенных ниже реакций сдвигалось бы заметно вправо или влево:



или



В петрографии известны гетероморфные породы (по Лакруа — из группы тералитов: берондрит, содержащий нефелин, и мафраит, содержащий щелочной амфибол, а также пульянит и себастьянит). Измерения температуры и давления вызывают химические реакции, которые при том же химическом составе приводят к разным минералогическим составам.

3. С точки зрения агрегатного состояния реагирующих веществ химические процессы земной коры могут быть представлены следующими сочетаниями:

- а) реакции между твердыми телами,
- б) реакции твердых тел с жидкими,
- в) реакции твердых тел с газообразными,
- г) реакции в жидком состоянии или между жидкими телами,
- д) реакции жидких тел с газами,
- е) реакции между газообразными телами.

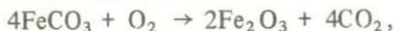
А. Реакции между твердыми телами обычно иллюстрируются динамометаморфическими химическими процессами, однако даже и в этом случае трудно доказать отсутствие хотя бы минимальных количеств воды, углекислоты или каких-либо других посредников, играющих роль своеобразного катализатора в этих, в основном очень медленно протекающих процессах. В качестве примера таких реакций обычно всегда приводят реакцию образования магнезиального граната в результате соедине-

ния оливина и анортита

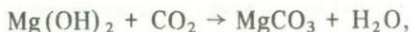


Б. Реакции твердых тел с жидкими охватывают все процессы растворения твердых тел в кислотах или щелочах и в растворах солей с образованием комплексных соединений, а также различные реакции замещения, протекающие между твердым телом и находящимися в растворе соединениями.

В. Реакции твердых тел с газообразными в основном относятся к явлениям окисления:



к явлениям карбонатизации:



к явлениям сульфидизации, когда, например, газообразный сероводород реагирует с природными соединениями тяжелых металлов:



Сюда же относятся и реакции вулканов, когда, например, свободный хлористый водород реагирует с кислородными соединениями металлов, превращая их в хлориды.

Г. Реакции в жидком состоянии (водные растворы) или жидкостей между собой (силикатный и сульфидный расплав, водный раствор солей и нефти и т.д.) в природе, по-видимому, наиболее распространены и лучше всего изучены; это — различные реакции, протекающие между солями или солями и кислотами или щелочами. Они сопровождаются обменом ионов и выпадением осадка или выделением углекислоты, окислительно-восстановительными процессами или явлениями комплексобразования.

Д. Реакции жидких тел с газами широко распространены в магме, где компоненты расплава реагируют с газообразными продуктами; для поверхностных условий в качестве примера может быть приведена карбонатизация щелочных водных растворов за счет поглощения из воздуха углекислоты и выпадения сульфидов тяжелых металлов при взаимодействии, например, рудничных вод с газообразным сероводородом.

Е. Реакции между газами имеют место в пневматолитических реакциях типа



К числу газовых реакций приходится относить и образование сульфида ртути, так как ртутные соли выше 400 °С разлагаются с образованием металлической ртути, которая, как известно, выше 360 °С находится в парообразном состоянии и, следовательно, синтез  $\text{Hg} + \text{S} \rightarrow \text{HgS}$  происходит в газовой фазе. В дальнейшем  $\text{HgS}$  растворяется в щелочно-сульфидных растворах и выделяется из них в эпitherмальную стадию рудообразования.

4. Химические реакции земной коры могут быть подразделены на

экзотермические (преобладают) и эндотермические, направление которых в значительной степени обусловлено выделением или связыванием газобразной фазы, что зависит от величины внешнего давления и в основном связано с энергетическим балансом среды.

5. С точки зрения геолого-фациальных условий химические реакции могут быть синтезированы следующим образом:

А. Реакции, протекающие в магме: а) на больших глубинах; б) в гипабиссальных условиях, т.е. при значительно меньших давлениях; в) в вулканических извержениях.

Все эти типы реакций протекают в силикатных расплавах при высоких температурах, в очень большом интервале давлений, в расплаве, содержащем летучие компоненты, удаляющиеся из расплава при понижении давления. Среда (по отношению к  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) восстановительная, особенно в щелочных расплавах, менее восстановительная в вулканических процессах и в щелочных агпаитовых системах, где окислительно-восстановительный потенциал  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  ниже, чем в кислых системах, и железо окисляется парами воды и углекислотой (образуется эгирин). О щелочности и кислотности среды приходится судить по направлению и интенсивности химических реакций, по парагенезису минералов — продуктов реакций [1, 2, 4]. Объективными критериями являются величины ионных потенциалов катионов и распределение между ними анионов различного состава.

Б. Реакции, протекающие во флюидах. Факторами для классификации служат: а) соотношение между температурой и давлением; б) степень кислотности газовой-жидкой фазы и ее относительные количества; в) еще большее значение, чем для магматических реакций, имеет состав вмещающих пород; г) как и для магматических явлений, характерны процессы образования комплексных соединений [9]; д) окислительно-восстановительные реакции не укладываются в рамки обычных представлений, созданных при нормальных температуре и давлении.

В. Реакции, протекающие в зоне гипергенеза, в экзогенных условиях, характеризуются: а) относительно низкими температурами и давлениями, близкими к нормальному; б) применимостью представлений pH и Eh, разработанных для водных растворов [2]; в) в большинстве случаев избытком кислорода, присутствующего в атмосфере; г) участием органического вещества, как правило, отсутствующего в предыдущих типах, и ролью живых организмов; д) широко развитыми процессами комплекссообразования; е) значительным перераспределением катионов и анионов по сравнению с двумя предыдущими типами реакций; ж) широким развитием коллоидно-химических процессов.

Так под различным углом зрения могут быть разобраны разные типы химических реакций, лежащие в основе образования подавляющего большинства известных нам минералов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Angel Fr., Scharizer R. Grundriss der Mineralparagenese. Wien, 1932.
2. Garrels R.M. Mineral equilibria at low temperature and pressure. New York, 1960.
3. Machatschki F. Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Wien, 1953.
4. Nuggli P. Rocks and mineral deposits. San Francisco, 1954.

5. Лазаренко Э.К. Курс минералогии. Ч. I, 1958; Ч. II, 1959; ч. III, 1961.
6. Коржинский Д.С. Зависимость минералообразования от глубины. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1937, № 2, с. 66.
7. Щербина В.В. Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. — В кн.: Вопросы геохимии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
8. Калинин Д.В. Химические процессы образования Таятского железорудного месторождения (Восточные Саяны). — Геохимия, 1961, № 7.
9. Щербина В.В. Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипотенеза. — Геохимия, 1966, № 5.

### ПРОБЛЕМА ГЕОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ\*

Проблема геохимии редких элементов заключается в изучении условий, приводящих к их накоплению в природных объектах (и сопоставление с соответствующими методами технологического концентрирования), причем это накопление может происходить как в самостоятельных минералах редкого элемента, так и путем образования повышенных концентраций (изоморфной примеси) в "чужом" минерале-носителе. Эти благоприятные условия создаются в определенной геологической обстановке — отсюда региональный (металлогенический) аспект этой проблемы. Первыми, небольшими по объему, но проложившими путь для дальнейших исследований были проведенные В.И. Вернадским (1908—1916) [1] спектрохимические определения цезия, рубидия, таллия, индия, скандия и других редких элементов в горных породах и минералах. Для обеспечения развивающейся промышленности требовалось создание достаточной сырьевой базы редких элементов, что и обусловило широкий фронт исследований по геохимии редких элементов. Последнее диктовалось тем, что редкие элементы в силу своих кристаллохимических свойств отчетливо подразделяются на две группы: легко концентрирующихся и рассеянных элементов, почти не образующих своих собственных минералов.

К числу легко концентрирующихся элементов должны быть отнесены такие, как цирконий, о содержании которого можно судить по количеству циркона; бериллий, образующий самостоятельные минералы берилл, фенакит, гелвин и т.д.; вольфрам, образующий вольфрамит и шеелит, и т.д.

Совершенно иначе и намного труднее обстоит дело с рассеянными элементами; без химического или спектрального и других методов анализа невозможно сказать, сколько в данном сфалерите содержится кадмия, индия, галлия, таллия и германия, сколько ванадия — в титаномагнетите, скандия — в роговой обманке или рения — в молибдените. Выявление закономерностей распределения рассеянных элементов требовало наиболее трудоемких исследований, что и определило основное направление исследований по геохимии редких элементов. Способность к рассеянию отдельных элементов в значительной степени обусловила само понятие "редкости" элемента, и вряд ли стоит еще раз повторять тривиальное

\* Геохимия, 1970, № 4, с. 439—444.

значение о том, что среднее содержание многих редких рассеянных элементов выше такового многих более часто встречаемых элементов.

В свое время известным физиком и геохимиком Г.Ф. Гевеши была высказана правильная мысль: "Чем труднее разделяются химические элементы в природе, тем сложнее их технологическое выделение в чистом виде" (напомним, что им был открыт в цирконе гафний и проводились исследования над ниобием и танталом). В зависимости от успехов химической технологии и от распространенности в природе элементы, ранее относившиеся к редким, стали исключаться из их числа, как, например, ванадий и, наоборот, висмут, несмотря на хорошую обособляемость его минералов в силу его малого среднего содержания все чаще относят к числу редких элементов. Все труднее провести отчетливую грань между редкими и "нередкими" элементами.

Предложенная мной чисто условная граница в 0,001% содержания в земной коре как критерий редкости охватывает и такие элементы, как серебро, мышьяк и другие, не относящиеся к редким, несмотря на их низкое содержание в земной коре.

Если для концентрации редких нерассеянных элементов (бериллий, ниобий, цирконий, церий и т.д.) ведущими являются процессы кристаллизационной дифференциации во всем их многообразии, приводящие к накоплению большинства этих элементов в эвтектоидных остаточных расплавах — пегматитах или в пневматолито-гидротермальных образованиях, то для концентрации рассеянных элементов ведущими являются процессы разделения изоморфных смесей [2] и условия ограничения изоморфной смесимости [3], а для неструктурных примесей, таких, как уран в полевых шпатах [4] или бериллий во флюоритах, очень большую роль играют процессы выщелачивания и перекристаллизации. Именно за счет этих процессов приходится относить образования крупных самородков золота и платины, которые во многих кристаллохимически чуждых им минералах, видимо, присутствуют в виде неструктурных примесей. Главной же формой нахождения рассеянных элементов все-таки приходится признать их изоморфное вхождение в кристаллические решетки минералов кристаллохимически сходных элементов большей распространенности.

Содержание данного элемента определяется: 1) присутствием в рассматриваемом регионе (геохимической провинции) интересующего нас элемента в повышенных или пониженных концентрациях; 2) стадией геохимического процесса, оптимальной для концентрации данного элемента; 3) количественным соотношением других химических элементов, присутствующих в рассматриваемой природной физико-химической системе. Так, например, из просмотра большого числа анализов уральских титаномагнетитов можно сделать вывод, что повышенные содержания FeO и MgO благоприятствуют концентрации ванадия и, наоборот, повышенные концентрации MnO препятствуют этому (аналогична роль марганца в оливинах по отношению к содержанию в них никеля). Второй вид влияния сопутствующих элементов — это их "посредническая" роль. Это понятие совершенно умозрительно мной было высказано как предположение о том, что селен, изоморфно входя в сульфиды и благодаря

более крупному размеру своих атомов увеличивая параметры решетки, облегчает вхождение в их решетку еще более крупных атомов теллура. Позже это предположение подверглось сомнению и критике со стороны Н.Д. Синдеевой, было поддержано Г.Г. Зайнуллиным, но настоящее научное подтверждение оно получило в блестящих экспериментальных исследованиях Ю.А. Малевского [5], изучившего систему  $PbS-PbSe-PbTe$  и показавшего, что чем больше селена содержится в галените, тем выше в нем содержание теллура. Другими исследователями это предположение было применено к вхождению в кристаллические решетки редкоземельных элементов.

Следующим примером, когда ведущие элементы своим составом указывают на возможный состав изоморфных примесей, служит сфалерит. Изображая сильно колеблющиеся составы сфалеритов как твердые растворы системы  $ZnS-FeS-MnS$ , можно в поле этой трехкомпонентной диаграммы заштриховать участки наиболее высоких содержаний кадмия (это чаще всего безжелезистые сфалериты, но известны случаи относительно высоких содержаний кадмия и в сильножелезистых сфалеритах), индия (высокожелезистые и марганцовистые сфалериты), галлия (среднежелезистые), таллия (маложелезистые). Таким образом, изоморфные макропримеси своим составом определяют состав микропримесей.

Примером накопления микропримеси может быть назван тот случай, когда замещаемый элемент находится в пониженном против нормы количестве и его дефицитность компенсируется другими сходными элементами, в том числе и редкими. Так, в аргайтовых горных породах, где щелочей больше, чем глинозема, который бы их связал в полевые шпаты и нефелин, содержание галлия, замещающего алюминий, в нефелине выше, чем в нефелине из миаскитовых пород, не пересыщенных щелочами, т.е. из пород, где алюминий не дефицитен.

Аналогично этому в апатите, образовавшемся в средах, где по отношению к фосфатному аниону наблюдается недостаток кальция, последний компенсируется кристаллохимически близким к нему стронцием, хотя с точки зрения энергии кристаллической решетки такое замещение невыгодно. Это явление, прослеженное на примере многих минералов, получило название "компенсационный изоморфизм".

Присутствуя в виде микропримесей в кристаллических решетках минералов-носителей, редкие элементы могут играть роль своеобразных геохимических индикаторов. Так, присутствие селена характерно для сульфидов гидротермальных месторождений, но он практически отсутствует в сульфидах осадочного генезиса, потому что в отличие от серы, которая, окисляясь, образует легкорастворимые сульфаты, селен при окислении образует труднорастворимые селениды окисного железа и тяжелых металлов, а то количество селена, которое поступает в раствор, уже на самых ранних стадиях выпадает в осадок, как только встретится с соответствующим восстановителем, тогда как сульфаты этими восстановителями в сульфиды не переводятся. Следует, однако, оговориться, что наряду с этим существует и специфическая осадочная селенидная формация (селениды меди в девонских песчаниках), возникающая в особых геохимических условиях.

Н.Г. Сретенская [6] показала, что по характеру логарифмического распределения рубидия в пегматитовых микроклинах первой генерации и по присутствию в них галлия и свинца можно судить об их непосредственной кристаллизации из расплава или раствора, тогда как в метасоматически образовавшемся микроклине второй генерации, являющимся продуктом перекристаллизации, содержания галлия и свинца редко падают, а распределение рубидия не отвечает логарифмическому закону Дерна-Хоскинса. Помимо того, что роль геохимических индикаторов могут выполнять отдельные химические элементы, такое же значение могут иметь и количественные отношения между редкими элементами, особенно с близкими химическими свойствами, у таких, как Rb и Cs, Hf и Zr, Nb и Ta, церовые и итровые редкоземельные элементы и др., на что в свое время обратил внимание А.П. Виноградов [7].

Несмотря на очень большое химическое сходство, ниобий обладает несколько более кислотными свойствами, чем тантал, что явствует из констант их основной и кислотной диссоциации [8]:

$$K_{\text{осн Ta}} = \frac{[\text{Ta}(\text{OH})_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{Ta}(\text{OH})_5]} = 1,0 \cdot 10^{-13};$$

$$K_{\text{осн Nb}} = \frac{[\text{Nb}(\text{OH})_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{Nb}(\text{OH})_5]} = 2,5 \cdot 10^{-15};$$

$$K_{\text{кисл Ta}} = \frac{[\text{TaO}_5][\text{H}^+]}{[\text{Ta}(\text{OH})_5]} = 2,5 \cdot 10^{-10};$$

$$K_{\text{кисл Nb}} = \frac{[\text{NbO}_5][\text{H}^+]}{[\text{Nb}(\text{OH})_5]} = 4,0 \cdot 10^{-8}.$$

Отсюда становится понятным, что в стремлении к кислотно-щелочной нейтрализации ниобием (по отношению к танталу) обогащаются щелочные породы, тогда как танталом по отношению к ниобию обогащаются кислые, т.е. гранитоидные, породы.

Одна из любопытных особенностей многих редких элементов — это способность их образовывать карбонатные соединения, причем в отличие от кальция, магния, железа, марганца — преимущественно комплексные карбонатные соединения. Если эта особенность легко объясняется для редкоземельных элементов, которые при валентности, равной трем, и при больших размерах своих ионов имеют сравнительно высокий ионный потенциал, т.е. в диаграмме валентность—ионный радиус лежат в том же секторе, что и кальций, то для таких элементов, как ниобий и тантал, образование легко растворимых комплексных соединений, обнаруженных И.В. Александровым, Т.А. Трусовой и др. [9], кажется парадоксальным. Эта особенность, видимо, не зависит от величины ионного потенциала, потому что устойчивость комплексных карбонатных соединений закономерно увеличивается от лантана к церию, к гадолинию, к иттрию и еще интенсивнее проявлена у скандия. В силу сходства химиче-

ских свойств лантаноидов и актиноидов комплексные карбонатные соединения известны для урана  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ ,  $[\text{U}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ , тория  $[\text{Th}(\text{CO}_3)_6]^{8-}$ , бериллия и т.д. Возможно, ими же объясняется повышенная растворимость циркония и гафния в карбонатных растворах. Именно за счет таких соединений может происходить накопление в карбонатитах ниобия, тантала, циркония, редких земель, урана и тория.

Только совсем недавно (1965 г.) мной и В.А. Киркинским был рассмотрен вопрос о поведении редких элементов при высоких давлениях. Вероятнее всего, с повышением давления будут предпочтительно накапливаться те элементы, ионы которых обладают небольшими размерами. Имеющийся фактический геологический материал подтверждает, что редкие элементы с крупными ионами — уран, торий, редкие земли, ниобий, тантал, цирконий, гафний, молибден и вольфрам, рубидий и цезий — существенно связаны с гранитами, т.е. с верхними частями земной коры (в гранитах же накапливаются и элементы с самыми маленькими размерами их атомов — литий, бериллий, бор), тогда как с основными горными породами связаны такие элементы, как скандий, ванадий (трехвалентны), которые имеют ионы среднего размера.

В основных породах, которым приписывают мантийное происхождение, при заметно пониженных в них содержаниях редких земель иттровые земли (имеющие меньшие размеры своих атомов) доминируют над церовыми с более крупными ионами, тогда как в верхних частях литосферы церовые земли обычно преобладают над иттровыми.

Таким образом, если ранее исследованиями В.М. Гольдшмидта, А.Е. Ферсмана и др. была установлена тенденция в накоплении редких элементов в поздних стадиях геохимических процессов и это нашло свое объяснение в уменьшении энергии кристаллической решетки и соответственно увеличении растворимости соединений ионов крупного размера, к которым относится большинство редких элементов, то именно крупный размер ионов редких элементов, по-видимому, препятствует их накоплению на больших глубинах, где, согласно принципу Ле-Шателье, "уживчивее" оказываются ионы малых размеров.

Очень существенную роль в концентрации и рассеянии элементов играют окислительно-восстановительные процессы, и это в равной степени касается и редких элементов. Из 35 элементов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях земной коры, не менее десяти (V, Ge, Se, Mo, Te, Ce, W, Re, Tl, U) относят к числу редких, в их число не включены такие малораспространенные элементы, как Ag, Au, платиноиды, Hg, Bi, Sb, Sn и некоторые другие.

Известно, что с изменением валентности элемента существенно изменяется растворимость его соединений, т.е. их геохимическая миграционная способность, что приводит к выпадению в осадок — концентрированию в одних случаях или растворению и рассеянию элемента в других [10]. Так, в высших степенях окисления в виде кислотных анионов концентрируются  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{TeO}_3^{2-}$  и  $\text{TeO}_4^{2-}$  в том случае, если присутствуют ионы-осадители  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и отчасти  $\text{Ca}^{2+}$ ; при иных

обстоятельствах, и в частности в слабокислых (например сульфатных) растворах, они способны переноситься и рассеиваться.

Если же эти анионы попадают в среду с частично-углефицированным, не полностью разложившимся органическим веществом или в зону начавшего окисляться сульфидного месторождения, здесь начинают очень сильно проявляться восстановительные процессы, усиленные в случае разлагающейся органики еще и бактериальным воздействием. Относительно легко растворимые ванадиевая и молибденовая кислоты восстанавливаются до труднорастворимых  $V^{3+}$  (минерал монтрозеит  $VO \cdot OH$ ) и  $Mo^{4+}$  — гидраты  $MoO_2$ . Легкорастворимые соединения  $Ge^{4+}$ , как показали исследователи, легко переходят в труднорастворимые соединения  $Ge^{2+}$ ; аналогично  $ReO_4^-$  и  $UO_2^{2+}$  переходят в осадок в виде  $ReO_2$  и  $UO_2$ ; селен в углях встречается либо в виде самородного, либо образует селениды в присутствии осадителей — катионов тяжелых металлов.

Таким образом, восстановительная среда является благоприятной для концентрирования большинства редких элементов, тогда как для многих "частых" элементов — железа, марганца, кобальта, никеля, титана, свинца — благоприятной оказывается окислительная среда:  $Fe^{2+} \rightarrow FeO \cdot OH$  (выпадение из растворов гидроокислов железа), то же самое для марганца:  $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$  (отложение пиролюзита) — или для свинца:  $Pb^{2+} \rightarrow PbO_2$  (образование платтерита).

По этой же схеме в щелочной среде происходит окисление одновалентного таллия с образованием минерала авиценита  $Tl_2O_3$ , окисление  $Ce^{3+}$  до более гидролизующегося  $Ce^{4+}$  (выпадение гидроокисей) и осаждение известняками ионов  $[WO_4]^{2-}$  [11].

Концентрация урана в окислительных условиях происходит в том случае, когда он образует минералы со слоистыми решетками, слои которых могут рассматриваться как комплексные урано-ванадатные, урано-фосфатные или урано-арсенатные анионы, а катионами служат  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , легко подверженные катионному обмену. Таким образом, процессы комплексобразования, при которых возникают труднорастворимые соли, для концентрации редких элементов представляют весьма существенный фактор.

И последнее, о чем необходимо сказать, — это окисно-сульфидные равновесия, играющие для редких элементов очень большую роль. Такие редкие элементы, как Cd, Ga, In, Tl, Ge, V, Mo, W, Re, встречаются в природе как в виде сернистых соединений (в сфалеритах, в германите, сульваните, молибдените, джезказганите и др.), так и в виде окисных (например, галлий — в алюмосиликатах, в бокситах и т.д., таллий — в слюдах и т.д.). Как правило, сульфиды обладают значительно меньшей растворимостью, чем соответствующие окисные соединения, поэтому переход их в сульфиды является благоприятным для их накопления. Однако при этом нельзя забывать и того обстоятельства, что под действием щелочных сульфидных растворов ряд сульфидов редких элементов переходит в раствор в виде легкорастворимых тиосолей  $Na_2MoS_4$ ,  $Na_3VS_4$ ,  $KReS_4$ ,  $K_2GeS_3$  и т.д. Само равновесие



(или вместо  $H_2S$  соответственно  $NaSH$  или  $Na_2S$ ) в зависимости от рН среды, концентрации  $S^{2-}$ -иона, температуры и, возможно, давления для разных редких элементов может очень сильно сдвигаться как вправо, так и влево.

Наиболее тиофильными элементами являются кадмий, молибден и рений, причем в окисной форме молибден рассеивается в породообразующих минералах, и в частности, в гранитоидных породах — в плагиоклазах [12], несколько меньше его содержится в биотите. В рудных концентрациях эти элементы находятся в форме сульфидов. Наименее тиофильными свойствами обладают вольфрам и ванадий, только в исключительных случаях образующие сульфидные минералы, и, наконец, промежуточное положение занимают Ga, In, Tl, Ge. Из них галлий наименее тиофил: в гидротермальных полиметаллических месторождениях содержание галлия в сфалерите бывает ниже, чем в находящихся с ним в парагенезисе хлорите и сериците. Главная масса галлия земной коры содержится, безусловно, в алюмосиликатах, но в условиях высокой сульфидности (и щелочности?) его концентрация в сфалерите повышается. Галлит  $CuGaS_2$  — весьма редкий минерал.

Хотя для таллия известны такие минералы, как лорандит  $TlAsS_2$ , врбаит  $Tl_4Hg_3Sb_2As_8S_{20}$ , гатчит  $(Pb, Tl)_2AgAs_2S_5$ , гучинсонит  $Ag_2(Pb, Tl)As_5S_{10}$ , халькоталлит  $Cu_3TlS_2$  и крукезит  $(Cu, Ta, Ag)_2Se$ , кроме того, таллий в заметных количествах содержится в сфалеритах, марказитах и сульфидах меди, все же главная масса таллия содержится в рассеянном состоянии в слюдах, микроклине и т.д. Специальные эксперименты и термодинамические подсчеты позволяют количественно выразить равновесные условия между окислами и сульфидами редких элементов.

Задачами сегодняшнего дня, стоящими перед геохимией редких элементов, являются:

1. Всестороннее изучение распределения редких элементов в различных минералах и горных породах для выявления как положительных, так и отрицательных условий их концентрации.

2. Использование редких элементов и количественных соотношений между сходными элементами как геохимических индикаторов, характеризующих условия минералообразования (температура, давление, щелочность или кислотность среды, окислительно-восстановительная обстановка) и регионально-геохимические (металлогенические) особенности.

3. Использование редких элементов при определении возраста немых осадочных толщ.

Разные аспекты, в которых была рассмотрена проблема геохимии редких элементов, свидетельствуют о ее многогранности, что в значительной степени определяется не химическими свойствами редких элементов, а их распространенностью и соотношением с распространенностями более "частых" элементов, кристаллохимически близких к редким элементам. Только глубокий, всесторонний подход к этой проблеме обеспечит успех ее разрешения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Вернадский В.И.* Заметки о распространении химических элементов в земной коре, I, II. – Изв. Академии наук, 1909, 3; III, там же, 1910, 4; IV, там же, 1911, 5; V, там же, 1911, 5; VI, там же, 1916, 10.
2. *Щербина В.В.* О разделении изоморфных элементов. – В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965.
3. *Щербина В.В.* Причины ограничения изоморфизма. – Геохимия, 1969, № 11.
4. *Таусон Л.В.* К геохимии урана в гранитоидах Черновинского массива (Горный Алтай). – Геохимия, 1956, № 3.
5. *Малевский А.Ю.* О влиянии селена на изоморфное замещение серы теллуrom в сульфидах. – Докл. АН СССР, 1963, 152, № 1.
6. *Сретенская Н.Г.* Распределение рублидия, таллия и свинца в калиевых полевых шпатах из редкометалльных гранитных пегматитов в связи с проблемой их генезиса: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: Ин-т минерал., геохим. и кристаллохим. редких элементов, 1966.
7. *Виноградов А.П.* О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. – Докл. АН СССР, 1944, 44, № 2.
8. *Бабко А.К., Лукачина В.В., Набиванец Б.И.* Растворимость и кислотно-основные свойства гидратов окисей тантала и ниобия. – Ж. неорг. химии, 1963, 8, № 8.
9. *Александров И.В., Трускова Т.А., Тулицын Б.П.* Ниобий и тантал в углекислых растворах. – Геохимия, 1969, № 6.
10. *Щербина В.В.* Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов. – Докл. АН СССР, 1949, 67, № 3.
11. *Студеникова З.В., Глинка М.И.* Эволюция содержаний молибдена и вольфрама в породах геосинклиальной зоны Северного Кавказа и связь их с образованием рудных месторождений. – В кн.: Химия земной коры. М.: "Наука", 1964, т. 2.
12. *Студеникова З.В., Глинка М.И., Корнилова К.И.* К геохимии вольфрама и молибдена. – В кн.: Международный геологический конгресс, XXI сессия, доклады советских геологов. М.: Госгеолтехиздат, 1960.

## ИЗОМОРФИЗМ И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ

## К ВОПРОСУ О КОМПЕНСАЦИОННОМ ИЗОМОРФИЗМЕ\*

Настоящая статья ставит своей целью рассмотрение явления компенсационного изоморфизма, еще почти не освещенного в литературе, несмотря на то что это явление служит объяснением одной из причин изоморфного замещения в определенных физико-химических условиях кристаллизации. Под компенсационным изоморфизмом мы понимаем такой случай изоморфного замещения, когда замещаемый элемент присутствует в окружающей среде в относительно недостаточном количестве и процесс изоморфного замещения является пополнением этого недостатка, иначе говоря, направлен в сторону компенсации дефицитного компонента той природной физико-химической системы, из которой происходит кристаллизация.

Таким образом, недостаток одного из главных компонентов минерала компенсируется другим компонентом, родственным недостающему в отношении своих кристаллохимических свойств. В результате такого рода компенсации дефицитного элемента соотношение между числом катионов и анионов выравнивается и, приобретая компенсирующий элемент, минерал с дефицитным компонентом присутствует в несколько большем количестве, чем это следует из данных химического состава. С другой стороны, компенсация дефицитного иона путем изоморфного замещения освобождает находящийся в избытке анион от необходимости образования новых минералов. Короче говоря, относительно пониженная концентрация в расплаве или растворе какого-либо компонента ведет в процессе кристаллизации к усиленному изоморфному замещению соответствующего иона (или атома) наиболее близким по своим кристаллохимическим особенностям ионом. Поэтому минералы дефицитного компонента будут особенно богаты изоморфными примесями. Причина такого изоморфного замещения, очевидно, лежит в соотношении концентраций химических элементов в тех расплавах или растворах, из которых выкристаллизовались рассматриваемые минералы. Таким образом, понятие "компенсационный изоморфизм" стремится дать объяснение одной из многих причин явлений изоморфизма, с одной стороны, а, с другой стороны, стремится указать дальнейшие возможные пути исследования количественных закономерностей в явлении изоморфизма, связанных с физико-химическими условиями, в частности с таким фактором, как концентрация. Действительно, большее или меньшее количество изоморфных примесей в изучаемом минерале, кроме того, что зависит от темпера-

\* В кн.: Академик В.И. Вернадский: К 50-летию научно-педагогической деятельности. Л.: Изд-во АН СССР, 1936, с. 71–76.

турных и ряда других условий кристаллизации, зависит еще от соотношения в расплаве (растворе) тех компонентов, которые слагают минерал.

Следует отметить, что понятие "компенсационный изоморфизм" совершенно отличается от понятия "изоморфная компенсация" [1], заключающегося в том, что если, например,  $\text{Ca}^{2+}$  в диопсиде замещается через  $\text{Na}^+$ , то, чтобы компенсировать еще одну валентность  $(\text{SiO}_3)^{2-}$  комплекса, нужно  $\text{Mg}^{2+}$  заместить элементом, обладающим валентностью на единицу большей, например  $\text{Fe}^{3+}$ , и таким образом явление "изоморфной компенсации" сводится к компенсации ионных зарядов в кристаллической решетке. Проиллюстрируем процесс компенсационного изоморфизма на следующих конкретных примерах.

Детальное изучение химического состава хибинского нефелина [2, 3] привело к определенному выводу, что часть алюминия хибинского нефелина изоморфно замещается трехвалентным железом. Это явление прекрасно согласуется с тем фактом, что в хибинских горных породах соотношение

$$(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$$

и избыток щелочей после образования алюмосиликатов с соотношением 1 : 1 начинают связываться в форме ферросиликатов, т.е. эгирина, некоторых щелочных амфиболов, лепидомелана и т.д. Соответственно и хибинский нефелин, кристаллизовавшийся в условиях избытка щелочей и относительного недостатка глинозема, естественно обогатился окисным железом, компенсирующим недостаток алюминия. Содержание железа достигает величины 0,61% [3] — 0,72% [2] от общего состава нефелина.

В подтверждение сказанного выше должно иметь место и обратное явление, т.е. нефелин, выкристаллизовавшийся из относительно богатых глиноземом расплавов, не должен содержать в своем составе в качестве изоморфной примеси окисного железа. В действительности мы имеем вполне согласующиеся с этим выводом факты.

1. Нефелины некоторых пегматитовых жил в миаскитах Среднего Урала почти лишены железа [4]. Соотношение между щелочами и глиноземом было равно или меньше единицы, о чем говорит парагенезис встречающихся минералов в нефелиновых пегматитах этого типа: полное отсутствие эгирина, наличие биотита (вместо лепидомелана Хибин) и, что особенно характерно, некоторые миаскиты содержат даже корунд [5], явно указывающий на относительный избыток глинозема.

2. Несмотря на богатство хибинских горных пород и пегматитовых жил кальциевыми минералами (роговые обманки, эвколит, титанит, пектолит, канкринит и др.), приходится полностью согласиться с данными М.П. Фивега [6], что в условиях кристаллизации апатито-нефелиновых пород Хибинского апатитового месторождения кальций, по отношению к  $\text{P}_2\text{O}_5$  при наличии  $\text{TiO}_2$  и т.д., находится в качестве дефицитного элемента. Этот дефект компенсировался, с одной стороны, стронцием, содержание которого достигает в апатите 2%, с другой стороны, — редкими землями (содержится до 0,7%) и небольшим количеством щелочей (последние согласно гетеровалентному изоморфизму:  $2\text{Ca}^{2+} = \text{Na}^+ \text{Ce}^{3+}$ ; ионные радиусы перечисленных выше элементов:  $\text{Ca}^{2+} = 1,06$ ,  $\text{Na}^+ = 0,98$ ,

$TR = 1,18-0,99$ ,  $Str^{2+} = 1,27$ ). Химические анализы хибинского апатита, произведенные и И.Д. Старынкевич-Борнеман [7], полностью подтверждают представление о компенсационном изоморфизме.

Мы вправе ожидать лишенных редких земель апатитов из канкринитовых сиенитов и других богатых кальцием горных пород\*.

(Отсутствие  $TR_2O_3$  в апатитах богатой известью габброидной магмы, к сожалению, не может служить подтверждением сказанного выше вследствие того, что габброидная магма сама абсолютно бедна редкоземельными элементами). Что касается редкоземельных апатитов горы Высокой на Урале, то нахождение в них редких земель в связи с их генезисом требует иного объяснения.

3. Третьим примером могут быть продемонстрированы уральские хромиты, выкристаллизовавшиеся из перидотитов и дунитов, относительно очень богатых магнием. Богатство магнием уральских оливиновых горных пород может служить характеристикой петрографической провинции этих пород Урала. Соотношение  $Mg/Fe$  в уральских ультраосновных породах таково, что оно не могло не влиять и на химический состав уральских хромитов. При рассмотрении их химических составов, приведенных в прекрасной работе С.А. Вахромеева [8], невольно бросается в глаза то же самое резкое проявление магния, выразившееся также в химическом составе почти всех уральских хромитов. Если мы возьмем соотношение между  $MgO$  и  $Al_2O_3$ , находящимися в хромите, то молекулярное количество  $MgO$  значительно больше молекулярного количества  $Al_2O_3$  и тем самым, выражаясь устарелым минералогическим языком, мы можем принять в уральских хромитах наличие "молекулы"  $MgCr_2O_4$  или, изображая интересующие нас соотношения схематически, состав уральских хромитов можно выразить  $(Fe, Mg)Cr_2O_4$ , т.е. дефект двухвалентного железа в уральских оливиновых породах компенсируется магнием, что особенно наглядно видно из химических анализов уральских хромитов. С другой стороны, если мы рассмотрим химические составы хромитов южноафриканских платиноносных пород [9], характеризующихся значительно более сильно проявившейся ролью закисного железа (гортонолиты и т.д.), то и состав этих хромитов соответственно отличается от уральских, и для приводимого примера мы имеем преобладание компонента  $FeCr_2O_4$ .

Последний, четвертый пример является несколько более трудным в смысле деталей минералогического состава титаномагнетитов и может быть в известном смысле подвержен критике, но тем не менее соотношение химических элементов и тех компонентов, в форме которых они присутствуют, полностью подтверждает идею компенсационного изоморфизма.

Если в приведенном выше примере перидотитам и дунитам Урала была дана характеристика как богатых магнием ультраосновных пород, то для средних основных пород Урала (пироксенитов и в особенности горнблендитов) характерным является, наоборот, повышенное содержа-

\* В анализах И.Д. Старынкевич-Борнеман содержание редких земель в апатитах Слюдянки (в месторождении встречается кальцит!) значительно ниже.

ние двухвалентного железа [10]. Последнее находит свое выражение в составе роговых обманок, хлоритов и также титаномагнетитов. На последнем минеральном комплексе, особенно характерном для горнблендитов, остановим наше внимание. В отличие от классических норвежских месторождений Эккерзунд-Зогендаля, где титаномагнетиты являются комплексом гематит + ильменит, уральские титаномагнетиты являются комплексом магнетит + ильменит, содержащим все же некоторое количество гематита. Таким образом, основное отличие между этими двумя типами титаномагнетитов заключается в наличии FeO в уральских титаномагнетитах. Стремление к обогащению окисью железа в уральских титаномагнетитах выразилось в замене ее такими компонентами, как  $V_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ , частично заместившими трехвалентное железо в кристаллической решетке магнетита титаномагнетитов. Содержание ванадия в уральских титаномагнетитах достигает в среднем из 118 анализов содержания 0,56%  $V_2O_3$ , тогда как, по приводимым Фогтом [11] данным, в норвежских титаномагнетитах содержание  $V_2O_3$  едва достигает 0,2%. Таким образом, совершенно очевидно, что концентрация  $V_2O_3$  проявилась в тех природных физико-химических системах, в которых ведущая роль принадлежит не окисному, но связывающему его в форме магнетита двухвалентному железу.

Рассмотренное явление особенно характерно для окисных соединений или, выражаясь более обще, оно характерно для минералов, построенных литофильными элементами. Но и для халькофильных элементов это явление имеет место. В качестве примера обратного явления можно указать на то, что содержание селена и теллура в колчеданных месторождениях Урала, относительно высокое, становится совершенно низким для месторождений, где процесс сульфидизации имел преобладающее значение и присутствующая в избытке сера стремилась, как только возможно, связаться с теми металлами, с которыми она способна дать устойчивые соединения. Это стремление проявилось в образовании березитов Березовска, своеобразного сульфидного "грейзена", из которого нацело извлечено окисленное железо, переведенное в сульфид-пирит, причем силикатовые минералы превращены в агрегат полевого шпата, кварца и белой слюды (серицита), затем в полном переводе мышьяка из анионной в катионную форму (отсутствие арсенопирита даже там, где он мог бы образоваться, и наличие титанита) и, наконец, в вытеснении (или недопущении) селена и теллура из кристаллических решеток сульфидных минералов, в которых они могли заместить присутствующую в данном случае в большом избытке серу (конечно, не элементарную, но в виде тех или иных ее соединений). Это пример, встречающий много возражений и могущий иметь и другие толкования, приведен лишь как одно из возможных объяснений необычного для Урала отсутствия селена и теллура в сульфидах Березовска. Тем не менее, рассмотрение изоморфных взаимоотношений в сульфидах на фоне изложенных выше идей компенсационного изоморфизма может дать ряд интереснейших выводов и для этой группы минералов.

Перечисленные факты достаточно ясно подтверждают объяснение для ряда случаев повышенного содержания изоморфных примесей как компенсации ими недостаточного количества замещаемого элемента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ферман А.Е. Геохимия. Л.: Госхимтехиздат, 1933. Т. 1.
2. Шербина В.В. Анализы Хибинского нефелина. — Докл. АН СССР, 1931, № 8.
3. Кулланда В.Р. Природа железа в нефелиновой части Хибинской нефелиновой руды. — В кн.: Хибинские апатиты. Л.: Госнаучтехиздат, 1931, т. III, с. 45–51.
4. Карандеев В.В. К вопросу о химическом составе нефелина. — Изв. Акад. наук. Сер. 6, 1913, 7, с. 267.
5. Кузнецов Е.А. Щелочные породы. — В кн.: Тр./Ин-т прикл. минерал. и петрографии, 1930, вып. 48, с. 15.
6. Фивег М.П. Кукисвумчоррское апатитовое месторождение в Хибинской тундре. — Минерал. сырье, 1930, 5, с. 684.
7. Старынкевич-Борнеман И.Д. Содержание редких земель в апатитах. — Докл. АН СССР. Сер. А, 1924, с. 39.
8. Вахромеев С.А. Хромиты (хромшпинели) Урала и их классификация. Свердловск: ГИЗ, 1935.
9. Вагнер П.А. Месторождения платины и рудники Южной Африки. М.: Цветметиздат, 1932, с. 54–56.
10. Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрография. Л.: НХТИ, 1925.
11. Beuschlag F., Krusch P., Fogt. Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine. Stuttgart, 1910, I, S. 249–250.

### ХИМИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ УСТОЙЧИВОСТИ МИНЕРАЛОВ\*

При изучении законов парагенезиса минералов очень важно взаимное распределение химических элементов, сочетаний различных катионов с различными анионами с образованием в данных геохимических условиях наиболее устойчивых парагенетических ассоциаций минералов. При решении этой задачи полезно воспользоваться некоторыми эмпирическими правилами и положениями.

1. Наиболее распространенные минералы при прочих равных условиях являются и наиболее устойчивыми.

2. Если два катиона А и В могут образовать в природных условиях соединения с анионами X и Y, то химическая реакция  $AU + BX \rightleftharpoons AX + BU$  протекает всегда в сторону более устойчивой, реально наблюдаемой в природе комбинации катионов с анионами.

3. Достаточно устойчивые минералы для многих горных пород и типичные для одной геохимической обстановки становятся неустойчивыми и нетипичными для других геохимических условий. Например, вместо таких устойчивых и распространенных минералов, как циркон, ильменит, биотит, в ультращелочных породах образуются эвдиалит, рамзаит и щелочная роговая обманка.

4. В соответствии с химическими законами природные процессы протекают обычно в направлении образования наиболее труднорастворимых, наиболее тугоплавких соединений и энергетически наиболее выгодных.

\* В кн.: Минерал. сырье. М.: Госгеолтехиздат, 1969, вып. 7, с. 39–44

5. В природных сочетаниях химических элементов большое значение имеет и неравномерная их распространенность в земной коре, это всегда необходимо учитывать при решении поставленных задач.

В свете высказанных положений рассмотрим ряд намечающихся закономерностей для отдельных групп минералов: силикатов, фосфатов и титанатов.

### Магматогенные силикаты

Распространенность минералов и их парагенетические ассоциации в значительной степени определяются характером сочетаний слагающих их компонентов. Характерная для большей части магматических горных пород однотипность минералов, парагенетические их ассоциации и изучение реакций, протекавших в расплавах, заставляют предполагать в них наряду с недиссоциированными молекулами присутствие катионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ ) и анионов ( $SiO_4^{4-}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ), сложно построенных  $AlSiO_4^-$ ,  $AlSi_3O_8^-$  и еще более сложных бороалюмосиликатных анионов. Сочетание катионов и анионов определяется правилом, согласно которому более сильное основание, т.е. более щелочной элемент, вступает в реакцию с более сильной кислотой. Для водных растворов степень щелочности и кислотности нетрудно определить измерениями величины pH, для силикатных расплавов кислотность среды определяют с позиций теории аprotонных, или, иначе, безводородных, кислот. Пока мы не умеем точно измерять силу кислот силикатного расплава, но можем ее определить приблизительно по интенсивности и направленности протекающих реакций. Степень щелочности элементарных катионов силикатного расплава выражается при помощи их ионных потенциалов, упрощенно понимая последние как отношение валентности к ионному радиусу. Чем меньше величина ионного потенциала, тем "щелочнее" данный элемент; катионы, типичные для силикатных расплавов, располагаются в ряд Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg . . . , далее следует алюминий и одним из последних, наименее щелочным, является бериллий.

Соответственно этому ряду имеются такие природные соединения: для бериллия — только ортосиликат — фенакит  $Be_2SiO_4$ , метасиликат бериллия в природе не известен; для магния — вполне устойчивый ортосиликат  $Mg_2SiO_4$  (оливин) и не менее устойчивый метасиликат  $MgSiO_3$  — энстатит; для кальция уже очень малоустойчивый ларнит  $Ca_2SiO_4$ , но еще вполне устойчивый метасиликат  $CaSiO_3$  — волластонит; для бария известен силикат состава  $BaSi_2O_5$  — санборнит.

Приравнивая все рассмотренные кремневые кислоты к четырехосновой ортокремневой кислоте, получаем для них  $H_4SiO_4$ ,  $H_4Si_2O_6$ ,  $H_4Si_3O_8$ ,  $H_4Si_4O_{10}$  с возрастающей силой кислотности по мере полимеризации, т.е. увеличения числа  $SiO_2$ , входящего в состав силикатного аниона. Поскольку калий в соответствии с ионным потенциалом представляет собой более сильную щелочь, чем натрий, то, исходя из парагенезиса нефелина  $NaAlSiO_4$  с микроклином  $KAlSi_3O_8$  (и отсутствия ассоциации калиофилита  $KAlSiO_4$  или лейцита  $KAlSi_2O_6$  с альбитом  $NaAlSi_3O_8$ ), можно судить о том, что кислота, образуемая анионом

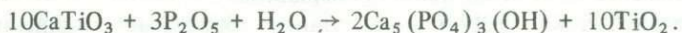
$\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ , является более сильной, чем "нефелиновая" кислота  $\text{AlSiO}_4^-$ . По сравнению с "полевошпатовой" кислотой "турмалиновая" бор-алюмокремневая кислота является еще более сильной. В свете этих представлений многие из парагенетических ассоциаций магматогенных силикатов становятся понятными.

### Эндогенные фосфаты

Фосфор, подобно кремнию, является типичным кислотообразующим элементом, но число его эндогенных минералов несравненно меньше, чем у кремния. Это обусловлено не только тем, что фосфора в земной коре в 235 раз меньше, чем кремния, и поэтому вся эндогенная геохимия фосфора разыгрывается на фоне силикатных физико-химических систем, но главным образом резким количественным преобладанием фосфата кальция-апатита над всеми остальными природными фосфатами.

По данным А.Е. Ферсмана [1], около 95% фосфора земной коры связаны в апатите. Последний является устойчивым минералом в гранитах, в габбро, в ультраосновных породах и в щелочных сиенитах, включая и ультращелочные разности, в интрузивных, в жильных и эффузивных фациях, так как апатит обладает способностью выделяться в очень большом интервале температур и давлений. Затруднительно назвать эндогенные геохимические условия, в которых апатит был бы неустойчив, или указать минерал, состав которого свидетельствовал бы о том, что апатит одновременно с ним образоваться не может.

Парагенезис апатита с кварцем заставляет предполагать, что в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$  (и фтористых или хлористых соединений) волластонит неустойчив и будет разлагаться с образованием кварца и апатита. По-видимому, это в какой-то степени может быть отнесено и к другим кальциевым силикатам и даже к алюмосиликатам, так как известен парагенезис апатита с силлиманитом и квантитом. То же можно сказать и о перовските  $\text{CaTiO}_3$ , в результате реакции которого с  $\text{P}_2\text{O}_5$  образуется устойчивая парагенетическая ассоциация рутила и апатита:



Такая большая устойчивость фосфата характерна только для кальция и не распространяется на другие элементы щелочных земель: минерал вагнерит  $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{F}$  очень редок и возникает в особых условиях, а стронций и барий в эндогенных процессах самостоятельных фосфатов не образуют. Стронций в виде изоморфной примеси иногда в довольно высоких концентрациях присутствует в некоторых апатитах.

Из других фосфатных минералов должна быть названа группа марганцовисто-железистых фосфатов пегматитовых жил: триплит  $(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{PO}_4\text{F}$  и минералы ряда литиофилита — трифилиита  $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ , образующиеся в бедной кальцием среде или в условиях большого избытка  $\text{P}_2\text{O}_5$  по отношению к  $\text{CaO}$ . Большое значение имеют фосфаты редких земель — богатый церием моноклинный монацит  $(\text{Ce}, \text{Th})\text{PO}_4$ , образующий промышленные скопления (в виде россыпей), и несравненно более редкий тетрагональный иттриевый фосфат — ксенотим  $\text{YPO}_4$ . Характерно отсутст-

вие природных фосфатов циркония, хотя известно, что фосфат циркония является одним из наиболее труднорастворимых и устойчивых фосфатов, а в природе циркон и эвдиалит являются постоянными спутниками апатита. Фосфат циркония не может образоваться даже в условиях, когда количество  $P_2O_5$  превышает стехиометрически потребное для  $CaO$  соотношение и избыточная  $P_2O_5$  связывается с TR, Sr, Mn, Na, входящими в состав апатита в виде изоморфных примесей (например, в хибинских месторождениях). Однако и в этом случае фосфат циркония не образуется. В поверхностных условиях известно несколько минералов — фосфатов окиси железа и фосфатов алюминия, тогда как в эндогенных условиях, за исключением амблигонита  $LiAlPO_4F$ , фосфаты алюминия и железа малоустойчивы, вместо них образуются другие фосфатные минералы. Особое место занимают фосфатные минералы бериллия, которые обычно образуются позже силикатных его минералов и в ряде случаев, по-видимому, являются продуктами замещения берилла.

Рассматривая положение в Периодической системе важнейших элементов, образующих природные эндогенные фосфаты, можно видеть, что они ложатся на одну из диагоналей, впервые отмеченных А.Е. Ферсманом для ионов почти одинаковых размеров, но разных валентностей ("закон диагональных рядов"). Однако данная "диагональ" несколько более круто падающая, а именно литий—кальций—редкие земли—торий. Этот ряд может быть назван рядом фосфатных элементов, подобно тому как диагональный ряд титан—ниобий—вольфрам [2] является рядом железисто-марганцовистых соединений. Это приводит к выводу о том, что в основе повышенной устойчивости эндогенных фосфатов кальция, редких земель, тория и лития лежат кристаллохимические причины, связанные с величиной ионов и их валентности, но более сложной зависимостью, чем величина ионного потенциала, изменяющаяся для указанных элементов следующим образом:  $Li^+ = 1,3$ ,  $Ca^{2+} = 1,9$ ,  $Ce^{3+} = 2,5$ ,  $TR^{4+} = 3,6$ .

Не увенчались успехом попытки найти объяснение большей устойчивости фосфата кальция по сравнению с фосфатами магния, стронция и бария, исходя из их произведений растворимости и других термодинамических и физико-химических констант. Эти величины для фосфата кальция занимают промежуточное положение в ряду фосфатов  $Mg-Ca-Sr-Ba$  или очень близки и не объясняют с позиций термодинамики преобладающую распространенность фосфата кальция — апатита. Объяснение такой исключительной устойчивости апатита приходится искать в кристаллохимии, а именно в оптимальном отношении размеров ионов  $Ca^{2+}$  и  $PO_4^{3-}$  и в присутствии фтора, увеличивающего устойчивость апатита. Это отношение (ионные радиусы даны по В.М. Гольдшмидту) составляет

$$\frac{r_i Ca^{2+}}{r_i PO_4^{3-}} = \frac{1,06}{2,38} = 0,445 \text{ для двухвалентного кальция;}$$

$$\frac{r_i Ce^{3+}}{r_i PO_4^{3-}} = \frac{1,18}{2,38} = 0,496 \text{ для трехвалентного церия;}$$

$$\frac{r_i Li^+}{r_i PO_4^{3-}} = \frac{0,78}{2,38} = 0,32 \text{ для одновалентного лития.}$$

Ниже и выше этих отношений для ионов соответствующей валентности устойчивость фосфатов убывает. Закономерное изменение с валентностью величины оптического отношения указывает на зависимость его и от валентности катиона. Кристаллохимическая основа высокой устойчивости апатита следует и из диагонального ряда литий-кальций-лантаноиды-торий, характерного для фосфатов.

### Титанаты и титаносиликаты

Титанаты не являются солями в узком смысле этого слова, и титан в ильмените (и других минералах этого ряда) играет роль катиона. В два раза большая валентность титана по сравнению с железом, марганцем или магнием при одном и том же координационном числе обеспечивает в два раза более прочную связь кислорода с титаном, чем с железом. Все это позволяет признать существование ряда титанатов. Широкая распространенность ильменита в основных, средних, кислых и щелочных породах свидетельствует о его очень большой устойчивости. Слабая реакционная способность ильменита проявляется и в отношении его к выветриванию (примером могут служить ильменитовые россыпи).

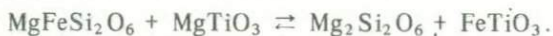
Разрушение ильменита в эндогенных условиях осуществляется в следующих случаях: при взаимодействии с окисью хрома, не связанной с закисным железом  $\text{FeTiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$  (парагенезис рутила с хромитом наблюдался в одном из южноуральских месторождений); при неустойчивости ильменита в известково-силикатных скарнах, разлагающегося с образованием сфена



при ассоциации сфен-магнетита, кроме скарнов, встречающейся в нефелиновых пегматитах в миаскитах Среднего Урала. В этой обстановке титан также не сочетается с закисным железом.

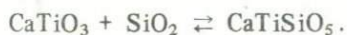
Хотя двухвалентное железо изоморфно с магнием и двухвалентным марганцем и примеси этих элементов, особенно марганца, часто встречаются в ильменитах, наряду с этим существуют и самостоятельные минералы — гейкилит  $\text{MgTiO}_3$  и пирофанит  $\text{MnTiO}_3$ .

Т.Г. Сахама и Д.Р. Торгесон [3] изучили реакцию гиперстена с гейкилитом или энстатита с ильменитом



По мнению этих авторов, при высоких температурах такая реакция частично смещается влево. Чем выше температура, тем больше это смещение и больше возможности для образования гейкилита. Малая распространенность гейкилита в магматических породах обусловлена тем, что он способен реагировать с двухвалентным железом, входящим в состав магнезиальных силикатов с образованием ильменита, согласно приведенной реакции. Ильменит, гейкилит, пирофанит кристаллизуются в структуре корунда-ильменита, и ни один из них не способен присоединять к себе кремнекислоты. С переходом к титанату кальция — перовскиту — вследствие увеличения ионного радиуса катиона происходит морфотроп-

ное изменение: вместо решетки корунда  $\text{CaTiO}_3$  кристаллизуется в структуре перовскита и, кроме того, приобретает способность присоединять  $\text{SiO}_2$  с образованием сфена



Титаносиликаты образуют соединения со стронцием и барием. Для последнего известен минерал бенитоит  $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ , более богатый  $\text{SiO}_2$ , чем сфен, аналогично тому, как санборнит  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$  более богат  $\text{SiO}_2$ , чем волластонит  $\text{CaSiO}_3$ . При увеличении радиуса двухвалентного катиона граница начала образования титаносиликатов лежит между  $\text{Mn}^{2+}$  ( $r_i = 0,91 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r_i = 1,06 \text{ \AA}$ ).

Что касается натрия, то природные титаниты для него неизвестны, за исключением титаносиликата — рамзита  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ . Возможно, что литий мог бы образовать устойчивый в природных условиях титанат, но такой минерал еще не открыт. Для трехвалентных элементов известны только титанаты, в природе не существует трехвалентного элемента с таким большим размером иона, чтобы он мог образовать титаносиликат типа рамзита или сфена. Чевкинит, ринколит, мозандрит и др. обладают более сложным составом с Ca, Na и другими элементами. Наименьшим трехвалентным катионом, дающим соединения с  $\text{TiO}_2$ , является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , для которого известны псевдобрукит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  и аризонит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ .

Титанаты известны также для четырехвалентных урана и тория: смирновит  $2(\text{TR}, \text{U}, \text{Ca}_2)\text{Ti}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и торутит; простые титаносиликаты неизвестны. Катионы с радиусом меньше определенного для данной валентности вообще не способны к образованию не только титаносиликатов, но даже и титанатов. Так, среди четырехвалентных элементов цирконий и гафний ( $r_i = 0,87 \text{ \AA}$ ) уже не способны образовывать титанаты; из трехвалентных элементов титанатов не образует алюминий ( $r_i = 0,57 \text{ \AA}$ ) и, возможно, галлий ( $r_i = 0,62 \text{ \AA}$ ); среди двухвалентных катионов — бериллий ( $r_i = 0,34 \text{ \AA}$ ); синтезировать титанат бериллия даже искусственным путем не удалось —  $\text{BeO}$  не прореагировал с  $\text{TiO}_2$ .

Все эти взаимоотношения могут быть нанесены на диаграмме ионный радиус—валентность. А так как отношение  $w/r_i$  отвечает ионному потенциалу, то способность элементов образовывать титаносиликаты или только титанаты связана с величиной ионного потенциала, т.е. со щелочно-кислотными свойствами данного элемента. При значениях  $w/r_i > 4,6$  титанаты не образуются (у Zr это отношение равно 4,60, у Al — 5,26, у Be — 5,88); в интервале значений 4,6—2,2 образуются только титанаты, ниже 2,2 — титанаты и титаносиликаты (у Ca это отношение составляет 1,89), при значении 1,02 (натрий) образуются только титаносиликаты. Можно говорить о том, что  $(\text{TiSi}_3\text{O}_9)^{2-}$  обладает более кислотными свойствами, чем  $(\text{TiSiO}_5)^{2-}$ .

Максимум устойчивости титанатов (если исходить из того, что из всех титанатов наиболее устойчивым является ильменит) должен отвечать отношению (2,41) валентности к ионному радиусу. Для сопоставления с трехвалентными элементами в качестве примера может быть рассмотрен иттрий, образующий титанаты, у которого отношение  $w/r_i$  несколько

выше и равно 2,83. Приведенные данные позволяют с позиций химии и кристаллохимии интерпретировать устойчивость минералов, в значительной степени определяющих их распространенность и возможность участия в разнообразных парагенетических ассоциациях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ферсман А.Е. Апатит, его месторождение, геохимия, запасы и экономика. — В кн.: Хибинские апатиты. Л.: ГОНТИ. Ленхимсектор, 1931, т. III.
2. Шербина В.В. Геохимические особенности элементов диагонального ряда Периодической системы. — Докл. АН СССР, 1952, 85, № 4.
3. *Sahama Th.G., Torgeson D.R.* Some examples of the application of thermochemistry to petrology. — J. Geol., 1949, 57, № 3.

## О ВЛИЯНИИ ДАВЛЕНИЯ НА ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ\*

Влияние давления на направление и степень изоморфизма изучено только в самые последние годы. Согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления должно вызывать в системе такие изменения, которые приводят к уменьшению объема системы. В то же время право Вегарда гласит, что в идеальной изоморфной смеси молекулярный объем смеси пропорционален молекулярным объемам участвующих компонентов, т.е. при прибавлении более тяжелого изоморфного компонента к более легкому плотность смеси будет линейно возрастать в соответствии с количеством прибавленного компонента. Однако от правила Вегарда существуют отклонения: вместо наклонной прямой линия молекулярных объемов иногда образует минимум в виде вогнутости на кривой, и в этом случае повышение давления будет способствовать изоморфной смесимости, расширять ее границы. Но может быть и обратное: кривая может образовывать максимум, и тогда давление будет противодействовать образованию изоморфных смесей между компонентами. Число отклонений от правила Вегарда достаточно велико, и можно назвать много примеров, когда твердая фаза или система, стремясь под влиянием высокого давления уменьшить свой объем, будет из окружающей среды заимствовать те элементы, которые способствуют уменьшению объема. При этом будет наблюдаться такое изменение в составе изоморфных элементов, при котором ионы большего размера стремятся заместиться ионами меньшего размера.

Для распространенных (петрогенных) элементов это будут ряды изоморфных элементов:

Ионы	Ca <sup>2+</sup>	→	Mn <sup>2+</sup>	→	Fe <sup>2+</sup>	→	Mg <sup>2+</sup>	→	Fe <sup>3+</sup>	→	Al <sup>3+</sup>
Их радиусы по	1,06 Å		0,91		0,83		0,78		0,67		0,57
В.М. Гольдшмидту											

\* В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л.: Наука, 1967, с. 61–67.

Можно привести примеры, когда марганцовистый ильменит гипабиссальных образований сменяется чисто железистым ильменитом обычных месторождений средних глубин, который в свою очередь сменяется магнезиальным ильменитом (с повышенным содержанием гейкилитовой молекулы) в эклогитах, образующихся под большим давлением. В группе эпидота с увеличением давления уменьшается его железистость — эпидоты становятся более глиноземистыми, приближающимися к составу клиноцоизита. Экспериментально установлено [1], что поле устойчивости железистого эпидота (фистацита) лежит в интервале меньших давлений, чем его глиноземистого аналога — цоизита, что полностью подтверждает высказываемое положение. Железистый лепидомелан на больших глубинах сменяется более магнезиальным биотитом.

Очень наглядно проявляется смена изоморфных замещений ионов большого размера ионами меньшего размера на примере изоморфно-изоструктурной группы гранатов. В качестве упрощенной схемы изменения состава гранатов с увеличением давления может быть приведен ряд гранатов:

Андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 12,048	Гроссулярь $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 11,851	Спессартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 11,621
Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 11,526	Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 11,459	

(Внизу под формулами приведены в ангстремах параметры их кубических кристаллических решеток).

Приведенные параметры, подтверждающие рассматриваемую закономерность изменения состава изоморфных компонентов под влиянием давления, пригодны потому, что речь шла об изовалентном изоморфизме. Для гетеровалентных изоморфных замещений (например, ионы редких земель в апатите) эффект от вхождения иона большего заряда может превалировать над стремлением к вхождению в решетку ионов меньшего размера, и эта закономерность часто не соблюдается. Резко повышенные содержания какого-либо из компонентов, способного участвовать в качестве изоморфного заместителя, также в ряде случаев оказывают большее влияние (закон действующих масс), чем давление. Так, например, сильно обогащенные марганцем апатиты образуются не под влиянием высоких давлений, а в результате высокого содержания марганца в окружающей среде.

Стремление к уменьшению размеров ионов с повышением давления соответствует для изовалентных соединений увеличению энергии кристаллических решеток или, с поправкой на неполноту ионности связи (на степень ее ковалентности), вместо энергии кристаллической решетки правильнее использовать энергию атомизации [2]. Если повышение давления (так же как и температуры) способствует образованию соединений с большими энергиями атомизации кристаллов, то именно энергия атомизации позволяет определить более устойчивую комбинацию компонентов

в случае гетеровалентного изоморфизма. Например, с увеличением давления гетеровалентные замещения направлены в сторону  $\text{NaSi} \rightarrow \text{CaAl}$ ;  $\text{NaFe}^{3+} \rightarrow \text{CaMg}$ ;  $\text{MgSi} \rightarrow \text{AlAl}$  и др. Так, в ряду пироксенов эгирин, встречающийся в гипабиссальных образованиях, сменяется на больших глубинах эгирин-диопсидом, далее диопсидом, а диопсид в свою очередь сменяется диаллагом [3]. В ряду плагиоклазов с глубиной убывает содержание альбитовой молекулы и возрастает содержание анортитовой.

Из общей тенденции к уменьшению с глубиной размеров ионов (для изовалентных соединений) можно сделать один важный в практическом отношении вывод: так как почти у всех редких элементов (кроме лития и бериллия) размеры ионов больше, чем у обычных элементов, то мало оснований ожидать в глубинных породах накопления Cs, Rb, Ba, TR, Hf, Ta и т.д. [4]. Эту же мысль независимо от меня, с иных позиций и в иной формулировке, высказал В.А. Киркинский [5]. "Повышение давления при постоянной температуре должно приводить к уменьшению изоморфной емкости минералов по отношению к большинству редких и рассеянных элементов". В эту формулировку нужно ввести некоторое уточнение: увеличение давления для достижения уменьшения изоморфной емкости требует достаточно больших глубин, где из-за геотермического градиента температура не может оставаться "постоянной", т.е. такой, как в поверхностных горных породах. Ярким примером, подтверждающим и уменьшение содержания редких элементов с глубиной, и уменьшение ионных размеров, служат недавно описанные в зарубежной печати [6] "мантийные" перидотиты Лизард в Корнуоле, г. Альберт в Квебеке и Тинакилью в Венесуэле. Они содержат в себе пониженные количества редкоземельных элементов — соответственно 3,9, 2,1 и 1,07 г/т против нескольких десятков граммов на тонну в обычных перидотитах [6, 7, 8] и нескольких сотен граммов на тонну в кимберлитах. В то же самое время в высокотемпературных перидотитах Лизарда отношение  $\Sigma Y : \Sigma Ce = 5,75$  при 0,27–0,70 в обычных перидотитах [6] или против 2,5 для дунитов, по Ю.А. Балашову. Отношение же  $Y : La$  в перидотитах Лизарда составляет 263, в Тинакилью — 512, тогда как в обычных перидотитах — 1,1–2,7.

В.С. Соболевым [9, 10] было показано, что повышение давления вызывает увеличение координационных чисел (К.Ч.) катионов, что во многих случаях приводит к преобразованию кристаллических решеток минералов в более симметричные. Увеличение координационных чисел указывает, что желательными изоморфными заместителями могут быть ионы с более высокими координационными числами. Так, если обычно в цинкит  $\text{ZnO}$ , кристаллизующемся в гексагональной системе в решетке вюрцита (К.Ч. 4), наблюдаются (первые) проценты  $\text{MnO}$ , то при высоких давлениях [11] в 95–105 кбар и 300–400 °С цинкит переходит в кубическую модификацию с решеткой типа  $\text{NaCl}$  (К.Ч. 6), в которой кристаллизуется и  $\text{MnO}$ , что обеспечивает значительно большую изоморфную смешимость. Обратный эффект уменьшения с давлением растворимости компонента с более высоким координационным числом в структуре с меньшим координационным числом, а именно  $\text{FeS}$  (К.Ч. 6) в сфалерите ( $\text{ZnS}$ , К.Ч. 4), рассматривается в известной статье Г. Куллера [12]. Хотелось

напомнить, что в этой статье Куллеруд из уравнения для парциальной молярной свободной энергии выводит термодинамическое уравнение изменения величины изоморфной смесимости с увеличением давления:

$$x_1 = xe \frac{\Delta \sigma (P - P_1)}{RT},$$

где  $x$  и  $x_1$  — мольные доли растворенного вещества при давлениях  $P$  и  $P_1$ ;  $e$  — основание натуральных логарифмов;  $\Delta \sigma$  — разница в молекулярном объеме изоморфной примеси, которым она обладает в растворившем ее кристалле, и тем молекулярным объемом, которым она обладала бы в виде индивидуально-чистого вещества.  $RT$  — произведение газовой постоянной на абсолютную температуру, при которой изучается изменение изоморфной смесимости.

Изучение увеличения координационного числа с давлением на примере KF [13] показало, что величина давления, при котором происходит превращение из обычной модификации с решеткой типа NaCl (К.Ч. 6) в структуру CsCl (К.Ч. 8), линейно возрастает с температурой: при 40 °C полиморфное превращение происходит при 16 *кбар*, при 120° — 22 *кбар* и при 200° — 28 *кбар*. Соответственно изменяется изоморфная смесимость KF и CsCl. Из приведенных примеров ясно, что увеличение координационного числа с давлением неизбежно требует полиморфного превращения с увеличением давления, чему посвящена работа Р. Роя и В.Б. Уайта [14]. В этой статье рассматриваются полиморфные превращения с увеличением давления: оливин, фаялит, Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> из структуры оливина в структуру шпинели; из структуры пироксена в структуру корунда — гейкилита MgTiO<sub>3</sub>; тетрагональный MnF<sub>2</sub>, кристаллизующийся в структуре рутила, превращается в ромбический; BeF<sub>2</sub> из структуры кварца превращается в моноклинную модификацию SiO<sub>2</sub> — козита; тетрагональный рутил превращается в моноклинную модификацию (типа ZnO<sub>2</sub>?); моноклинный хаттонит ThSiO<sub>4</sub> превращается в обычный тетрагональный торит; наконец, кальцит (К.Ч. Ca 6), способный в очень ограниченном масштабе растворять в себе карбонаты Mn, Fe, Mg, превращается при высоких давлениях в ромбический арагонит (К.Ч. Ca 9), изоморфизм которого связан с карбонатами Sr, Ba, Pb, т.е. катионов более крупного размера.

Это же явление — тенденция "подражать" катионам более крупного размера — прослеживается и в других случаях: Si и Ge в соединениях с MgO "подражают" более крупному изовалентному катиону Ti, сам титан при превращении из рутила в моноклинную модификацию "подражает" цирконию в бадделеите ZrO<sub>2</sub>; переход цинкита в структуре NaCl, KF в структуру CsCl — стремление перейти в группу карбонатов более крупного размера — наблюдается и на примере кальцита и арагонита. Таким образом, в качестве общей закономерности можно отметить стремление катионов при высоких давлениях имитировать химически сходные катионы большего размера. Это явление кажется парадоксальным, противоречащим принципу Ле-Шателье. Однако оно приобретает логическое обоснование, если кажущееся увеличение размера катиона объяснить

большим уменьшением размера аниона. Тогда "катион-анионное отношение" ( $R_iK/R_iA$ ) будет больше при высоких давлениях, хотя и катион и анион, сжимаясь, уменьшают свои размеры.

Почему же так получается? Атом химического элемента металла, теряя валентные электроны, превращается в катион, уменьшая свой размер. Атом же неметалла (кислорода, хлора, серы и т.д.), приобретая электрон, наоборот, увеличивает свой размер. Соответственно "рыхлость" аниона (а следовательно, и сжимаемость) больше, чем у катиона, что приводит к возрастанию "катион-анионного отношения". Помимо того, что катион при этом как бы подражает своему более тяжелому аналогу (кремний в стишовите — рутилоподобный модификации  $\text{SiO}_2$  — подражает титану), мы приходим к выводу огромного значения: чем выше "катион-анионное отношение" (при неменяющейся валентности), тем сильнее проявляются щелочные свойства, а это значит, что с повышением давления убывают кислотные и возрастают основные (щелочные) свойства элемента. Этот вывод очень важен для понимания протекающих на больших глубинах химических реакций, поведения химических элементов и состава минералов верхней мантии Земли. С увеличением координационного числа меняется не только кристаллическая структура, но и фундаментальные химические свойства.

Так, Э. Садецки-Кардош и Г. Грасселли [15] показали, что с увеличением координационного числа происходит уменьшение оксианионного потенциала, как это следует из приводимой ниже таблицы. А так как Г. Грасселли [16] показал, что уменьшение оксианионных потенциалов ведет к понижению кислотных и к увеличению основных (щелочных) свойств, то отсюда следует уже изложенный вывод: с увеличением давления, т.е. на больших глубинах, у химических элементов происходит уменьшение их кислотных свойств и возрастание основных (щелочных).

Этот вывод в рассматриваемом явлении изменения изоморфной смешимости с давлением хорошо иллюстрируется примерами, когда алюминий с координационным числом 4, замещающий кремний в слюдах, хлоритах и т.д. и, следовательно, по В.И. Вернадскому, обладающий "кислотной функцией", при высоких давлениях переходит в гранаты, шпинель и другие силикаты алюминия с координационным числом 6, в которых алюминий играет роль самостоятельного катиона.

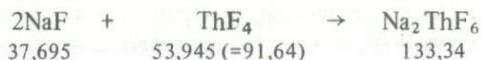
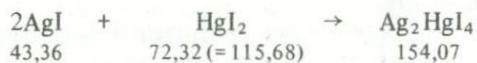
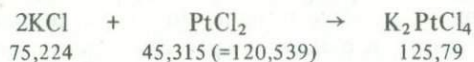
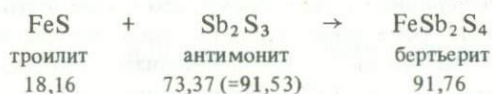
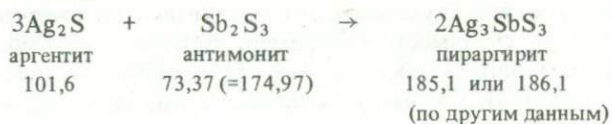
При высоких давлениях происходят изменения изоморфных отношений, связанных с разрушением комплексных соединений, т.е. с переходом: центральный атом комплексного аниона  $\rightleftharpoons$  изолированный катион (это было показано на примере алюмосиликатов). При возрастании давления наблюдается общая тенденция к упрощению химических соединений, а в ряде случаев — даже к простой диссоциации более сложного соединения на более простые, если это термодинамически выгодно. Так, в глубинных породах наблюдается выход двуокиси титана в виде свободного рутила из титаносиликатов (некоторых титансодержащих слюд и роговых обманок). Происходит новообразование магнетита за счет выделения окислов железа при разложении железосодержащих минералов. В подавляющем большинстве случаев молекулярный объем комплексного соединения бывает больше, чем сумма молекулярных

Таблица 1

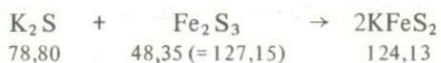
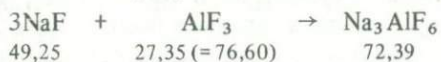
Изменение ионных потенциалов некоторых ионов в зависимости от координационного числа

Ион	Координационное число			
	4	6	8	12
P <sup>5+</sup>	15,15	14,30	—	—
Si <sup>4+</sup>	10,25	9,52	—	—
V <sup>5+</sup>	9,09	8,50	—	—
Ge <sup>4+</sup>	8,00	7,56	—	—
Al <sup>3+</sup>	6,25	5,88	—	—
Ti <sup>4+</sup>	6,25	5,88	—	—
Be <sup>2+</sup>	6,06	5,71	—	—
Ga <sup>3+</sup>	5,17	4,83	—	—
Cr <sup>3+</sup>	5,08	4,76	4,41	—
Fe <sup>3+</sup>	5,00	4,68	4,34	—
Mg <sup>2+</sup>	3,22	3,03	2,81	—
Fe <sup>2+</sup>	2,85	2,70	2,50	—
Mn <sup>2+</sup>	2,66	2,50	2,32	—
Ca <sup>2+</sup>	—	2,02	1,87	1,81
Na <sup>+</sup>	—	1,03	0,96	0,92
K <sup>+</sup>	—	0,75	0,69	0,67

объемов слагающих его соединений, как это следует из приводимых ниже цифр:



И только в случае криолита и KFeS<sub>2</sub> молекулярный объем меньше суммы молекулярных объемов компонентов:



Т.е., как показывают эти цифры, давление в большинстве случаев должно противодействовать образованию комплексных соединений.

В вопросе изоморфной смесимости важную роль играют процессы разделения изоморфных смесей в результате окислительно-восстановительных реакций. А так как плотности низших окислов, как правило, всегда больше, чем высших, например:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CrO <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>
5,26	5,02	4,26	3,36	2,70	4,6
FeO	MnO	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>
5,95	5,37	4,48	4,95	5,23	6,47

то и в обстановке высоких давлений основной тенденцией будут восстановительные процессы. Им способствует присутствие газообразных восстановителей (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO и т.д.), находящихся в глубинных горных породах. Надо иметь в виду, что с переходом от высшей валентности иона к низшей размеры иона заметно увеличиваются (Fe<sup>3+</sup> = 0,67 Å, Fe<sup>2+</sup> = 0,83 Å, V<sup>5+</sup> = 0,40 Å, V<sup>3+</sup> = 0,65 Å и т.д.), что, казалось бы, должно противодействовать этому процессу. Однако, как уже было сказано, правило изоморфного замещения при высоком давлении иона большего размера ионом меньшего размера применимо только для ионов одинаковой валентности и не распространяется на ионы разных валентностей.

Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на различия ионных радиусов, в очень многих случаях между двухвалентным и трехвалентным железом наблюдается изоморфная смесимость (например, частичная смесимость в системе гематит—ильменит, а также в эпидоте, некоторых слюдах, роговых обманках и т.д.). При этом нужно помнить, что двухвалентное железо обладает заметно более основными свойствами, чем трехвалентное. Поэтому необходимо учитывать химические свойства того соединения, в котором ионы высшей валентности могут восстанавливаться до ионов низшей валентности (например, Ti<sup>4+</sup> → Ti<sup>3+</sup>). Процесс восстановления, так же как и уменьшение оксианионных потенциалов с увеличением координационного числа, действует в общем направлении уменьшения кислотности и увеличения основности.

Из всего сказанного выше следует, что влияние давления на изоморфные замещения, их границы и их направленность очень велико и многогранно. Оно имеет значение и для генетической минералогии, и для расширения представления о химической и кристаллохимической стороне явления и очень важно для суждения о геохимических процессах, протекающих в верхней мантии. И если эта сторона изоморфизма оставалась неосвещенной до самого последнего времени, то только потому, что внимание исследователей было привлечено к влиянию температуры на изоморфные замещения, так как определение температур, при которых происходило образование минералов и горных пород, проще и лучше освоено, чем измерение давлений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Winkler H.G., Nitsch K.H.* Zoisitbildung bei der experimentalen Metamorphose. — Naturwiss., 1962, 49, Н. 24.
2. *Урусов В.С.* К вопросу об использовании понятия энергии кристаллической решетки. — Геохимия, 1965, № 5.
3. *Соболев В.С.* Влияние давления на пределы изоморфных замещений. — Докл. АН СССР, 1965, 160, № 2.
4. *Шербина В.В.* Зависимость изоморфных замещений от давления. — Геохимия, 1965, № 5.
5. *Киркинский В.А.* О некоторых закономерностях поведения изоморфных смесей под давлением. — Геохимия, 1966, № 3.
6. *Haskin L.A., Frey F.A., Schmitt R.A., Smith R.H.* Meteoritic, solar and terrestrial rare earth distributions. — In: Physics and chemistry of the Earth. N.Y.: Pergamon Press, 1966.
7. *Балашов Ю.А.* Закономерности распределения редкоземельных элементов в земной коре. — Геохимия, 1963, № 2.
8. *Соболев С.Ф.* Редкоземельные элементы в ультраосновных и основных породах Урала. — Геохимия, 1965, № 4.
9. *Соболев В.С.* Значение координационного числа алюминия в силикатах. — Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1947, № 1.
10. *Соболев В.С.* Введение в минералогию силикатов. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1949.
11. *Bates C.H., White W.B., Roy R.* New high pressure polymorph of zinc oxide. — Science, 1962, 137.
12. *Kullerud G.* The ZnS—FeS system a geological thermometer. — Norsk. geol. tidsskr., 1953, 32.
13. *Pistorius C.W.F.T., Snyman H.C.* Polymorphism of the alkali metal fluorides at high pressures. — Z. phys. chem., 1964, 43, № 1/2.
14. *Roy R., White W.B.* Recent data on high temperature — high pressure phase transformations. — Contribution, No63-1 College of Miner. Industries, Pensilvania State Univ., 1964.
15. *Szadeczky-Kardoss E., Grasselly Gy.* On the present stage of development of the potential concept in geochemistry. — Acta Geol. Acad. Sci. Hungar., 1965, 9, № 3/4.
16. *Grasselly Gy.* An attempt to characterize the stability relations of tetrahedral oxyanions by their complex anionic potentials. — Neues Jahrb. Miner. Anh., 1960, 94.

### О РАЗДЕЛЕНИИ ИЗОМОРФНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ\*

Явление изоморфизма было открыто полтора столетия тому назад и ему посвящена обильная литература. Однако обратное явление — разделение изоморфных элементов — исследовано мало. Если распад твердых растворов (образование пертитов, распад ильменит-гематитовых или сфалерит-халькопиритовых и других твердых растворов) в геологической литературе получил должное отражение, то более далеко идущий процесс разделения изоморфных элементов значительно меньше привлекал внимание исследователей. Причины и примеры разделения изоморфных элементов в 1939 г. мною были приведены в "Геохимии" [1], и, поскольку эти же самые примеры позже были заимствованы А.А. Сауковым [2], можно судить о том, что за достаточно большой промежуток времени в этом направлении никаких новых крупных исследований не появилось и систематической геохимической интерпретации данного явления не про-

\* В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 109—114.

изводилось. Если образование изоморфных смесей является следствием кристаллохимической близости взаимозамещаемых ионов (или атомов), то разделение изоморфных элементов должно также определяться факторами кристаллохимическими в сочетании с физико-химическими. Таких факторов несколько, и ниже я остановлюсь на них более подробно.

I. *Значительное изменение размера иона одного из изоморфных элементов, которое может происходить с изменением заряда иона, т.е. в результате окислительно-восстановительных процессов.*

Так, в двухвалентном состоянии изоморфны  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , в результате же окисления железо переходит в  $Fe^{3+}$  (лимонит), марганец — в  $Mn^{4+}$  (пирролизит), а магний остается двухвалентным в виде карбоната, гидросиликата и т.д. Изоморфные в эндогенных условиях трехвалентные катионы  $Fe^{3+}$  и  $V^{3+}$  (в слюдах, пироксенах) при окислении разделяются: железо в виде трехвалентного входит в состав бурых железняков, гидросиликатов, фосфатов и т.д., а ванадий, окисляясь до пятивалентного, входит в состав ванадатов. Шестивалентные молибден и вольфрам в этой высшей форме своего окисления изоморфны в виде комплексных ионов  $MoO_4^{2-}$  ( $r_i = 2,54 \text{ \AA}$ ) и  $WO_4^{2-}$  ( $r_i = 2,57 \text{ \AA}$ ), например в молибдошеелите  $Ca(Mo, W)O_4$ . Но в результате восстановительных процессов они разделяются, так как молибден подвергается восстановлению значительно легче, чем вольфрам, причем размер ионов  $Mo^{4+}$  или  $Mo^{3+}$  значительно крупнее, чем у сохраняющего свою валентность (6+) вольфрама в виде  $WO_4^{2-}$ , вследствие этого происходит их разделение.

II. *Разделение изоморфных элементов, обусловленное различной способностью их к комплексообразованию.*

Например, изоморфные в ряде минералов  $Ca^{2+}$  и  $Y^{3+}$  могут разделяться в связи с тем, что иттрий способен (в избытке адденда) к образованию в щелочной среде комплексных анионов типа  $YF_6^{3-}$  или  $Y(CO_3)_3^{3-}$ , а кальций в этом случае образует только  $CaF_2$  или  $CaCO_3$ .

III. *Разделение изоморфных элементов в результате различной растворимости их соединений в кислой или щелочной среде.*

Ярким примером может служить разделение таких близких по свойствам элементов, как цинк и кадмий. В условиях кислых вод зоны окисления сульфидных месторождений  $ZnS$  растворяется, образуя растворимые соли цинка, тогда как частично замещавший его в сфалерите кадмий выделяется в присутствии сернистых соединений в виде ярко-желтого сульфида —  $CdS$  минерала гринокита. Мышьяк и германий изоморфны в виде их сульфосолей — анионов  $GeS_3^{3-}$  и  $AsS_3^{3-}$ , которые в кислой среде проявляют различную степень устойчивости. Сульфогерманиевый анион остается неизменным, в то время как сульфомышьяковый разлагается с выделением минерала аурипигмента  $As_2S_3$  или реальгара  $As_2S_2$ .

IV. *Разделение изоморфных элементов при их распределении между анионами различной кислотности.*

Этот фактор имеет особенно большое значение для глубинных процессов, протекающих в магме или в высокотемпературных постмагматических процессах.  $Mg^{2+}$ -ион обладает более основными свойствами, чем  $Fe^{2+}$ -ион, а  $Si_2O_6^{4-}$  — более кислотными, чем  $SiO_4^{4-}$ . Поэтому, как показал Рамберг [3], в парагенезисе оливина  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  с ромбиче-

ским пироксеном  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  первый обладает большей железистостью (происходит только частично разделение  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ ). Другим примером может служить литий и натрий. Последний, обладая бóльшим размером своего иона ( $r_i = 0,98 \text{ \AA}$ ), чем литий ( $r_i = 0,78 \text{ \AA}$ ), тем самым обладает и более основными свойствами, достаточными для "нейтрализации" аниона  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$  с образованием альбита  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Литий обладает менее сильно выраженными щелочными свойствами и способен образовывать силикаты — эвкрипит  $\text{LiAlSiO}_4$  и сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  (которым по составу отвечают нефелин  $\text{NaAlSiO}_4$  и жадеит  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ), но литий не способен образовывать алюмосиликат состава альбита. Соответственно, как это отмечают В.С. Соболев [4] и А.И. Гинзбург [5], в сподумене мы встречаем часто заметную примесь натрия, а в альбите литий практически отсутствует.

V. *Роль кристаллической решетки в разделении изоморфных элементов* рассматривалась многими авторами, и в частности Л.В. Таусоном в его статье о влиянии структуры минералов на изоморфные замещения [6] и А.А. Кухаренко в его докладе о кристаллохимическом факторе дифференциации элементов, зачитанном в Ленинграде на съезде Всесоюзного минералогического общества (в марте 1964 г.). Одним из разительных примеров является разделение редкоземельных элементов, происходящее в форме фосфатов: моноклинного монацита, содержащего цериевые редкоземельные элементы, и тетрагонального ксенотима, содержащего существенно итриевые элементы. Оба эти фосфата встречаются совместно в гранитных пегматитах [7]. Не менее наглядным примером влияния кристаллической решетки может служить карбонат кальция, диморфные разности которого характеризуются следующими примесями, захватываемыми решетками кальцита —  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и арагонита —  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Весьма интересна не решенная еще задача: как меняется состав изоморфных примесей в  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ) в ходе монотропных превращений  $\text{TiO}_2$

анатаз → брукит → рутил

и какие из этих примесей являются наиболее характерными для каждой из фаз  $\text{TiO}_2$

VI. *Разделение изоморфных элементов в результате того, что один из них с каким-либо элементом образует химическое соединение, а другой не образует*, является, видимо, одним из наиболее радикальных факторов разделения.

Приведем такие примеры. Галлий очень трудно отделим от алюминия, но галлий образует устойчивый сульфид, в качестве микрокомпонента входящий в состав сфалерита и образующий чрезвычайно редкий минерал галлит  $\text{CuGaS}_2$ , а сернистый алюминий в водной среде не образуется, так как  $\text{Al}_2\text{S}_3$  немедленно разлагается водой. Алюминий образует серицит, хлорит или эпидот, слагающие гидротермально-измененные породы, а галлий уходит в сульфиды, частично сохраняясь в глиноземистых минералах в зависимости от величины pH и степени сульфидности раствора. Отделение теллура от изоморфного с ним селена (и менее изоморфной

серы) основано на образовании специфических теллуридных минералов — калаверита  $\text{AuTe}_2$ , сильванита  $\text{AgAuTe}_4$ , петцита  $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2$ , не имеющих аналогов среди селенидов или сульфидов. Образование соединений теллура с золотом способствует его отделению от серы и селена. О способности йода к рассеянию писал В.И. Вернадский [8], отмечавший в своих рядах изоморфизма триаду  $\text{Cl}-\text{Br}-\text{I}$ , еще ранее упомянутую в 1855 г. Д.И. Менделеевым в его работе по изоморфизму [9]. Количественные соотношения между этими элементами в земной коре грубо можно оценить как  $\text{Cl} : \text{Br} : \text{I} = 1000 : 10 : 1$ , т.е. очень неблагоприятные для обособления йода, и тем не менее йод обладает способностью к обособлению, поскольку он образует труднорастворимое соединение  $\text{CuI}$  ( $\text{CuBr}_2$  и  $\text{CuCl}_2$  легко растворимы, а двуйодистой меди не существует!) или йодаты — лаутарит  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  или сазезит  $\text{CuIO}_3(\text{OH})$  и др., в то время как броматы или хлораты в природе не образуются.

Несмотря на изоморфизм между кальцием и стронцием, в гипсовых месторождениях (например, в Новомосковском месторождении в верхнедевонских отложениях) среди пластов гипса и доломита обособляются прослой целестина. Разделение кальция и стронция основано на том, что гипс кристаллизуется с двумя частицами воды, образуя моноклинную решетку, а целестин представляет собой безводный сульфат стронция ромбической сингонии. Таким образом, в данном случае факторами разделения служат: 1) различие в типе химического строения гипса и целестина; 2) различие в типах кристаллических структур; 3) заметное разделение в растворимостях сульфата кальция (1 : 400) и стронция (1 : 10 000).

*VII. Разделение изоморфных элементов, происходящее в различных генетических условиях с образованием самостоятельных минералов, относящихся к единой структурной группе.*

Так, если в основных породах  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  являются типичными изоморфными ионами, как и  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , то в зависимости от генетических условий происходит их разделение с образованием шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , хромита  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  или магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , хотя в шпинели в больших или меньших количествах присутствует  $\text{Fe}^{2+}$ , а в хромитах —  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Такая же зависимость от генетических условий наблюдается у магнезиально-глиноземистых гранатов: пироп-альмандиновый состав —  $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  — в эклогитах, альмандин-спессартиновый —  $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  — в гранитах и гранитных пегматитах и гроссуляр-андрадитовый —  $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  — в скарнах. Детально этот вопрос в 1938 г. был рассмотрен Райтом [10], а через 25 лет, в 1964 г., с учетом многих новых анализов и физико-химических систем, связанных с образованием граната, освещен в монографии Н.В. Соболева [11]. Но фактором разделения может быть и эволюция состава расплава или постмагматических флюидов, в которых может происходить накопление малых примесей, не вошедших в качестве изоморфных примесей в кристаллическую решетку минерала-хозяина.

С точки зрения стремления образовывать изоморфные смеси и общего положения о том, что раствор термодинамически более устойчив, чем смесь растворимого вещества и растворителя, несколько парадоксально

выглядит образование цезиевого алюмосиликата поллуцита  $CsAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ , встречающегося в гранитных пегматитах, на более поздних стадиях, после образования микроклина, мусковита и вслед за образованием турмалина. Образование скандиевого силиката — тортвейтита  $Sc_2Si_2O_7$  — является подобным же примером обособления соединения рассеянного элемента. Влияние понижения температуры на процесс дифференциации изоморфных элементов наглядно проявляется в повышении концентрации того из них, который обладает большим порядковым номером и соответственно большим атомным весом. Эта закономерность в 1947 г. была отмечена Г.П. Барсановым на примере тантало-ниобатов, на представленных им диаграммах в Минералогическом музее АН СССР. Более высокотемпературные буровато-черные (чаще всего ромбические) их представители — самарскит, эшинит, ампангабит и другие — являются титано-ниобатами с относительно невысоким содержанием тантала; в состав катионной части у них входят железо, кальций, редкие земли, уран и часто некоторое количество тория. Более низкотемпературные минералы этой группы представлены желто-оранжевыми, светло-коричневыми почти чистыми танталатами кальция, урана и некоторых других элементов, кристаллизующимися в кубической сингонии, такими, как гатчетолит, самеризит, микролит и др. Таким образом, ниобий в значительной мере сменяется своим более тяжелым гомологом — танталом.

Как правило, если температурный интервал образования сфалерита велик, то по мере понижения температуры примесь железа в сфалерите понижается (на этом Куллеруд построил даже определение температуры гидротермального рудоотложения), а количество кадмия возрастает, т.е. цинк все больше и больше замещается кадмием (до 3% по весу в сфалеритах — пришибрамитах), иначе говоря, происходит увеличение содержания более тяжелого гомолога цинка — кадмия. Более тяжелый рений также накапливается в молибденитах более низкотемпературных месторождений, следовательно, и в данном случае проявляется та же тенденция.

Разделение изоморфных элементов в зависимости от генетических условий проявляется и в том случае, если эти элементы образуют соединения различной степени летучести (отделение легколетучих соединений ртути, способной при благоприятных условиях входить в качестве изоморфной примеси в низкотемпературные блеклые руды, как, например, в месторождении Рудняны в Чехословакии), или образуют соединения разной растворимости (например, отделение бария и стронция от кальция в сульфатных растворах в результате выделения барита  $BaSO_4$  и целестина  $SrSO_4$ , также обладающих различной растворимостью, но в определенных условиях способных образовывать баритоцелестин).

*VIII. Разделение изоморфных элементов, происходящее в результате их различной сорбционной способности.*

Так, если кобальт преимущественно накапливается в  $MnO_2$ , то никель преимущественно удерживается бурыми железняками. Последние также являются хорошим сорбентом для  $MoO_4^{2-}$ , тогда как  $WO_4^{2-}$  уходит в  $MnO_2$ . Разделение изоморфных анионов  $PO_4^{3-}$  и  $AsO_4^{3-}$  (часто, правда, разделяющихся под влиянием катионов внешней координационной сферы) наблюдается и в результате сорбции их гидроокислами железа и

алюминия: если бурые железняки служат хорошим сорбентом  $AsO_4^{3-}$  и в несколько меньшей степени  $PO_4^{3-}$ , то бокситы, почти не сорбируя  $AsO_4^{3-}$ , способны сорбировать фосфатные анионы — эта сорбция носит характер хемосорбции и в дальнейшем может дать начало образованию многочисленных минералов из группы фосфатов алюминия. Очень своеобразны процессы сорбции органическим веществом — битуминозными веществами, не полностью углефицированными растительными остатками. Явления сорбции всегда селективно, иначе бы все элементы сорбировались в тех соотношениях, в каких они встречаются в окружающей среде, и явления сорбции мы бы не обнаруживали, но в метаморфизованном органическом веществе селективность сорбции часто бывает выражена особенно ярко. Это проявляется в повышенной сорбируемости иттриевых редких земель, в большей сорбируемости кадмия, чем цинка, в сорбируемости ванадия, урана и молибдена с отделением их от других изоморфных с ними элементов, причем селективность сорбции органического вещества зависит от его состава и строения, которые определяются первоначальным составом и степенью метаморфизации.

IX. В заключение нельзя не упомянуть о *биогеохимическом разделении изоморфных элементов*, основанном не на их кристаллохимических или физико-химических свойствах (хотя и эти особенности определяют биогеохимические функции элементов), а на специфике их взаимодействия с биогенным веществом, часто не имеющей простого химического объяснения.

\* \* \*

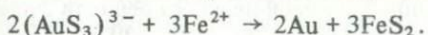
Приведенные данные свидетельствуют о том, что наряду с образованием изоморфных смесей в природе также распространено и противоположное явление, протекающее с разной степенью полноты в самых разнообразных процессах, под влиянием очень многих факторов. Обилие этих факторов, из которых тот или иной в зависимости от геохимической обстановки может играть большую или меньшую роль, свидетельствует о многообразии способов разделения изоморфных элементов. Научное и практическое значение этого явления очень велико, потому что оно приводит к концентрации химических элементов, а в ряде случаев и к освобождению их от тех спутников, которые обладают сходными свойствами и значительно большей распространенностью. Вряд ли можно переоценить значение выделения самостоятельных минералов таких элементов, как скандий (тортвейтит  $Sc_2Si_2O_7$ ), цезий (поллуцит  $CsAlSi_2O_6 \cdot H_2O$ ), рений — в виде собственного сульфида в рудах Джекказгана, теллур — в виде теллуридов золота, серебра, висмута, свинца, селен — в виде селенидов серебра, меди, свинца, германий — в виде германита, и ряда других рассеянных элементов, выделяющихся в особых условиях в виде собственных минералов и тем самым очень облегчающих труд технолога по отделению низких концентраций этих элементов от близких по свойствам и количественно преобладающих спутников. Геохимическое значение процесса разделения изоморфных элементов как противоположного процессу образования изоморфных смесей очень велико, потому что позволяет нам глубже понять геохимическое явление рассеяния и концентрации химических элементов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина В.В. Геохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1939.
2. Сауков А.А. Геохимия. М.: Госгеолиздат, 1950.
3. Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cation in silicates. — J. Geol., 1952, 60, № 4..
4. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов: Изд-во Львов. ун-та. 1949, с. 331.
5. Гинзбург А.И. Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматитов. — В кн.: Тр. Минерал. музея АН СССР, 1957, вып. 7.
6. Таусон Л.В. Влияние структуры минералов на изоморфные замещения в силикатах изверженных горных пород. — Геохимия, 1958, № 8.
7. Ферсман А.Е. Пегматиты. М.: Изд-во АН СССР, 1940. Т. 1.
8. Вернадский В.И. Очерки геохимии. Л.: Гос. науч.-техн. горно-геол.-нефт. изд-во, 1934.
9. Менделеев Д.И. Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу: Дис. СПб., 1856. — В кн.: Сочинения. Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1937.
10. Wright W.J. The composition and occurrence of garnet. — Amer. Miner., 1938, 23.
11. Соболев Н.В. Парагенетические типы гранатов. М.: Наука, 1964.

### ВЗАИМОСВЯЗЬ ЯВЛЕНИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ И ИЗОМОРФИЗМА\*

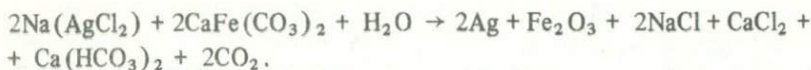
Абстрагируясь, геохимики часто говорят о поведении химических элементов и их истории в процессах земной коры, понимая под этим, что в подавляющем большинстве случаев речь идет о тех или иных соединениях, об ионах в растворах, в расплавах или кристаллической решетке и о газообразных или жидких молекулах. В элементарном же виде, т.е. в виде простых тел, иначе в самородном состоянии присутствует очень небольшое число химических элементов. К их числу относятся металлы платиновой группы, золото, серебро, медь, иногда мышьяк и ртуть, а также сера, углерод (в виде графита или алмаза), кислород, азот, инертные газы и еще некоторые элементы. Термодинамические условия образования "самородных" веществ в природе хорошо охарактеризованы в посвященной этому статье Летникова [1] и отчасти в книге Гаррелса [2]. Но даже многие из самородных минералов образуются не в результате переноса элементарных веществ, а в результате окислительно-восстановительных реакций [3]. Так, самородное золото, вероятнее всего, образуется в результате взаимодействия легкорастворимых тиауратов с железистыми минералами вмещающих пород:



Образование самородного серебра в кобальто-арсенидных жилах, содержащих анкерит и гематит, или обогащение серебром (до 20 г/т) ожелезненных нижнекарбонных песчаников с карбонатным (анкеритовым) цементом представляется результатом химической реакции легкорастворимого в щелочно-хлоридных растворах комплексного соедине-

\* Геохимия; 1965, № 3, с. 259–268.

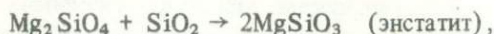
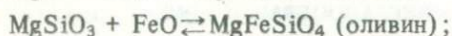
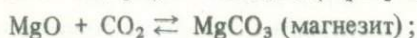
ния  $\text{Na}(\text{AgCl}_2)$ :



Даже сера, которая в результате термической диссоциации сероводорода и тому подобных реакций способна переноситься в элементарном состоянии и отлагаться в самородном виде, во многих случаях образуется либо в результате окисления сероводорода



либо под влиянием сульфат-редуцирующих бактерий. Тем не менее в природе широко осуществляется перенос химических элементов, но не в виде атомов или молекул, а в виде ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  и соответственно элементарных анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$  и т.д. Природные реакции между отдельными компонентами, такие, как

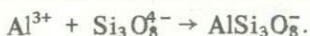


соответствуют ионной форме переноса простых кислородсодержащих анионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и т.п. и серусодержащих анионов  $\text{AsS}_2^-$ ,  $\text{AsS}_4^{3-}$ ,  $\text{SnS}_3^{2-}$  и т.д.

Наконец, введенное в 1921 г. в науку Оллингом понятие "минал" (например,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) как сложная составная часть, входящая в состав минерала кордиерита  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , соответствует ионной форме переноса сложных комплексных анионов  $\text{AlSiO}_4^-$ ,  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ ,  $\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-}$ , существующих в силикатных расплавах [4], реальность существования которых экспериментально доказана исследованиями Есина и Лепинских [5]. Таким образом, путь от элемента к минералу через незаряженные частицы проходит следующими ступенями: элемент (атом) (например, Li) → компонент (окисел, например  $\text{Li}_2\text{O}$  или сульфид) → минал (соединение окислов, например  $\text{LiAlSiO}_4$ ), а через заряженные: элемент → элементарный ион ( $\text{O}^{2-}$ , реально существующий в силикатных расплавах) → простой кислородсодержащий анион ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) → комплексный силикатный анион ( $\text{AlSi}_2\text{O}_6^{2-}$ ) → минерал (например, сподумен  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ).

А так как в природе наряду с ионной формой переноса веществ существует и молекулярная форма переноса ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ), перенос некоторых гидроксидов ( $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$  с парами воды), то в данном случае, очевидно, наблюдается взаимосвязь явлений. Ионная диссоциация переносимых в газовой фазе соединений, даже таких, как  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$ , как показали эксперименты Б.П. Соболева [6], и противоположный этому процесс образования из ионов молекулярных соединений (например,  $2\text{Sb}^{3+} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow \text{Sb}_2\text{S}_3$ , обладающая  $t_{\text{пл}}^0 = 548^\circ\text{C}$  при более высоких температурах, частично возгоняясь, присутствующая в газовой фазе) являются взаимосвязанными противоположно направленным процессам.

Процесс образования сложных комплексных анионов в силикатных расплавах представляет собой частный случай аннигиляции ионных зарядов, причем одновременно происходят два термодинамически "выгодных" процесса: 1) общее уменьшение числа ионов; 2) уменьшение зарядов отдельных ионов, что наглядно иллюстрируется следующей реакцией:



Не прибегая к математическому языку термодинамических уравнений, чисто качественно этот процесс можно сопоставить с вполне аналогичными реакциями в водных растворах, когда высоковалентный катион превращается в более низкозарядный анион с общим уменьшением числа ионов:  $\text{S}^{6+} + 6(\text{OH})^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$  — или, для более крупных катионов ( $\text{U}^{6+}$ ), в комплексный катион  $\text{UO}_2^{2+}$ :

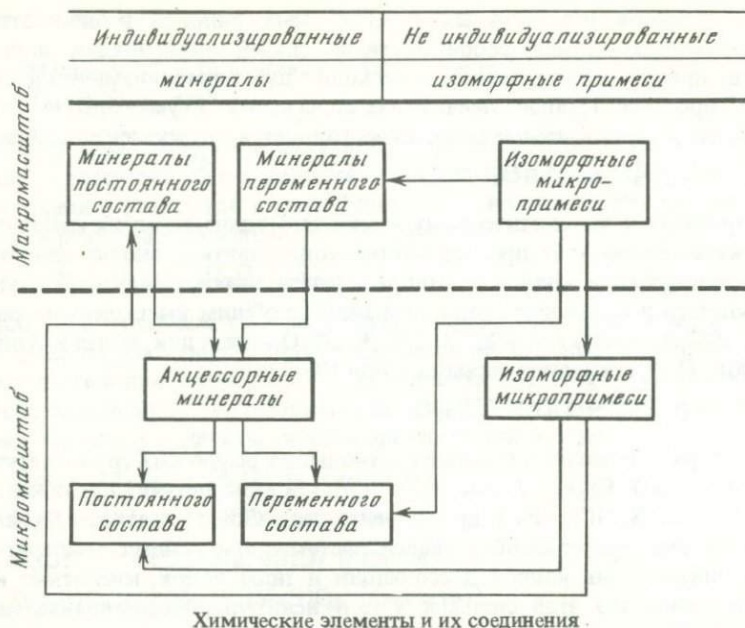


Разнообразные количественные соотношения различных труднолетучих ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и др.) и легколетучих компонентов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{BF}_3$  и др.) определяют собой агрегатное состояние слагаемой ими минералообразующей системы при данных температуре и давлении, степень ионной диссоциации и типы ионов, кислотные или щелочные свойства этой системы и ее окислительно-восстановительный потенциал. Перечисленные условия определяют химический состав (включая изоморфные примеси) образующихся в данной системе минералов, их количественные соотношения и последовательность выделения.

Для установления взаимосвязи явлений минералообразования и изоморфизма приходится пользоваться представлением о степени обособленности природных химических соединений: обособившиеся представляют собой природные минералы, необособившиеся — растворенные в них изоморфные примеси, а также не рассматриваемые в данной статье эпитактические включения [7], сорбированные и неструктурные примеси, которым посвящены специальные работы [8, 9, 10].

Тенденции к обособлению или "взаимному проникновению" с философских позиций рассмотрены Ю.П. Трусовым в книге "Взаимодействие наук при изучении Земли" (М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 253). И индивидуально обособившиеся минералы и содержащиеся в них изоморфные примеси могут быть достаточно четко разграничены по грубо количественному признаку: происходит ли явление минералообразования и изоморфизма в макро- или микромасштабе (рис. 1). На приведенной схеме классификационными признаками являются: 1) степень обособленности природных химических соединений: минералов — индивидуализированных соединений и изоморфных примесей — неиндивидуализированных, растворенных в чужих кристаллических решетках, 2) представлено ли явление в макро- или микромасштабе. В свою очередь макропримеси создают группы минералов переменного состава, а микропримеси характерны для минералов постоянного состава.

Макропримесь (в количестве нескольких процентов и даже нескольких десятков процентов) обычно настолько влияет на свойства минералов, что в минералогической практике оказалось полезным для них



давать отдельные названия (например, для темных слюд: биотит, лепидомелан, аннит, манганофиллит и т.д.); так, если в метасиликате магния содержание FeO не превышает 5%, он называется энстатитом, в бронзите составляет 5–13% и в гиперстене — более 13%. Соответственно в ряду оливина по содержанию железа различают форстерит, почти не содержащий железа, затем оливин, далее богатый железом гортонолит и, наконец, состоящий почти из чистого ортосиликата железа фаялит. В зависимости от наличия изоморфных примесей весьма многочисленные названия имеются в группе хлорита. Сравнительно много названий имеется в ряду плагиоклазов, роговых обманок, гранитов. Все перечисленные минералы являются минералами переменного состава.

Микропримесь — обычно не более 0,1%, а часто сотые и тысячные доли процента, чаще всего представленная редкими рассеянными элементами, не влияя на название минерала: так, мы не говорим "рубидиевый" микроклин, "галлиевый" мусковит или "галлиевый" нефелин. И, несмотря на то что эти микропримеси иногда служат весьма важным геохимическим индикатором, минералы от их наличия не изменяют своего названия и при отсутствии в них макропримесей представляют собой минералы постоянного состава. Микропримеси характерны и для минералов переменного состава, но в этом случае они чаще всего входят в их состав не непосредственно, а как спутники макропримеси. Так, например, скандий, как это правильно отметил Лебедев [11], в магнезиально-железистых силикатах идет совместно с закисным железом, ванадий в эпидотах изоморфно замещает в них макропримесь — окисное железо, тогда как в безжелезистых цоизитах ванадий обычно отсутствует. Повышенное

содержание тория наблюдается в тех кальциевых минералах, у которых кальций заметно замещен церием (например, ортит). Подобных примеров можно привести еще очень много.

Образующиеся в макромасштабе минералы переменного и постоянного состава представляют собой породообразующие (глубинных и осадочных пород), рудообразующие и жильные минералы.

Образующиеся в микромасштабе минералы представляют собой акцессорные минералы. Они могут быть представлены в свою очередь как минералами постоянного состава (циркон, ильменит, топаз, рутил) с встречающимися в них микропримесями, так и минералами переменного состава (гранат, эпидот, турмалин, тантало-ниобаты) с характерными для них макропримесями. Хотя акцессорным минералам посвящено очень много научных работ, вопрос о том, почему они являются акцессорными, обычно не рассматривается, точнее, не вскрываются те причины, которые обуславливают образование акцессорных минералов. Сам по себе факт образования акцессорных минералов (т.е. минералообразования в микромасштабе) обусловлен следующими причинами. Так, акцессорные минералы:

1) содержат в себе компонент ( $ZnO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $V_2O_3$ ,  $WO_3$  и др.), не входящий в качестве изоморфной примеси в состав окружающих минералов, поэтому образующий самостоятельные минералы. — циркон, апатит, турмалин, шеелит, содержащиеся в достаточно низких концентрациях, чтобы не быть породообразующим или рудообразующим;

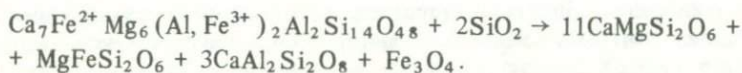
2) возникают вследствие незначительной недосыщенности среды основания (образуются андалузит, ставролит, рутил и т.д.) или незначительной избыточности отдельных компонентов (корунд, гематит, магнетит, везувиан);

3) бывают результатом очень неполно прошедшего эндогенного эпигенетического (постмагматического) процесса преобразования (эпидот, флюорит, топаз, иногда сфен) или наложением слабо проявленного гидротермального (сульфидного) процесса (пирит, галенит и т.д.);

4) представляют собой продукты начавшегося процесса гипергенного изменения (лимонит и другие окислы), а также сульфаты (англезит) и карбонаты (смитсонит, базовисмутин и др.).

Возвращаясь к рассмотрению взаимоотношений минералов постоянного и переменного состава и их соотношений с минералообразующей средой, можно наметить следующие различия (см. табл.).

Для минералов переменного состава характерно, что при разложении (термическом и т.п.) они превращаются в сумму минералов преимущественно постоянного состава. Так, хотя авгит в природе способен встречаться в парагенезисе с кварцем, его разложение с поглощением небольшого количества  $SiO_2$  приводит к образованию моноклинного пироксена диопсида и ромбического — гиперстена, анортита и магнетита согласно уравнению



## Минералы (окончание)

Постоянного состава	Переменного состава
Мало изменяются с изменением состава среды минералообразования	Сильно изменяются с изменением состава питающей среды
О характере среды, из которой они выделились, обычно судят по их кристаллографическому облику (морфогенетические особенности циркона, корунда, берилла и т.д.)	Их химический состав отчетливо указывает на характер среды, из которой они выделились. Морфогенетические особенности могут зависеть не только от условий образования, но и от переменного состава минерала
Микропримеси часто служат важными геохимическими индикаторами (Rb, Tl, Sc, Hg, Ba и др.)	Микропримеси хотя и играют роль геохимического индикатора, но их значение меньше, чем макропримесей.
Не "приспособляющиеся" к условиям среды	"Приспособляющиеся" к условиям среды
Без расширяющегося поля устойчивости в той физико-химической системе, из которой данный минерал образовался	Поле устойчивости минерала расширяется за счет изменения состава самого минерала

Разложение биотита (с потерей воды) приводит к образованию калиевого полевого шпата, магнетита и силикатов магния (с некоторым поглощением  $\text{SiO}_2$  от сопутствующих минералов). Количественные соотношения этих минералов могут значительно варьировать в зависимости от сильно колеблющегося состава исходного биотита, но отметим, что при этом образуются такие минералы постоянного состава, как калиевый полевой шпат и магнетит. (Несмотря на существование магномагнетитов, в первом приближении магнетит можно считать минералом постоянного состава).

Минералы переменного состава не только отражают состав той среды, из которой они выкристаллизовались, но и связаны между собой закономерно взаимосвязанным изменением химического состава. Так, в перидотитах составы слагающих их оливина и пироксена взаимосвязаны: степень железистости или марганцовистости одного из них зависит от степени железистости и марганцовистости другого. Химический состав каждого из минералов переменного состава таких парагенетических ассоциаций, как пироксен—роговая обманка—биотит или роговая обманка—эпидот—хлорит, закономерно связан с химическим составом (соотношением компонентов) своих партнеров. Изоморфные примеси распределяются не случайно, но строго закономерно, причем, например, железо-магниевое отношение одного минерала не соответствует такому же в другом минерале.

Количественные закономерности распределения изоморфных компонентов в минералах общего парагенезиса, построенные на термодинамической основе для магнезиально-железисто-глиноземистых метаморфических пород, прекрасно освещены в докторской диссертации А.А. Мараку-

шева [12]. Так, им показано, что для минеральной ассоциации биотита и граната распределение компонентов происходит следующим образом: гранат обогащается FeO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в меньшей мере CaO; биотит — MgO, TiO<sub>2</sub> и водой. Из изучения составов минералов парагенетических ассоциаций А.А. Маракушевым выводятся такие ряды убывающей феррофильности (относительной железистости) минералов:

Оливин ≥ гранат > гиперстен > биотит > кордиерит;

Гранат > жедрит > биотит > кордиерит;

Гранат > ставролит > жедрит > куммингтонит > кордиерит;

Гранат > гиперстен > роговая обманка.

Ряды снижения титанистости, по А.А. Маракушеву, в породах богатых СаО: биотит ≥ жедрит > куммингтонит > гиперстен > гранат, а в породах бедных СаО: биотит ≥ роговая обманка > гиперстен > клинопироксен > гранат. Кордиерит беден и титаном, и железом.

Однако распределение макропримесей в минералах переменного состава, естественно, зависит и от физико-химических условий их образований, причем А.А. Маракушевым намечаются четыре типа парагенезисов, по разному относящихся к изменению давления и температуры:

1) железистость минералов возрастает с уменьшением давления и мало зависит от температуры: алмадин + кордиерит + силлиманит + кварц;

2) железистость минералов возрастает с уменьшением давления и с повышением температуры: кордиерит + биотит + силлиманит + ортоклаз + кварц;

3) железистость минералов увеличивается с понижением давления и температуры: алмадин + биотит + силлиманит + ортоклаз + кварц;

4) железистость минералов возрастает с понижением температуры и мало зависит от давления: куммингтонит + оливин и др.

В гиперстен-кордиеритовых гнейсах, не содержащих граната, биотит в своем составе содержит мало железа.

Японский геолог Сейтаро Тсубой на 16-м Международном геологическом конгрессе (1933 г., США) [13] доложил о соотношении составов плагиоклаза, биотита и роговой обманки в гранитах ранних стадий кристаллизации горы Усугири (Киуцу) и округа Касаги около Киото (Япония). Наблюдается отчетливая зависимость увеличения показателей светопреломления роговой обманки и биотита, т.е. увеличения их железистости и титанистости с уменьшением номера плагиоклаза, иначе говоря, с переходом от кальциевых членов ряда к натровым. Этот пример свидетельствует не только о том, что кристаллизация плагиоклаза, роговой обманки и биотита происходила из общей равновесной физико-химической системы и эти минералы находятся в тесном парагенезисе, но и о взаимосвязи явлений минералообразования и изоморфизма.

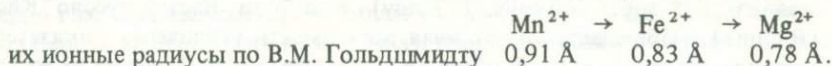
В явлении изоморфизма наблюдается борьба двух противоположных тенденций: первая — стремление к растворению (изоморфные смеси представляют собой твердые растворы 1-го рода). Термодинамическая сторона образования изоморфных смесей рассмотрена в статье Брауэра [14] и термодинамике смесей посвящена книга Гуггенгейма [15], в

которой для молярной свободной энергии смешения  $\Delta mF$  приводится уравнение

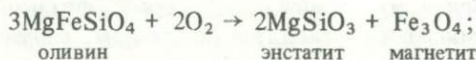
$$-\Delta mF = (1-x)F_1^0 + xF_2^0 - F_m,$$

где  $F_m$  — молярная свободная энергия смеси;  $x_1 + x_2 = 1$  — мольные доли бинарной смеси,  $x_2 = x$ ,  $x_1 = 1 - x$ ;  $F_1^0$  и  $F_2^0$  — свободные энергии чистых компонентов  $x_1$  и  $x_2$ . А из работ последнего времени, посвященных термодинамическим расчетам процессов образования минералов, должна быть названа диссертация Летникова [16].

Вторая тенденция в образовании изоморфных смесей находится в противоречии с первой и имеет противоположную направленность. Она заключается в том, что замещающий ион (или атом) от замещенного в какой-то степени отличается размером, иногда валентностью, что вызывает необходимость электростатической компенсации валентностью построенного изоморфного аниона одновременно с построенным гетеро-валентным катионом, входящим в решетку минерала. Все это обуславливает различие в поляризационных свойствах, а следовательно, вызывает деформацию кристаллической решетки, изменение ее параметров, вызывает в ней напряжение и отклонения в величине энергии кристаллической решетки. Чем больше кристаллохимические различия у замещающего и замещенного иона, тем уже границы изоморфной смесимости, тем скорее наступает равновесие между тенденцией к растворению и второй, противоположной ей тенденцией. Это равновесие и определяет собой границы изоморфной смесимости, однако надо сразу же оговориться, что оно зависит от температуры — чем выше температура кристаллизации данного минерала, тем шире границы изоморфного вхождения обычных примесей и больше возможности для вхождения необычных примесей. Влияние давления на изоморфную смесимость изучено еще очень мало, но и имеющихся фактов достаточно для того, чтобы говорить о том, что при повышенном давлении наблюдается тенденция к изоморфному замещению ионами меньшего размера, в частности с увеличением давления (судя по фаціальным изменениям изверженных пород) наблюдается в ряду гранатов смена спессартина альмандином, а альмандин пиропом, т.е.



На характер и границы изоморфизма влияет также величина парциального давления  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{S}_2$ ,  $\text{O}_2$ , или  $\text{H}_2$ , что может быть проиллюстрировано реакциями



железистый хлорит +  $\text{H}_2\text{S}$  →  $\text{FeS}_2$  + магнезиальный хлорит; магнезиальный хлорит +  $\text{CO}_2$  → карбонат (брейнерит?) + глиноземистый хлорит и т.д.

Температура, давление, роль отдельных компонентов, как следует из сказанного выше, являются основными условиями, определяющими образование минералов и входящих в них изоморфных примесей.

И в заключение нельзя не коснуться тех изоморфных примесей в минералах, которые являются геохимическими критериями условий образования данного минерала, т.е. и в данном случае проявляется взаимосвязь явлений минералообразования и изоморфизма. Так, повышенные содержания ртути, изоморфно замещающей медь в составе блеклых руд в месторождениях Чехословакии (Баньска Шавница, Рудняны), могут свидетельствовать об их низкотемпературном образовании, потому что уже при температуре около 340°C начинается диссоциация сернистой ртути на ртуть и серу. Офтедаль предложил использовать содержание скандия в биотитах в качестве геологического термометра [17].

Многие Уральские колчеданные месторождения залегают в хлористо-серицитовых сланцах, но на протяжении полосы измененных зеленокаменных пород встречаются области распространения хлористо-серицитовых сланцев без видимого колчеданного оруденения. Есть ли надежда встретить его на глубине? На основании большого числа анализов Л.Н. Овчинникову [18] удалось показать, что если в сериците имеется повышенное содержание рубидия, то это является признаком наличия колчеданного оруденения, в случае же отсутствия повышенных содержаний рубидия колчеданные месторождения также отсутствуют. Куллеруд [19] использовал содержание железа в сфалеритах в качестве геологического термометра — чем больше содержание железа, тем выше температура образования сфалерита. Для того же сфалерита на основании тщательных разносторонних исследований и большого числа анализов, А.А. Малаховым [20] установлены зависимости между содержанием кадмия, галлия и других элементов в сфалеритах и условиями их генезиса. Присутствие в галените повышенных содержаний сурьмы позволяет предполагать, что он образовался при сравнительно низких температурах, на это же указывает повышенное содержание рения в молибденитах. Присутствие в оливине или в авгите трехвалентного титана свидетельствует о сильно восстановительной среде, в которой происходило образование этих минералов. Повышенное содержание никеля в оливинах может служить указателем бессульфидности среды, в противном случае сера бы извлекала никель и часть железа с образованием пентландита. Подобных примеров изоморфных примесей, характеризующих те или иные условия минералообразования, можно было бы привести еще очень много. Все они иллюстрируют ту же взаимосвязь минералообразования и изоморфизма.

Каково же практическое значение всего изложенного выше? В статье сформулированы различия между минералами постоянного и переменного состава и указываются причины образования акцессорных минералов и их возможное расчленение по геохимическим признакам на несколько групп. Минералы переменного состава своим химическим составом достаточно отчетливо характеризуют условия их образования (температуру, давление, щелочность или кислотность среды, окислительно-восстановительную обстановку, роль летучих, степень сульфидности и т.д.), которые так нужны для установления генетических особенностей месторождения, и в свою очередь в поисках месторождений геологи ищут

благоприятные условия, руководствуясь химическими особенностями минералов переменного состава.

Микропримеси минералов постоянного состава отражают собой специфику данной геохимической провинции, ее металлогению и потенциальную рудоносность. Роль такого же геохимического индикатора играют и акцессорные минералы, количественным содержанием которых и химическим составом давно уже пользуются в геологопоисковых работах при поисках месторождений. Кроме того, при выветривании массивно-кристаллических горных пород многие акцессорные минералы (циркон, монацит, ильменит, рутил и др.), накапливаясь в россыпях, сами представляют собой полезное ископаемое. Таким образом, взаимосвязь явлений минералообразования и изоморфизма представляет собой не только научный, но и практический интерес.

### Выводы

1. Химические элементы и их соединения в земной коре встречаются как в индивидуализированном виде (минералы постоянного состава и минералы переменного состава), так и в неиндивидуализированном (изоморфные примеси и неструктурные примеси, последние в данной статье не рассматриваются).

2. Явления минералообразования и изоморфизма могут протекать в макро- и микромасштабе (породообразующие и акцессорные минералы, макро- и микропримеси).

3. Систематизируются различия минералов постоянного и минералов переменного состава: первые содержат только микропримеси, вторые — макропримеси и, кроме того, микропримеси. Указываются различия этих двух групп минералов во взаимоотношениях с минералообразующей средой.

4. Объясняются и перечисляются причины образования акцессорных минералов: а) присутствие в минералообразующей среде в малых концентрациях компонентов ( $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$  и др.), не входящих в виде изоморфной примеси в состав окружающих минералов и выделяющиеся в виде акцессорных; б) небольшие пересыщения или недосыщения среды ведущими компонентами — выделения магнетита, ильменита, граната; в) частичное наложение других геохимических процессов (образование топаза, турмалина, пирита и др.).

5. Процессы обособления в форме минералов соответствуют концентрации элементов, а процессы образования изоморфных смесей — рассеянию.

6. Взаимосвязь явлений минералообразования и изоморфизма очень ярко проявляется в неодинаковом распределении изоморфных примесей по минералам общего парагенезиса.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Летников Ф.А.* О закономерности появления самородных элементов в природе. — Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1963, вып. 6.
2. *Гаррельс Р.М.* Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 306.

3. Щербина В.В. Вопросы геохимии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 72–82.
4. Щербина В.В. К геохимии силикатных расплавов. – В кн.: Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1964, 93, с. 537.
5. Есин О.А., Лепинских Б.И. О состоянии глинозема в расплавленных шлаках. – Докл. АН СССР, 1953, 91, с. 1187.
6. Соболев Б.П. Фторокомплексные соединения в надкритических и гидротермальных растворах. – В кн.: Четвертая конференция молодых сотрудников ИМГРЭ. М., 1962.
7. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей в минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. 239 с.
8. Чухров Ф.В. Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 672 с.
9. Brown H., Blake W.J., Chodos A.A., Kowalkowski R., McKinney C.R., Neuerburg G.J., Silver L.T., Uchiyama A. Geochemical aspects of interstitial material in igneous rocks. – Bull. Geol. Soc. America, 1953, 64, p. 1000.
10. Таусон Л.В. К геохимии урана в гранитоидах Черновинского массива (Горный Алтай). – Геохимия, 1956, № 3.
11. Лебедев В.И. Рецензия на книгу В.В. Щербины "Особенности геохимии скандия и типы его месторождения". – Геохимия, 1961, № 4.
12. Маракушев А.А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. Владивосток: Дальневост. фил. АН СССР, 1964.
13. Seiitaro Tsuboi. Paragenetic relations of plagioclases and biotites in some granitic rocks. – Intern. Geological Congress. Report of the XVI Session USA. 1933, 1, p. 387.
14. Brauer P. Zur Gittertheorie der Ionen-Kristalle, insbesondere der Erdalkalichalkogenide. – Naturforsch., 1951, 6a, H. 5, S. 255; 1952, 7a, H. 11, S. 741.
15. Guggenheim E.A. Mixtures. Oxford: Clarendon Press, 1952, 270 p.
16. Летников Ф.А. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. Алма-Ата: Каз. политехн. ин-т, 1964.
17. Oftedal J. Scandium in biotite as a geological thermometer. – Norsk. geol. tidsskr., 1943, 23.
18. Овчинников Л.Н. Элементы-примеси как индикаторы процессов рудообразования и использование закономерностей их распределения при поисках и разведке рудных месторождений. – В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2.
19. Kullerud G. The ZnS–FeS system a geological thermometer. – Norsk. geol. tidsskr., 1953, 32.
20. Малахов А.А. О применении метода относительных содержаний элементов-примесей в многокомпонентных минералах в металлогенических и минералогеохимических исследованиях (триада Ga–Cd–Mn). – В кн.: Вопросы минералогии и геохимии. Ташкент: Навка. 1964, с. 82.

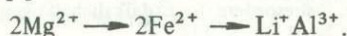
#### ГРАНИЦЫ ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИМОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЕНЕТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ\*

Огромная заслуга Владимира Ивановича Вернадского состоит в том, что в созданных им "Изоморфных рядах элементов" [1] вместо прежних изоморфных молекул Чермака рассматривается не только изоморфизм атомов (что тогда было новым в науке), но и впервые показана зависимость изоморфных отношений от генезиса. Это отмечается в соответствующих рядах элементов границами изоморфизма для магматических, метаморфических и гипергенных минералов. А.Е. Ферсман в опубликованных им в

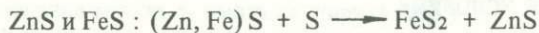
\* Совместно с К.И. Якубовичем. Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. I, с. 306–311.

1931 г. "Пегматитах" [2] ввел понятие автолизии (самоочистки), наблюдаемое для пегматитовых и постпегматитовых минералов с большим температурным диапазоном образования и встречающихся в нескольких генерациях. Это явление заключается в том, что в ходе эволюции магматического остатка более ранние (высокотемпературные) генерации какого-либо минерала всегда богаче изоморфными примесями, чем более поздние генерации того же минерала. Заслуживают внимания работы Рамдога [3], касающиеся изоморфной смесимости в ряду ильменит-гематит: в высокотемпературных выделениях в базальтах встречается мономинеральный титаномагнетит, который по мере понижения температуры все больше и больше распадается на ильменит и гематит. Этот процесс является настолько закономерным, что соотношения в системе  $\text{FeTiO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$  было предложено использовать в качестве геологического термометра.

Крупным достижением в рассмотрении изоморфных отношений в зависимости от генезиса была опубликованная в 1929 г. работа Кунитца [4], посвященная изменению состава турмалина последовательного ряда дравит-шерл-полихромный турмалин — рубеллит от более высокотемпературных к более низкотемпературным разностям, выражающимся изоморфным замещением



В 1930-х годах были опубликованы работы Борхерта [5], посвященные использованию сульфидных минералов и их изоморфизма в качестве геологических термометров. Живой отклик во многих геологических работах получило исследование Куллеруда [6], посвященное использованию изоморфизма  $\text{ZnS--FeS}$ , существующего в сфалеритах, в качестве геологического термометра. На основе имеющихся экспериментальных исследований Куллерудом была предложена физико-химическая диаграмма, выражающая изменения границы твердых растворов  $\text{ZnS--FeS}$  в зависимости от температуры. Куллеруд при этом не учитывает открытую советскими геологами реакцию, заключающуюся в том, что при повышенном парциальном давлении серы происходит образование пирита за счет своеобразного "экстрагирования" сернистого железа из  $(\text{Zn, Fe})\text{S}$ . Эта реакция существенно нарушает стройность куллерудовских представлений о температурной зависимости границ изоморфной смесимости



Если для этой системы наблюдается закономерное уменьшение содержания в сфалерите железа от высокотемпературных черных христофитов и марматитов к бурым цинковым обманкам и светлым низкотемпературным безжелезистым клейофанам, то в отношении содержания в них таких примесей, как In, Ga, Tl, Cd, картина получается иная: наиболее богаты индием высокотемпературные марматиты, галлием — бурые среднетемпературные сфалериты и кадмием (а также в отдельных случаях таллием) — низкотемпературные безжелезистые клейофаны. Эти взаимоотношения освещались (ВИМС) в 30-х годах Ф.И. Абрамовым [7], А.К. Русановым и В.В. Щербиной в "Геохимии" (1939) [8] и в его до-

кладе с А.А. Амираслановым [9] на XVII сессии Международного геологического конгресса, Е.К. Лазаренко [10] и А.А. Ясинской в г. Львове [11], Т.В. Иваницким [12], а также в ряде работ других исследователей.

Одним из авторов настоящей статьи (В.В. Щербиной) было показано изменение содержания скандия в зависимости от генетических условий образования минерала-хозяина [13]. Цель настоящей работы — на примере флюорита показать изменение содержания изоморфных примесей в зависимости от генезиса. Флюорит является для этой цели достаточно благоприятным объектом потому, что:

1) содержит в себе достаточно большой набор химических элементов, способных замещать ион кальция в флюорите: изовалентные заместители — Sr, Ba, Pb, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg; гетеровалентные — Y, TR, U, Th, Na;

2) содержание отдельных из этих примесей может быть достаточно высоким, так, содержание стронция достигает 1–1,2 и 3%, а редких земель — 17%;

3) генетические особенности флюорита сказываются на количественных соотношениях между отдельными редкоземельными элементами;

4) флюорит образуется в природе в широком температурном интервале, в очень разнообразных парагенетических ассоциациях, обусловленных различиями генетических типов флюорита, и в этом отношении он является удачным примером для выявления рассматриваемых закономерностей;

5) особенности структуры кристаллической решетки флюорита с координационными числами 8,4 благоприятны для изоморфного вхождения многих элементов.

В просмотренных нами многочисленных анализах флюорита различных генетических типов, а также в изученных образцах флюорита Покровско-Киреевского месторождения (Восточное Приазовье) отмечается присутствие следующих элементов\*:

Чистота встречаемости элементов в образцах флюорита (в %)	Элемент
70–90	Sr, Mn, Mg, Al
40–70	Y, TR, Fe, Cu, Si
10–40	Be, Na, Ba, Ag, Pb
Единичные образцы	K, Sc, V, Cr, Li, Sb, Zr, Ti, Zn, Ni, Co, U, Th, Cd

Как видно из приведенного вывода, наиболее часто встречающимися элементами-примесями являются Sr, Mn, Mg, Al, Y, TR, Fe и др. Несколько реже встречаются Be, Na, Ba, Pb, Ag. Присутствие Sr, Mn, Mg, Ba, Pb, TR, U, Th можно объяснить близостью их ионных радиусов с радиусом иона кальция и изоморфным замещением последнего в кристаллической решетке флюорита. Элементы с более высокой валентностью Y<sup>3+</sup>, TR<sup>3+</sup>, U<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup> замещают кальций гетеровалентно с компенсацией недостаю-

\* Флюоритовая минерализация в осадочных породах (известняки и др.), видимо, связана с близрасположенными щелочными породами.

щей валентности в анионной части путем замещения фтора кислородом или по схеме  $2\text{Ca} \rightarrow \text{NaY}$ . Таким образом, при вхождении, вернее, "допущении" во флюорит ионов с более низкой, чем у кальция, валентностью, например, натрия, серебра, что является энергетически невыгодным и ведет к неустойчивости решетки, недостающая валентность в катионной части может компенсироваться за счет одновременного замещения кальция трехвалентным катионом (Y или TR). Весьма интересно наличие Pb, Cu, Ag и Be. Первые три обычно встречаются во флюоритах, сопровождаемых ясно видимой свинцово-медной минерализацией. Однако отмечаются случаи (Покровско-Киреевское месторождение), когда при отсутствии значительной свинцово-медной минерализации содержание свинца и меди во флюоритах достигает 0,003–0,01% и серебра—0,001%.

Бериллий отмечается во флюорите обычно в количестве  $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}\%$ , но в некоторых образцах флюорита Колорадо [14, 15] зафиксировано довольно высокое содержание этого элемента, достигающее 0,005–0,05%, а в отдельных образцах Приазовского флюорита — до 0,01%. Присутствие бериллия во флюорите, вероятно, связано с переносом его в газовой-водных растворах в форме фторкомплексных соединений и не является изоморфным в узком смысле этого слова. Очень высокая устойчивость фторо-бериллатного комплексного аниона позволяет предполагать вхождение бериллия во флюорит благодаря фтору с образованием либо "аномальных смешанных кристаллов", либо в виде адсорбированной или интерстициальной примеси. Очевидно, это же положение справедливо и по отношению к алюминию, легко образующему "криолитный" комплексный анион  $\text{AlF}_6^{3-}$ . По величине своего ионного радиуса  $\text{Al}^{3+}$  (0,57 Å) резко отличается от величины ионного радиуса  $\text{Ca}^{2+}$  (1,06 Å), с которым он изоморфных смесей, как правило, не образует.

Для сопоставления может быть приведен изучаемый нами бледно-фиолетовый флюорит из Калиса в Киргизии, где он в гидротермально-измененной породе встречается с кальцитом, пиритом, кварцем, хлоритом, эпидотом и другими минералами. По данным спектрального анализа Е.Д. Потниковой, кроме главных компонентов, этот флюорит (в убывающем порядке) содержит (в %): Al — 0,03, Si — 0,03, Mg — 0,01, Be — 0,001; Mn — 0,001, Fe — 0,001, Ti —  $10^{-4}$  и Cu — около  $10^{-5}$ . Редкие земли и стронций, столь характерные для флюоритов, в данном флюорите обычным спектральным анализом не обнаружены.

Содержание некоторых элементов во флюорите может быть довольно высоким. Иттрий и редкие земли в некоторых разновидностях флюорита содержатся в количествах, достигающих:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — 17%,  $\text{TR}_2\text{O}_3$  — 16%. Содержание стронция, который наряду с редкими землями и иттрием является наиболее обычной примесью для флюоритов различного генезиса, как гидротермального, так и осадочного, может достигать часто до 1% и более (до 3%), например содержание стронция во флюорите в Подчумчорра (Хибины)\*. Присутствие значительных количеств некоторых эле-

\* Кроме стронция, в этом темно-фиолетовом флюорите содержатся (в %): U, I — P; 0,03 — Fe и Si; 0,01 — Mn, Mg, Al; 0,006 — Y; 0,0001 — Be и Ti; спектр флюоресценции отвечает европиевому максимуму.

ментов-примесей во флюорите, ионные радиусы которых отличаются от радиусов иона кальция, может привести к увеличению или уменьшению параметров кристаллической решетки.

За счет разницы между радиусами ионов замещения кальция —  $1,06\text{Å}$  и замещающего стронция —  $1,27\text{Å}$  может наблюдаться искажение структуры кристаллической решетки флюорита. По данным Стейна [16], флюорит из месторождения Лифонтейн (Южно-Африканская республика), содержащий стронция до 1,34%, имеет увеличенные параметры элементарной ячейки  $a = 5,4684\text{--}5,4686\text{Å}$  против  $5,4627\text{Å}$  у синтетического флюорита. Аналогичное явление можно наблюдать и для флюоритов Покровско-Киреевского месторождения, где увеличение параметров элементарной ячейки до  $5,456\text{--}5,475\text{Å}$  отмечается в разностях с дозольно высоким содержанием стронция, до 0,3%, и бария больше 0,01% (ионный радиус  $1,43\text{Å}$ ).

Присутствие значительных количеств во флюорите некоторых элементов-примесей может привести к изменению и других свойств минерала, в частности к изменению величины показателя светопреломления. Аллен [14] отмечает аномально высокие показатели преломления у флюоритов, содержащих 0,005–0,05% европия ( $n = 1,4344\text{--}1,4346$ ), 0,1% бария и стронция ( $n = 1,4346$ ) или повышенные количества железа, марганца, редких земель.

В образовании изоморфных смесей действует две противоположные тенденции. Первая, лежащая в основе изоморфизма, обусловлена свойством веществ переходить в раствор в данном случае с образованием твердых растворов. Вторая тенденция, препятствующая этому явлению, обусловлена различием в размерах взаимозамещаемых ионов, различием в их валентности и поляризационных свойствах и различием в характере химической связи. Чем сильнее воздействие этой второй тенденции, тем меньше "растворимость" в образовании твердых растворов, тем ограниченнее область изоморфной смесимости. Противодействие этой второй тенденции в значительной степени нейтрализуется повышением температуры. Можно без преувеличения сказать, что для большинства веществ изоморфная смесимость с повышением температуры возрастает (исключением являются кадмий в цинковых обманках, рений в молибденитах, по-видимому, тантал в титанониобатах, теллур в некоторых сульфидах и некоторые другие). Напротив, понижение температуры приводит к распаду твердых растворов, проявляющемуся в образовании характерных структур распада твердых растворов, наблюдаемых под микроскопом для  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeTiO}_3$ , в образовании эмульсионной вкрапленности халькопирита в сфалерите или станнина в халькопирите и т.д. Объективными проявлениями этой второй тенденции являются увеличение параметров кристаллической решетки, появление аномальных окрасок, возникновение в кристаллической решетке таких дефектов, как образование вакантных мест в решетке и т.д.

Как известно, образование флюорита происходит в различных генетических условиях, на очень большом температурном интервале, что весьма существенно сказывается на наличии тех или иных примесей во флюорите и их количественном соотношении. Установлено, что высокотемператур-

ные флюориты ранних генераций содержат больше примесей в качественном и количественном отношении по сравнению с низкотемпературными разностями. Несомненно, в первую очередь присутствие тех или иных элементов во флюорите и их содержание зависят от наличия в концентрации этих элементов в исходном растворе или расплаве. Поэтому сравнение флюоритов для выяснения зависимости их состава от физико-химических условий образования можно проводить в пределах месторождений, связанных с близкими по составу интрузивными породами, или же, что еще точнее, при сравнении флюоритов разных генераций одного и того же района или месторождения.

Брей [15] на примере месторождения Джеймстаун (Колорадо), генетически связанного с третичными кварц-монокит-порфирами, отмечает, что тонкозернистые флюориты брекчированной зоны, являющиеся наиболее ранними по времени образования, содержат больше примесей и в качественном и количественном отношении по сравнению с флюоритом более молодых пирит-золотоносных жил этого же месторождения. Если во флюоритах брекчированной зоны обнаружено 19 элементов-примесей (Sr, Ba, Fe, La, Al, Y, Si и др.), то флюориты золотоносных жил содержат только 9 элементов, причем относительное содержание их довольно резко уменьшается.

Среднетемпературный флюорит одного из месторождений Казахстана, связанного с биотитовыми граносиенитами, по данным И.В. Сорокина, Р.Л. Баринского, содержит стронция, иттрия, неодима около 0,1%; в низкотемпературных флюоритах в Приазовье, связанных с интрузией нефелиновых сиенитов, содержание стронция и иттрия колеблется в пределах 0,01—0,03%, причем более высокотемпературный флюорит и в этом случае содержит стронция и редких земель больше.

Исходя из данных Стейна [16], можно сделать следующие выводы:

1) флюориты, связанные с гранитами, помимо магния, железа, алюминия, кремния, часто содержат бериллий, редкие земли, свинец, марганец, стронций и, что удивительно, довольно часто сурьму;

2) флюориты (темно окрашенные), связанные с нефелиновыми сиенитами, содержат резко повышенное количество стронция, редких земель, марганца, содержат натрия и иногда фосфор, но не содержат бериллия, свинца и сурьмы; другие авторы в таких флюоритах отмечают присутствие иногда тория и редко урана;

3) флюориты, связанные с доломитами, обычно светло окрашенные, относительно бедные примесями, отличаются наибольшими содержаниями стронция, магния, марганца, меди и не содержат натрия, редких земель (редкие земли во флюоритах Покровско-Киреевского месторождения хотя и в низких концентрациях, но содержатся), а также свинца и фосфора.

И.П. Алимарин и Р.Е. Арест-Якубович [17], опубликовавшие результаты своих анализов примесей в различно окрашенных флюоритах Аурахматского и Абагайтуйского месторождений, отмечают повсеместное присутствие в них стронция, бериллия, алюминия, железа, натрия, а в отдельных образцах — лития, меди и серы. Этот комплекс элементов характерен для гидротермальных месторождений флюорита — он является почти

одним и тем же, хотя одно месторождение находится в Казахстане, а другое — в Забайкалье. Содержание тех или иных элементов во флюоритах (редких земель, иттрия, щелочей и др.) может служить признаком связи флюоритов с определенными комплексами пород. Так, при изучении распределения этих элементов во флюоритах, генетически связанных со щелочными и кислыми породами, отчетливо наблюдается следующая закономерность. Во флюоритах, генетически связанных со щелочными породами, преобладают цериевые земли над иттриевыми, например во флюоритах Покровско-Киреевского месторождения (Приазовье), приуроченного к щелочным породам, соотношение  $\Sigma Y : \Sigma Ce$  в среднем составляет 0,5 с максимумами, приходящимися на церий, лантан, неодим. Флюориты же, связанные с кислыми породами, содержат большее количество иттриевых земель. В прожилковых флюоритах из Екатерининского и Каменномогильского гранитных массивов (Приазовье) резко преобладают иттрий и иттриевые земли ( $\Sigma Y : \Sigma Ce$  достигает 5,2–5,5).

И в заключение хочется напомнить о том, что одними из первых спектральных анализов флюоритов на содержание в них примесей были спектральные анализы флюорита из Кличкинского рудника, выполненные в 1910 г. [18] Владимиром Ивановичем Вернадским.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. Парегенезис химических элементов в земной коре. В кн.: Дневник XII съезда естествоиспытателей. М., 1909; также в кн.: История минералов земной коры. 1925, т. 1 и в кн.: Очерки геохимии, 1934.
2. Ферсман А.Е. Пегматиты. Гранитные пегматиты. Л.: Изд-во АН СССР, 1931. Т. 1.
3. Ramdohr P. Die Beziehungen von Fe-Ti - Erzen aus magmatischen Gesteinen. — Bull. Comm. geol. Finland, 1956, N 173.
4. Kunitz W. Die Mischungsreihen in der Turmalin-Gruppe und die genetischen Beziehungen zwischen Turmalinen und Glimmer. — Chem. der Erde, 1929, 4, N 2.
5. Borchert H. Über Entmischungen in System Cu-Fe-S und ihre Bedeutung als "Geologische Thermometer". — Chem. Erde, 1934, 9.
6. Куллеруд Г. Сульфидные системы как геологические термометры. — В кн.: Геохимические исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
7. Абрамов Ф.И., Русанов А.К. Спектроскопическое исследование цинковых обманок на германий, индий, кадмий и галлий. М.: ВИМС, 1939, вып. 141.
8. Щербина В.В. Геохимия. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1939.
9. Щербина В.В.; Амирасланов А.А. Поведение редких и рассеянных элементов в комплексных рудах СССР. — В кн.: Тр. XVII сессии Междунар. геол. конгресса, 1940, № 5.
10. Лазаренко Е.К. Цинковые обманки колчеданных залежей Среднего Урала. — Учен. зап. Львов. ун-та. Сер. геол., 1955, 35, вып. 8.
11. Ясинская А.А. Об окраске цинковой обманки. — Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1955, № 9.
12. Иваницкий Т.В., Гварамдзе И.Д. К вопросу содержания и распространения некоторых рассеянных элементов в главнейших сульфидах свинцово-цинковых и полиметаллических месторождений Грузии. — Геохимия, 1960, № 2.
13. Щербина В.В. Особенности геохимии скандия и типы его месторождения. М.: Госгеолтехиздат, 1960.
14. Allen R.D. Variation in the chemical and physical properties of fluorite. — Amer. Miner. 1952, 37.
15. Bray J.M. Mineralogy of chemical elements in fluorite from Jamestown, Colorado. — Amer. Miner., 1942, 27, N 11.

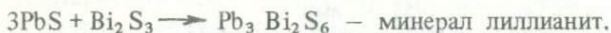
16. Steyn J.G.D. Spectrographic and X-ray data on some fluorite from the Transvaal. — Mineral. Mag., 1954, 30, N 224.
17. Алимарин И.П., Арест-Якубович Р.Е. О содержании рассеянных элементов в некоторых плавиковых шпатах СССР. — Бюл. Моск. о-ва испыт. природы. Отд. геол., 1934, № 12.
18. Вернадский В.И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. — Изв. Академии наук, 1910, 4.

### ПРИЧИНЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ИЗОМОРФИЗМА\*

Широко проявленное в природе явление изоморфизма, несмотря на тенденцию большинства веществ к образованию растворов и, в частности, твердых растворов первого рода, имеет ограничения, в основе которых лежат: 1) чисто химические причины — образование химических соединений между изоморфными компонентами; 2) валентность ионов как ограничивающий фактор для минералов, где гетеровалентный изоморфизм не проявляется; 3) влияние степени ковалентности связи; 4) влияние типа кристаллической решетки; 5) соотношение величин энергии кристаллической решетки (а с учетом ковалентности связи — энергии атомизации) замещаемого и замещающего компонента, относя сюда также и величины их ионных потенциалов. Рассмотрим на конкретных примерах роль всех этих факторов.

#### Роль образования химических соединений между изоморфными компонентами

Совместное нахождение в галените серебра и висмута было объяснено П. Рамдором [1] как изоморфизм соединений  $\text{AgBiS}_2$  (матильдита, обладающего выше  $225^\circ\text{C}$  кубической решеткой галенита) и галенитом, удвоенная формула которого —  $\text{PbPbS}_2$  — полностью соответствует формуле матильдита, так же как и межуатомные расстояния в этих минералах между атомами металла и серы. Однако выше некоторой концентрации между этими двумя компонентами происходит химическая реакция с образованием минерала ширмерита:  $4\text{AgBiS}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$ . Другим примером с тем же галенитом может служить изоморфное вхождение в решетку галенита  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  или  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Одна треть места металла в решетке  $\text{PbS}$  при этом остается вакантной, этим объясняется относительно невысокое содержание этих примесей. Однако выше некоторого предела (у  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  он выше, чем у  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) и здесь происходит химическая реакция, ограничивающая изоморфную смесимость этих двух компонентов:



#### Валентность ионов как ограничивающий фактор при изовалентном изоморфизме

В качестве примера с отчетливо выраженным изовалентным изоморфизмом может быть назван минерал оливин  $(\text{Mg, Fe, Mn, Zn, Ni})_2\text{SiO}_4$ . Все присутствующие в нем примеси представлены двухвалентными катиона-

\* Геохимия, 1969, № 11, с. 1302–1305.

ми, даже хром, о валентности которого можно судить по ортосиликату двухвалентного хрома  $\text{Cr}_2\text{SiO}_4$ , обладающему кристаллической решеткой оливина. В чистом виде этот искусственный минерал был получен А.И. Цветковым и З.П. Ершовой [2]. Что же касается трехвалентных катионов, таких, как  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д., которые в ощутительных количествах в качестве изоморфной примеси охотно входят в пироксены, особенно в моноклинные пироксены, то в оливине они полностью или почти полностью отсутствуют. Исключением служит очень редкое вхождение трехвалентного титана в титаноливины. Такое различие между пироксенами и оливинами объясняется наличием гетеровалентного изоморфизма у пироксенов ( $\text{CaMg} - \text{NaAl} - \text{NaFe}^{3+} - \text{NaV}^{3+}$ ), который практически совершенно не проявляется у оливинов.

Другим примером отсутствия гетеровалентного изоморфизма служит минерал доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , в котором присутствуют  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , малые количества  $\text{Co}^{2+}$ , но отсутствуют  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , несмотря на то что для них известны карбонатные соединения.

### Влияние степени ковалентности связи

Это влияние проявляется и в "полярном изоморфизме" между соединениями литофильных и халькофильных элементов: свинец в небольших количествах замещает калий в полевых шпатах, но в свинцовых минералах — не только в галените, но и в англезите, церуссите и т.д. — калий не присутствует. Кроме свинца, в полевых шпатах и в слюдах калий в небольших количествах замещается таллием, но в таллиевых минералах — лорандите  $\text{TlAsS}_2$ , крукезите  $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$  и т.д. — калий отсутствует. Цинк является частой изоморфной примесью многих магнезиальных минералов (оливина, хлоритов и т.д.), но в сфалерите магний обычно не присутствует. Подобно цинку, никель также замещает магний в хлоритах и тому подобных магнезиальных минералах, но в арсенидах и сульфидах никеля магний обычно не присутствует. Можно было бы подобрать еще большее число аналогичных примеров. Влияние степени ковалентности связи на изоморфную замещаемость катионов очень наглядно проявляется при переходе от более ионных соединений — окислов к более ковалентным — сульфидам соответствующего состава. Не приходится говорить о том, что при этом почти во всех случаях происходит изменение кристаллической решетки к более ковалентному, атомно-молекулярному типу, за исключением  $\text{ZnO}-\text{ZnS}$ , которые кристаллизуются в одном и том же гексагональном типе цинкита-вюртцита, хотя более устойчивой формой служит решетка сфалерита.

Вследствие недостаточной изученности изоморфных примесей в таких минералах, как  $\text{PbO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{SnS}_2$ , придется ограничиться только теми окислами и аналогичными им сульфидами, для которых известен состав присутствующих в них изоморфных примесей. К числу таких минералов могут быть отнесены куприт  $\text{Cu}_2\text{O}$  и халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$ , тенорит  $\text{CuO}$  и ковеллин  $\text{CuS}$ , цинкит  $\text{ZnO}$  и вюртцит  $\text{ZnS}$ , сенармонит  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и антимонит  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , висмит  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и висмутинит  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Однако во всех этих случаях следует быть очень осторожным, потому что окисные минералы могли

произойти путем окисления соответствующих сульфидов и унаследовать от них все те микроэлементы, которые содержались в сульфидах и которые уже не в виде изоморфных примесей присутствуют в окисных минералах.

### Влияние типа кристаллической решетки

Границы изоморфной смесимости в зависимости от типа кристаллической решетки особенно наглядно проявляются у полиморфных минералов: пирит — марказит, сфалерит — вюрцит, кальцит — арагонит. Некоторые сведения имеются о различии примесей у силикатов алюминия — силлиманите, кианите, андалузите и, к сожалению, очень ограниченное о примесях в рутиле — бруките, анатазе. При переходе от одной полиморфной разновидности к другой происходит изменение межатомных расстояний, иногда происходит изменение координационного числа, изменяется степень ионности или ковалентности связи.

Очень показательны примеси у полиморфных разновидностей карбоната кальция, который сам стоит на границе устойчивости ромбоэдрического и ромбического (арAGONитового) типов. Для кальцитового типа характерны примеси Mn, Fe, Mg, Co и т.д., образующие ромбоэдрические карбонаты, тогда как для арагонитового — Sr, Ba, Pb, т.е. те элементы, карбонаты которых кристаллизуются в арагонитовом типе решетки. Не менее резко различно различие в составе и содержании примесей в пирите и марказите. Если пирит содержит в себе такие примеси, как Co, Ni, Cu, Sb, которые не обнаруживаются в марказите, пирит богаче марказита содержанием марганца, свинца, ванадия, олова [3, 4]. Но марказит значительно богаче пирита таллием и мышьяком [3]. Последнее может объясняться тем, что в отличие от кубического пирита, ромбический марказит имеет ту же кристаллическую решетку, что и арсенопирит.

### Энергетические свойства ионов как фактор, ограничивающий изоморфную смесимость

А.Е. Ферсман, введя понятие полярного (односторонне направленного) изоморфизма [5], проиллюстрировал это явление такими примерами: если барий охотно входит изоморфной примесью в калиевые полевые шпаты, замещая в них калий, то обратного явления — вхождения калия в барит — не наблюдается. Последнее было объяснено А.Е. Ферсманом тем, что пай энергии кристаллической решетки, вносимой калием, значительно меньше пая энергии, теряемого при удалении из решетки бария, т.е. это энергетически очень невыгодный процесс. В равной степени это относится к вхождению трехвалентного скандия в магnezиальные минералы при отсутствии двухвалентного магния в составе тортвейтита.

Минералогами отмечается присутствие в сподумене  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  до 1,5% натрия, тогда как в альбите литий отсутствует [6]. Причину этого приходится искать в том, что если натрий образует жадеит  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , соответствующий составу сподумена, то литий, имеющий меньший ионный радиус, чем натрий и калий, обладает меньшей щелочностью и поэтому может нейтрализовать  $\text{AlSiO}_4^-$  и  $\text{AlSi}_2\text{O}_6^-$  ионы, но не в состоянии дать соединение с  $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$  ионом по типу альбита [7]. В этом случае речь

идет о различии ионных потенциалов лития и натрия, а также об энергетической выгоде одностороннего замещения. Следует оговорить, что эпитаксиальные сростания, явления послынного или блочного изоморфизма к этой категории явлений не подходят. Так, изоморфное вхождение  $KMnO_4$  в решетку  $BaSO_4$  (при осаждении  $BaSO_4$  из растворов, содержащих  $KMnO_4$ ) обусловлено послынным замещением  $BaSO_4$  через  $KMnO_4$ , а не отдельно бария калием, т.е. в данном случае нарушения энергетического принципа полярного изоморфизма А.Е. Ферсмана не происходит. Следует в заключение отметить, что ограничение изоморфных замещений очень часто диктуется не одним каким-либо из перечисленных факторов, а совместным действием большинства из них.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Ramdohr P.* Über Schapbachit, Matildit und den Silber- und Wismutgehalt mancher Bleiglanze. — Abh. Preuss. Akad. Wissensch., Math. Nat. Kl., 1938, № 6.
2. *Цветков А.И., Ермова З.П., Мареева Н.А.* О синтезе силиката хрома, аналогичного оливину. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1964, № 2.
3. *Fleischer M.* Minor elements in some sulfide minerals. — Econ. Geol., 1955, 50-th Anniversary volume.
4. *Cambel B., Jarkovsky J.* Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslovakiei. Bratislava, 1967.
5. *Ферсман А.Е.* Направленный (полярный) изоморфизм. — Докл. АН СССР, 1936, 1, № 3.
6. *Гинзбург А.И.* Минералого-геохимическая характеристика литиевых пегматов. — В кн.: Тр. Минерал. музея АН СССР, 1956, вып. 7.
7. *Щербина В.В.* К геохимии силикатных расплавов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1964, 93, вып. 5.

#### ИЗОМОРФНЫЕ ПУТИ МАРГАНЦА\*

Марганцу В.И. Вернадский в своих "Очерках" [1] выделил отдельную (III) главу как элементу с интересной и своеобразной геохимией, отметив связь двухвалентного марганца с двухвалентным железом и пути их разделения.

#### Кристаллохимический и физико-химический аспекты изоморфизма Mn

В четвертом ряду Периодической системы химических элементов в гольдшмидтовском семействе элементов железа марганец занимает особое положение, образуя наиболее крупный катион среди своих соседей этого ряда и обладая наиболее литофильными свойствами. Объяснение этому дает современная теория строения вещества, тот ее раздел, который обычно называют теорией кристаллического поля. В соответствии с этой теорией ионы переходных металлов с их незаполненной электронной  $d$ -оболочкой под действием поля своих соседей в кристалле испытывают (энергетическую) стабилизацию в кристаллическом поле. Поясним ее проис-

\* Совместно с В.С. Урусовым и В.И. Герасимовским. — Геохимия, 1971, № 12, с. 1403-1412.

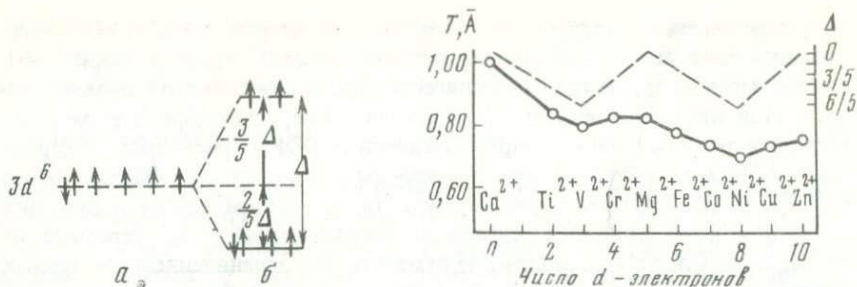


Рис. 1. Схема расщепления энергетических уровней  $d$ -электронов (на примере конфигурации  $d^6$ ) в кристаллическом поле

*a* — вырожденный энергетический уровень  $d$ -электронов в свободном поле; *б* — распределение  $d$ -электронов по двум энергетическим уровням, расщепленным (разность энергетических уровней  $\Delta$ ) в октаэдрическом окружении

Рис. 2. Корреляция между радиусами двухвалентных ионов 4-го периода и энергиями стабилизации в кристаллическом поле для октаэдрической координации

хождение на примере иона с шестью  $d$ -электронами ( $\text{Fe}^{2+}$ ) (рис. 1). В свободном ионе все шесть  $3d$ -электронов расположены на пяти орбиталях\*, имеющих одинаковую энергию ("вырожденных" по энергии) (см. рис. 1, *a*). В кристалле же это энергетическое "вырождение" снимается:  $d$ -орбитали расщепляются и располагаются на разных энергетических уровнях. Так, например, в октаэдрическом окружении ( $K. Ч=6$ )  $d$ -орбитали расщепляются на две группы с энергетической "щелью"  $\Delta$  между ними, причем три орбитали понижают свою энергию относительно исходного уровня на  $2/5 \Delta$ , а две другие повышают ее на  $3/5 \Delta$  (см. рис. 1, *б*). В обычных кристаллических полях, которые имеют место, например, в оксидах, силикатах и других кислородных соединениях, электроны стремятся разместиться таким образом, чтобы число неспаренных электронов было максимальным (правило Гунда). Это состояние обычно называют высокоспиновым. Обращаясь вновь к рис. 1, легко подсчитать, что размещение четырех  $d$ -электронов на трех нижних орбиталях, а двух электронов на двух верхних приводит к общему понижению (стабилизации) энергии  $d$ -уровней на  $2/5 \Delta$ .

Величина энергии стабилизации зависит, очевидно, от общего числа  $d$ -электронов и достигает нескольких десятков килокалорий для случаев трех или восьми  $d$ -электронов. В случае же  $\text{Mn}^{2+}$ , который имеет пять  $d$ -электронов, энергия стабилизации оказывается равной 0. Поскольку при понижении энергии орбитали как бы стягиваются к ядру, то следует ожидать, что радиус иона будет тем меньше, чем больше стабилизация в кристаллическом поле. Рис. 2 показывает на примере двухзарядных ионов 4-го периода (семейство Fe) отчетливую корреляцию между энергией стабилизации (в долях  $\Delta$ ) и радиусом иона при  $K. Ч. = 6$ . Можно видеть, что в результате отсутствия стабилизации радиус  $\text{Mn}^{2+}$  действительно располагается на максимуме. Это выделяет его из семейства Fe, увеличивает его

\* В современной квантовой химии принято считать понятие "орбиталь" синонимом понятий "волновая функция" или "распределение одноэлектронной плотности".

электроположительные свойства и сближает с такими типично литофильными элементами, как Ca и Mg. С другой стороны,  $Mn^{2+}$  сохраняет родство с ближайшим соседом по периоду —  $Fe^{2+}$ . Ниже приводится сводка радиусов  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  в кислородных соединениях при различных К.Ч. [2] (в скобках при символе элемента даны значения его электроотрицательности по Полингу):

К.Ч.	$Ca^{2+}$ (1,0)	$Mn^{2+}$ (1,4)	$Fe^{2+}$ (1,7)	$Mg^{2+}$ (1,7)
4	—	(0,71)	0,68	0,58
6	1,00	0,83	0,78	0,72
8	1,12	0,94	—	0,89

По этим характеристикам  $Mn^{2+}$  ближе всего к  $Fe^{2+}$  и находится почти посередине между  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Это определяет его промежуточное положение между двумя большими группами изоморфных элементов, по Ф. Махачки [3]. Y-ионы размером от 0,57, 0,51 Å (Al) до 0,91, 0,80 Å ( $Mn^{2+}$ ) (первая цифра здесь и далее — размеры иона по В.М. Гольдшмидту (1933), вторая — по Л.Г. Аренсу (1952), и X-ионы размером от 0,91, 0,89 Å ( $Mn^{2+}$ ) до 1,10, 1,02 Å ( $Th^{4+}$ ).

Являясь пограничным элементом,  $Mn^{2+}$  почти в равной степени может собой замещать как  $Ca^{2+}$  (1,06, 0,99 Å), так и  $Mg^{2+}$  (0,78, 0,66 Å). По различию размера своих ионов  $Mn^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  стоят почти на пределе тех отношений размеров ионов, при которых, согласно классическим принципам Гольдшмидта, изоморфизм еще может осуществляться. Однако физико-химический эксперимент и расчеты, проведенные в соответствии с энергетической теорией изоморфизма [4], показывают, что при повышенных и высоких температурах соединения Mn и Mg, Mn и Ca могут давать непрерывные твердые растворы. На рис. 3, а и б показаны для примера диаграммы состояния систем CaO—MnO и MgO—MnO. Найденные экспериментально [5] кривые плавкости образуют диаграмму I типа по Розебуму, которая соответствует непрерывным твердым растворам в некоторой области под кривой солидуса. Границы несовместности в твердом состоянии (пределы изоморфизма), рассчитанные нами (пунктир), согласуются с этими диаграммами плавкости (критические температуры распада  $T_{кр}$  находятся под солидусом, для системы MgO—MnO — намного ниже температур солидуса). Области гомогенных твердых растворов на рис. 3, а и б заштрихованы. Можно видеть, что они достаточно широки по температуре и по составам даже для этих простых окисных систем. В случае же солевых систем, для которых эффективный радиус аниона существенно больше, чем радиус иона  $O^{2-}$ , эти области должны быть относительно еще шире, чем для простых окислов, в соответствии с правилом, выведенным в работе [4]. Следовательно, для соединений Mg и Mn нужно ожидать появления диаграмм плавкости только типа I. Действительно, изученные экспериментально системы  $MnCl_2$ — $MgCl_2$ , тефроит  $Mn_2SiO_4$ —форстерит  $Mg_2SiO_4$ , энстатит  $MgSiO_3$ —родонит  $MnSiO_3$  [6] относятся именно к этому типу. Из исследованных до сих пор бинарных систем соединений Mn и Ca к I типу относятся  $CaCl_2$ — $MnCl_2$ , кальцит  $CaCO_3$ —родохрозит  $MnCO_3$ , но узкие области несовместности в твердом состоянии, вплоть до температур плавления, обнаружены в системе

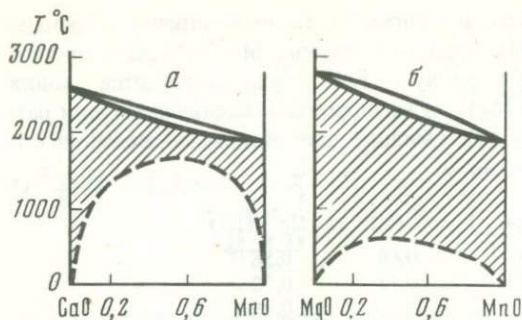


Рис. 3. Экспериментальные диаграммы плавкости и рассчитанные области существования твердых растворов в системах CaO—MnO (а) и MgO—MnO (б)

$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ —тефроит.  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ . Следует отметить, однако, что  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  обладает сложным полиморфизмом, и только одна из его модификаций,  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , имеет, как и тефроит, структуру типа оливина, а в остальных Ca повышает свое К.Ч. (в ларните,  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , половина атомов Ca имеет К.Ч. 8, а в ортоларните  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , все атомы Ca переходят к этой координации). Помимо структурных различий, эта система усложняется также образованием соединения глаукохроита  $\text{CaMnSiO}_4$  или Mn-монтцеллита, который имеет структуру типа оливина, но с упорядоченным распределением атомов Mn и Ca по октаэдрическим позициям  $M_1$  и  $M_2$ .

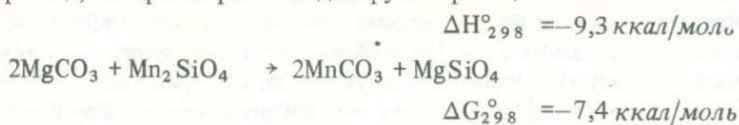
Хотя все приведенные выше факты указывают на более широкие (по температуре) области непрерывных изоморфных смесей минералов Mg и Mn, чем Mn и Ca, тем не менее, особенно если речь идет о замещении ведущих компонентов Ca и Mg относительно малым содержанием Mn, следует иметь в виду действие правила размерной полярности изоморфизма [4]. Оно заключается в том, что замещение  $\text{Ca}^{2+}$  на более мелкий  $\text{Mn}^{2+}$  проходит легче, чем обратное (поля устойчивости изоморфных смесей расширены со стороны Ca; см. рис. 3, а), тогда как замещение  $\text{Mg}^{2+}$  на более крупный  $\text{Mn}^{2+}$  относительно затруднено (поля устойчивости изоморфных смесей на диаграммах состояния сужены со стороны Mg; см. рис. 3, б). Это приводит к существенному сглаживанию различий в энергетике и, следовательно, пределах изоморфных замещений Ca—Mn и Mg—Mn (первым в этих парах дается преобладающий количественно компонент).

Для всех экспериментально исследованных двойных систем соединений  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  найдены диаграммы плавкости I типа (с неограниченными твердыми растворами) —  $\text{FeO—MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{—Mn}_2\text{SiO}_4$ , " $\text{FeSiO}_3$ "— $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{—Mn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{FeTiO}_3\text{—MnTiO}_3$ ,  $\text{FeWO}_4\text{—MnWO}_4$ . Это вполне соответствует отмеченной выше близости размеров и химических свойств  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

### Изоморфизм Mn в минералах

Из приведенного выше обсуждения кристаллохимической и физико-химической близости  $\text{Mn}^{2+}$  к трем важнейшим петрогенным элементам — Ca, Mg, Fe — следует, что марганец имеет чрезвычайно большие возможности изоморфизма в породообразующих минералах. Конкретные способы осуществления этих возможностей иногда очень своеобразны и

заслуживают самостоятельного обсуждения. Как уже было отмечено выше, наибольшее родство у  $Mn^{2+}$  сохраняется с  $Fe^{2+}$ . Поэтому железистость магнезиальных минералов в общем способствует вхождению в них марганца, тогда как безжелезистые магнезиальные минералы (например, форстерит, Mg-шпинель и т.д.) марганца в себе часто не содержат. Хотя в группе оливина существует и чистый  $Mn_2SiO_4$  (тефроит) и Mn-Fe-оливин — кнебелит, обычные оливины из дунитов и базальтов марганца содержат немного, его содержание уменьшается в Ni-содержащих оливинах и возрастает в железистых. Ni-оливины — более высокотемпературные; Fe-Mn-оливины — низкотемпературные. Бесцветные форстериты  $Mg_2SiO_4$  из кристаллических известняков (внешняя зона экзоконтакта скарнов)  $Mn^{2+}$  в себе не содержат. Это — своеобразная "очистка" известью силиката от марганца, которая хорошо моделируется реакцией обмена



Значения энтальпии и свободной энергии этой реакции (термодинамические данные из справочника [7]) указывают на ее значительное смещение вправо, т.е. стремление марганца перейти в карбонатную фазу, очистив силикатную.

Характерно отсутствие марганца в кальциевых алюмосиликатах: в анортите  $CaAl_2Si_2O_8$ , в известковой компоненте скаполитов — в мейоните  $Ca_4(Cl_2, SO_4, CO_3)(Al_2Si_2O_8)_3$ , в кальциевых цеолитах: сколеците  $CaAl_2Si_3O_{10} \cdot 3H_2O$ , гейландите  $CaAl_2Si_7O_{18} \cdot 6H_2O$ , эпистильбите  $CaAl_2Si_6O_{16} \cdot 5H_2O$  и др.

В тех же случаях, когда минерал представляет собой не алюмосиликат кальция, а силикат кальция и алюминия, т.е. алюминий не входит в комплексный анион, а играет роль независимого катиона, марганец свободно замещает кальций иногда в ощутимых количествах (манган-везувиян, гранаты, Mn-эпидоты и др.).

Могут быть названы и силикаты Mn и Al из группы гранатов — это спесартин  $Mn_3Al_2Si_4O_{12}$ , кроме того, минерал карфолит  $MnAl_2(OH)_4(Si_2O_6)$ , марганцовый турмалин — тсилазит  $NaMn_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$ . Одним из важных носителей марганца является биотит. Таким образом, алюминий отнюдь не является "манганофобным" элементом. Однако, несмотря на то что существует Mn-шпинель —  $MnAl_2O_4$  — галаксит (очень редкий минерал), обычная шпинель для  $Mn^{2+}$  не является "гостеприимным хозяином" и шпинели либо не содержат  $Mn^{2+}$ , либо содержат его в очень малых количествах, в несколько больших — железистые шпинели, но в то же самое время магнетиты в своей решетке охотнее предоставляют место магнию, чем марганцу.

Если Ca-Al-силикаты (анортит, скаполиты, мелилит, цеолиты)  $Mn^{2+}$  обычно не содержат, то Ca-титаносиликаты (сфен), особенно Ca-Zr-силикаты (эвколит), содержат  $Mn^{2+}$  в повышенных количествах.

Эти факты находят свое объяснение в следующем. Известно, что количество соединений, которые образуются в двойной системе при реакции

окисла металла с некоторым кислотным ангидридом, зависит от электроотрицательности металла. Чем более электроположительным является металл (меньше его электроотрицательность), тем большее число соединений он образует в двойной системе и тем более устойчивыми становятся его соединения с конденсированными типами анионов. Это было показано на примере силикатов Г. Рамбергом [8], а на примере титанатов — В.С. Урусовым и В.В. Щербыной [9]. Так, например, в системах типа  $\text{MeO}-\text{SiO}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{Mg}$  (в порядке уменьшения электроотрицательности) образуют только островные ортосиликаты  $\text{Me}_2\text{SiO}_4$  и цепочечные метасиликаты  $\text{MeSiO}_3$  (причем ферросилит  $\text{FeSiO}_3$  является инконгруэнтным, т.е. при высоких температурах нестабилен и плавится с разложением на ортосиликат  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{SiO}_2$ ), в то время как  $\text{Ca}$  образует различные модификации  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , волластонит  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  и ранкинит  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Подобным образом в более сложных, чем двойные, природных системах минералообразования  $\text{Fe}$  и  $\text{Mg}$  создают большую группу островных, цепочечных и слоистых силикатных структур, но не играют самостоятельной роли в соединениях с наиболее конденсированными анионами — каркасных алюмосиликатах, тогда как  $\text{Ca}$  более всего характерен именно для последних (полевые шпаты и цеолиты). По своей электроотрицательности двухвалентный марганец находится посередине между  $\text{Fe}$  и  $\text{Mg}$  и поэтому ведет себя в этом отношении подобно им, а не  $\text{Ca}$ . Так, в модельной реакции обмена между орто- и метасиликатами  $\text{Ca}$  и  $\text{Mn}$  которая, как это следует из значений ее энтальпии и свободной энергии, очень сильно

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -12,4 \text{ ккал/моль}$$



$$\Delta G_{298}^{\circ} = -13,7 \text{ ккал/моль}$$

смещена вправо, марганец явно стремится перейти в ортосиликатную фазу. С точки зрения принципа взаимодействия кислот и оснований это означает, что наиболее стабильным оказывается, как и требуется правилом, сочетание более сильной кислоты (метакремневой) с более сильным основанием ( $\text{Ca}$ ), т.е. наиболее ионное соединение, и более слабой кислоты (ортокремневой) с более слабым основанием ( $\text{Mn}$ ), т.е. наиболее ковалентное соединение. Отсюда легко заключить, что при распределении изоморфной примеси  $\text{Mn}^{2+}$  между минералами  $\text{Ca}$  в процессе кристаллизационной дифференциации эта примесь будет предпочитать решетки орто- и метасиликатов, не входя в соединения  $\text{Ca}$  с наиболее сильными в этом ряду кислотами — алюмокремневыми.

Хотя многие сфены, особенно содержащие  $\text{Fe}^{2+}$ , редкие земли,  $\text{Nb}$ , иногда содержат заметные количества  $\text{Mn}^{2+}$ , в перовскитах  $\text{Mn}^{2+}$  либо нет, либо он содержится в ничтожных количествах, его количество возрастает с содержанием  $\text{Fe}^{2+}$ . Это хорошо объясняется тем, что вхождение марганца в кристаллическую структуру перовскита ограничивается морфотропией, потому что  $\text{MnTiO}_3$  кристаллизуется не в структуре перовскита, а в структуре корунда. Соответственно координационное число кальция в перовските равно 12, тогда как  $\text{Mg}^{2+}$  в пиррофаните равно шести.

Особого рассмотрения заслуживает  $\text{Mn}^{2+}$  в карбонатах. Он часто в больших количествах присутствует в сидеритах (до 22%  $\text{MnO}$  в галенито-

сфалеритовых жилах Кено-Хилл, Юкон, Канада [10]). При более высоком содержании  $MnO$  (до 40%) минерал приобретает наименование олигонита.

Содержание  $Mn^{2+}$  в кальцитах (К.Ч. Са = 6) может достигать целых процентов (в частности, в кальцитах Чехословакии, где обнаружен даже минерал кутнагорит —  $CaMnC_2O_6$ , в котором  $Mn^{2+}$  занимает уже самостоятельное положение, как  $Mg^{2+}$  в доломите). Однако в диморфном с кальцитом арагоните (К.Ч. Са = 9)  $Mn^{2+}$  отсутствует. Отсутствует  $Mn^{2+}$  и в гипергенных кальцитах, образовавшихся в щелочной среде в окислительных условиях и, в частности, в аридном климате — в таких условиях марганец превращается в  $MnO_2$ , уходя из решетки  $CaCO_3$ . В магнезитах  $Mn^{2+}$  отсутствует, а если и появляется, то только в железистых магнезитах (чем больше  $Fe^{2+}$ , тем больше  $Mn^{2+}$ ). Таким образом, в данном случае  $FeCO_3$ -компонент играет посредническую роль: при его отсутствии сам по себе  $MgCO_3$  марганца не содержит.

Отрицательно влияют на изоморфное замещение кальция марганцем изоморфные с кальцием ионы большего размера, чем Са, а именно Sr, Ва, РЬ. Примечательно, что в плагиоклазах, где нет  $Mn^{2+}$ , почти всегда присутствует Sr, а иногда — и Ва. В арагоните, где у кальция координационное число равно 9 (слишком высокое для  $Mn^{2+}$ ), марганца не бывает, но зато присутствуют Sr, Ва и РЬ; Sr и Ва присутствуют в лишенных марганца Са-цеолитах и фельдшпатоидах (скаполитах, мелилитах).

Распределение марганца между кальциевыми и магниевыми минералами зависит от химического состава данного соединения и от типа кристаллической решетки, иначе — от величины координационного числа и характера искажения Са—О полиэдра. Величина координационного числа катиона в силикатах обычно не служит препятствием для изоморфизма  $Mg^{2+}-Fe^{2+}-Mn^{2+}$ , координационные числа катионов в сходных соединениях одинаковы, но иначе обстоит дело в случае  $Ca^{2+}$ , который может давать более высокие координационные числа, чем  $Mn^{2+}$ , что является ограничением их изоморфизма и иногда определяет собой стехиометрические отношения между Са и Мп, как, например, в пироксене — йогансените —  $CaMnSi_2O_6$ , в котором координационное число Са = 8, а Мп — 6. В то же время, исходя из написания формулы бустамита  $(Mn, Ca) \cdot SiO_3$ , видимо, между  $Mn^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  существует непрерывный ряд твердых растворов.

### ”Внутрикристаллические” распределения Мп

Характер распределения  $Mn^{2+}$  в кристаллической решетке минералов, содержащих Mg и Са, удается количественно определить методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Так, в диопсиде  $CaMgSi_2O_6$  и доломите  $CaMgC_2O_6$  их химические формулы отличаются только тем, что вместо 2Si в диопсиде мы имеем 2С в доломите. Однако распределение  $Mn^{2+}$  в них, как показали ЭПР-исследования В.М. Винокурова, М.М. Зарипова и В.Г. Степанова [11], весьма неодинаковое: если в диопсиде 72% всего  $Mn^{2+}$  замещают  $Ca^{2+}$  и только 28% всего  $Mn^{2+}$  замещают  $Mg^{2+}$ , то в доломите только 10%  $Mn^{2+}$  замещают  $Ca^{2+}$  и 90% —  $Mg^{2+}$ . В диопсиде комплекс  $(Ca, Mn)O_6$  имеет более высокую степень ионности

(85%), чем  $(\text{Mg}, \text{Mn})\text{O}_6$  (79%). В отличие от диопсида в тремолите  $\text{Mg}_5\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , как показали исследования Л.В. Бершова, А.С. Марфунина и Р.М. Минеевой [12], марганец полностью замещает только магний. Такое отличие от положения  $\text{Mn}^{2+}$  в диопсиде авторы объясняют степенью искажения Mg- и Ca-октаэдров.

В группе фосфатов известно большое число собственно марганцовых фосфатов, но наряду с этим существуют также апатиты, содержащие в качестве изоморфной примеси значительные количества  $\text{Mn}^{2+}$ . Изоморфное вхождение Mn в апатиты изучено З.В. Васильевой [13], показавшей, что Mn в апатитах из основных и ультраосновных пород почти не встречается и что Mn в апатитах может быть и трехвалентным. Однако ее предположение о  $\text{Mn}^{7+}$  в апатите находится в противоречии с реальными окислительно-восстановительными условиями среды эндогенного минералообразования.

В.М. Винокуров [14] методом ЭПР показал, что в апатите  $\text{Mn}^{2+}$  замещает  $\text{Ca}^{2+}$  в позиции CaO<sub>9</sub> (CaI) примерно в 50 раз больше, чем в позиции CaO<sub>6</sub>F (CaII). Говоря об апатите, полезно вспомнить, что в свете развиваемых В.В. Щербиной идей [15] следовало ожидать, что именно  $\text{Mn}^{2+}$ , обладающий близкими, но меньшими размерами, чем  $\text{Ca}^{2+}$ , должен быть характерной примесью апатитов глубинных пород, однако в цитируемой статье подчеркивается, что в данном случае это не так и марганцем обогащены апатиты, образовавшиеся в богатой марганцем среде, — это влияет гораздо сильнее, чем высокое давление.

В более поздних работах (например [16]) подтверждается тенденция  $\text{Mn}^{2+}$  входить в позицию CaI, однако были обнаружены и апатиты с приблизительно равными содержаниями Mn в обеих позициях. Возможно, что это выравнивание происходит под влиянием температуры, так как кристаллы апатита с таким распределением Mn, как указано авторами, подвергались более позднему термальному воздействию. Это открывает принципиальную возможность создания "apatитового" геотермометра.

Причиной отсутствия  $\text{Mn}^{2+}$  в шеелитах служит ограничение, согласно правилу изоморфизма В. Гримма, гласящее, что изоморфные компоненты должны иметь аналогичные решетки, тогда как  $\text{CaWO}_4$  — тетрагональный, а  $\text{MnWO}_4$  — моноклинный. Тем не менее Л.В. Бершовым, А.С. Марфуниным, Р.М. Минеевой [17] был в шеелитах обнаружен  $\text{Mn}^{2+}$ , однако он замещал не  $\text{Ca}^{2+}$  (с координационным числом, равным 8), но имел координационное число, равное 4 (как вольфрам в шеелите), т.е. входил в качестве  $\text{MnF}_4^{2-}$ -аниона, изоморфного с  $\text{WO}_4^{2-}$ . Химиками в этом шеелите был обнаружен фтор, подтверждающий справедливость этого представления.

### Марганец в магматических горных породах

В магматических горных породах марганцовые минералы не встречаются (исключая астрофиллит, который иногда наблюдается в нефелиновых сиенитах). Марганец в основном содержится в минералах железа, кальция и магния, т.е. находится в изоморфной форме. Наиболее характерно двухвалентное состояние марганца в горных породах, как это подчеркивал еще В.И. Вернадский [1]. Содержания Mn, как и Fe, варьируют в по-

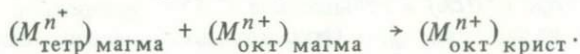
Сопоставление содержаний Mn с Fe, Mg, Ca в главных типах горных пород

Элемент или отношение	Ультраосновные породы	Основные породы	Кислые породы	Максимальные различия в содержании
Mn	0,15	0,20	0,06	3,3
Fe	9,85	8,56	2,7	3,7
Mg	25,9	4,5	0,56	46,0
Ca	0,7	6,79	1,58	9,6
				Максимальные различия отношений
Fe/Mn	67,5	42,8	45,0	1,6
Ca/Mn	4,7	33,6	26,3	7,0
Mg/Mn	173	22,5	9,3	18,9

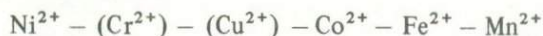
родах незначительно по сравнению с Ca и Mg (см. таблицу; цифры содержаний по А.П. Виноградову, 1962 г.).

Из таблицы следует, что минимальная величина различий в отношениях Mn к Fe, Ca и Mg характерна для Fe/Mn-отношений. Это следовало ожидать, поскольку, как мы уже подчеркивали в первом разделе,  $Mn^{2+}$  сохраняет наибольшее "изоморфное" родство с  $Fe^{2+}$ .

По крайней мере частичное объяснение малых вариаций в содержаниях марганца в процессе магматической дифференциации можно получить на основе рассмотренной в первом разделе теории кристаллического поля [18]. Порядок перехода ионов переходных металлов из силикатной магмы в кристаллическую фазу определяется их энергией стабилизации в кристаллическом поле, вернее, разностью между энергиями стабилизации в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Дело в том, что оба сорта позиций катионов — октаэдры и тетраэдры — сосуществуют в магматическом расплаве в соизмеримых количествах и оба "заселяются" ионами переходных металлов, а в кристаллизующихся из него минералах эти ионы попадают преимущественно в октаэдрические места. Этот процесс можно изобразить схематически с помощью



Энтальпия этой реакции, смещающая ее вправо, создается в основном разностью энергий стабилизации иона  $Mn^{2+}$  в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях. Она велика для таких ионов, как  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и др. (см. рис. 2), и равна 0 для  $Mn^{2+}$ . Предсказываемый теорией кристаллического поля порядок выделения двухвалентных ионов переходных металлов из магмы



хорошо согласуется с геохимическими данными. Обратим здесь особое внимание на то, что  $Mn^{2+}$  находится в самом конце этого ряда, т.е. этот ион не испытывает дополнительного стремления покинуть расплав и перейти в кристаллическую фазу. Заметим также, что по этому признаку

он располагается поблизости от  $Fe^{2+}$ . Поэтому переход марганца в кристаллическую горную породу в процессе магматической дифференциации оказывается столь растянутым во времени.

Содержание марганца в горных породах и минералах различных областей исследовалось В.И. Герасимовским, который показал, что содержание марганца в концентрирующих его минералах является отражением особенностей геохимических провинций. Так, Ловозерский щелочной массив характеризуется по сравнению с Юго-Западной Гренландией повышенной марганценосностью, что однозначно подтверждается приводимыми ниже цифрами:

Содержание марганца (в пересчете на элемент):

	Ловозерский массив	Ю.-З. Гренландия
Среднее по массивам	0,263%	0,190%
Содержание $MnO$ (%)		
Астрофиллит	27,65	8,80
Куплетскит		
Екпунит	8,87	1,37
Рибекит	3,47	1,30
Энигматит	2,42	1,00
Эвдиалит	2,38	1,09

В эффузивных породах рифтовых зон Восточной Африки для большинства пород наблюдается повышенное содержание марганца, составляющее в пересчете на элемент 0,27—0,07% при его среднем содержании 0,12%, тогда как в нефелиновых сиенитах этой зоны содержание марганца около среднего и даже ниже в противоположность щелочным породам Кольского полуострова, а также Юго-Западной Гренландии, где его содержания повышены.

Содержание марганца в минералах эффузивных пород Восточной Африки распределено неравномерно: оно выше (в пересчете на элемент) в оливинах (0,09—0,14%), в магнетите (0,12%), несколько ниже в пироксенах (в среднем 0,06—0,07%) и еще ниже в амфиболе (0,056%) и ничтожно мало в плагиоклазах, щелочных полевых шпатах, нефелинах. Несколько неожиданным являются пониженное содержание марганца в биотите из ийолита в туфе (0,02%) и повышенное (0,15%) в перовските, хотя  $CaTiO_3$  и  $MnTiO_3$  не изоструктурны. Относительно невысокие содержания марганца в пироксенах, содержащих кальций (и, вероятно, стронций), могут быть обусловлены повышенным содержанием стронция в породах и кальциевых минералах. Размер иона стронция больше, чем кальция, и, замещая кальций, он не благоприятствует замещению кальция меньшим по размеру ионом марганца.

## Выводы

1.  $Mn^{2+}$  может замещать собой в минералах относительно близкие по размерам ионы:  $Ca^{2+}$ , с одной стороны, и  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  — с другой, как в эндогенных, так и экзогенных условиях, если в последнем случае марганец не окисляется до четырехвалентного.

2. В известково-магнезиальных минералах распределение марганца между кальциевыми и магниевыми позициями колеблется в очень широких пределах и зависит от многих условий: от степени замещения магния железом, от типа кристаллической решетки, от координационного числа и степени искажения катион-кислородного полиэдра.

3. Присутствие в кальциевых минералах Sr, Ba, Pb препятствует вхождению в них  $Mn^{2+}$ , такую же роль, но в меньшей мере в Mg-минералах играет Ni, присутствие же  $Fe^{2+}$  в Mg-минералах благоприятствует вхождению в них марганца.

4. Са-алюмосиликаты, как правило,  $Mn^{2+}$  в себе не содержат, в противоположность мета (и орто-) силикатам, что объясняется на основе принципа кислотно-основных взаимодействий.

5. Характерны малые вариации содержаний марганца в продуктах магматической дифференциации. Отчасти это может быть объяснено отсутствием энергии стабилизации октаэдрической координации  $Mn^{2+}$  в кристаллических полях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии. М.: Госгеолнефтеиздат, 1934.
2. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective ionic radii in oxides and fluorides. — Acta Crystallogr., 1969, 25, part 5.
3. *Machatschki F.* Spezielle Mineralogie auf geochemischer Grundlage. Wien, Springer Verlag, 1953.
4. *Урусов В.С.* Энергетическая теория изовалентного изоморфизма. — Геохимия, 1970, № 4.
5. *Schenk H., Fronberg M.G., Nunnighoff R.* Das System MnO-(FeO)-MgO-(CaO) und seine Verteilung gleichgewichte mit flüssigem Mangan und Eisen-Mangan-Legierungen. — Arch. Eisenhüttenwesen, 1964, 35, N 4.
6. *Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.* Phase diagrams for ceramists. — Amer. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, 1964.
7. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971.
8. *Ramberg H.* Relative stabilities of some simple silicates as related to the polarization of the oxygen ions. — Amer. Miner., 1954, 39, p. 256.
9. *Урусов В.С., Щербина В.В.* Энергетические характеристики и геохимическое поведение титанатов. — Геохимия, 1966, № 10.
10. *Bostock H.S.* Mining industry of Yukon 1939 and 1940. Mem. Geol. Survey Canada, 1941, № 234.
11. *Винокуров В.М., Зарипов М.М., Степанов В.Г.* Парамагнитный резонанс ионов  $Mn^{2+}$  в кристаллах диопсида. — Физика тв. тела, 1964, 6, № 4.
12. *Бершов Л.В., Марфунин А.С., Минеева Р.М.* Электронный парамагнитный резонанс  $Mn^{2+}$  в тремолите. — Геохимия, 1966, № 4.
13. *Васильева З.В.* Изоморфные замещения в апатитах из различных месторождений Союза: Автореф. дис. . . . канд. геол.-минерал. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1958.
14. *Винокуров В.М.* Некоторые кристаллохимические закономерности изоморфизма ионов Mn и Fe в ряде минералов по данным ЭПР. — Львов. минерал. сб., 1966, 20, № 3.
15. *Щербина В.В.* О влиянии давления на изоморфные замещения. — В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л.: Наука, 1967.
16. *Сотников В.И. и др.* Акцессорный апатит из образований различных генетических типов. — В кн.: Физика минералов. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1970.
17. *Бершов Л.В., Марфунин А.С., Минеева Р.М.* Электронно-парамагнитный резонанс тетраэдрического комплекса  $MnF_4^{2-}$  в шеелите. — Ж. эксперим. и теорет. физи. и, 1965, 469, № 9.
18. *Burns R.G., Fyfe W.S.* Site preference energy and selective uptake of transition metal ions during magmatic crystallization. — Science, 1964, 144, p. 1001.

## ГЕОХИМИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ

К ГЕОХИМИИ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ:  
ВЗАИМОСВЯЗЬ СУЛЬФИДОВ И ОКИСЛОВ \*

Сера и кислород служат теми анионами, которые определяют принадлежность химических элементов к числу халькофильных (иначе тиофильных) и литофильных элементов.

Количественно они очень неравноценны: с тремя халькофильными анионами — серой, селеном и теллуrom — сочетаются 15 халькофильных (тиофильных) катионов<sup>2\*</sup>, тогда как с кислородом (а также фтором и хлором) сочетаются 47 литофильных катионов. Суммарное содержание в земной коре халькофильных катионов не превышает 0,013–0,017%, тогда как литофильные катионы составляют 48,3–48,7% (крайние значения по разным авторам). Содержания серы и кислорода в земной коре также очень неравноценны, как можно видеть из сопоставления цифр, приводимых разными учеными (в г/т).

	Сера	Кислород
А.П. Виноградов [1]	370	470 000
С.Р. Тейлор [2]	260	464 000
К.Г. Ведеполь [3]	310	472 500
В. Мейсон [4]	260	466 000
Д.М. Шоу [5]	300	—

Таким образом, по этим данным распространенность серы составляет только 0,06–0,08% от распространенности кислорода. Однако и это относительно очень небольшое содержание серы не полностью расходуется на образование сульфидов тиофильных элементов, так как 1/6 часть серы, по оценке Г. Берга [6] и А.Е. Ферсмана [7], находится в земной коре (включая гидросферу) в виде сульфатов, причем сульфатов преимущественно литофильных элементов: кальция, стронция, бария, магния, натрия, калия. На долю элементарной (самородной) серы из общего количества серы земной коры приходится сравнительно очень небольшая часть. Однако, несмотря на невысокое содержание серы в земной коре, ее оказывается вполне достаточно для того, чтобы связать в сульфиды все тиофильные катионы (хотя практически большие количества Ga, Zn, Sn находятся в окисном состоянии), на что расходуется максимум 71 г/т серы, остаток же в количестве 150–200 г/т (за вычетом сульфатной серы) связывается железом и никелем в виде их сульфидов (на долю молибдена приходится всего лишь 0,67 г/т серы).

\* Геохимия, 1969, № 5, с. 536–540.

\*\* И два сидерофильных: молибден и рений.

Таким образом, мы приходим к несколько неожиданному выводу, что главная масса серы идет на образование не сульфидов халькофильных элементов (не более 1/4), а на образование сульфидов железа (3/4 всей сульфидной серы), которые после окислов железа являются второй по распространенности формой нахождения железа в земной коре, учитывая, что количество арсенидного железа и самородного в земной коре по сравнению с этими количествами ничтожно мало. Точное соотношение количества железа, находящегося в соединении с серой и кислородом, затруднительно, так как с серой железо образует FeS и FeS<sub>2</sub> (а в соединениях, видимо, и в виде компонента Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), а с кислородом находится в виде компонентов FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Учитывая, что цинк в окисной форме входит в состав многих магнезиально-железистых силикатов и шпинелей, главная масса галлия изоморфно замещает алюминий в алюмосиликатах и т.д., олово находится в природе преимущественно или в виде касситерита, или в виде изоморфной примеси в силикатах, свинец и галлий в небольших количествах, но все-таки замещают калий в таком распространенном минерале, как калиевый полевоы шпат, — все это дает основание считать, что не менее 200 г/т серы связывается с железом, на что расходуется 350 г/т железа в пересчете на FeS или 175 г/т железа в пересчете на FeS<sub>2</sub>. Учитывая эти колебания и предельные значения для содержания железа в земной коре, которые у современных авторов колеблются от 3,54% по К.Г. Ведеполу до 6,50% по Д.М. Шоу, можно очень приблизительно принять, что ~ 0,5% общего количества железа земной коры присутствуют в форме сульфидов, а 99,5% — в виде кислородных соединений.

Именно это соотношение и является критерием повышенной или пониженной сульфидности среды в решении сложных вопросов распределения элементов между окисными и сернистыми соединениями в их сложной "борьбе" за связь с серой или с кислородом, подобно тому как преобладание закисного или окисного железа служит критерием восстановительной или окислительной среды. Соответственно окислительно-восстановительным фациям земной коры могут быть выделены окисно-сульфидные фации: 1) с близкими к норме сульфидно-окисными отношениями; 2) с повышенной сульфидностью, когда не только почти все или все железо находится в сульфидной форме, но и менее тиофильные элементы, такие, как олово, марганец и даже ванадий, присутствуют в виде сернистых соединений; 3) с пониженной сульфидностью (более частый случай), когда у халькофильных элементов происходит интенсивная борьба за обладание сульфидным анионом, зависящая как от самих химических свойств элементов, отражаемых в соответствующих термодинамических константах, так и от внешних условий:

1) от температуры (с повышением температуры пирит переходит в пирротин, ковеллин — в халькозин и т.д.), т.е. в минерале понижается содержание серы. Термодинамически это выражается кривыми упругости паров серы над диссоциирующими с повышением температуры сульфидами, которые в 1935 г. были суммированы в работе Э. Кордеса [8]. Этому же вопросу были посвящены исследования по металлургии цветных металлов А.Н. Вольского [9] и ряда отечественных металлургов и в

последнее время для геохимических интерпретаций широко используются в работах К.Б. Краускопфа [10];

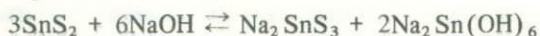
2) от давления: как это не парадоксально, но плотность сульфидов меньше, чем плотность окислов, как это видно из сопоставления следующих цифр:

Окисное соединение:	FeO 5,9	CoO 6,3	NiO 6,66	MnO 5,4	Cu <sub>2</sub> O 5,88	CuO 6,40	ZnO 5,78	PbO 9,4	SnO <sub>2</sub> 6,75
	MoO <sub>2</sub> 6,34	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5,67	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,85	HgO 11,2					
Аналогич- ное серни- стое:	4,84 4,99	5,45 4,65	5,2 3,46	4,0 8,09	5,78	4,65	4,06	7,1	4,51

т.е. исходя из принципа Ле-Шателье, повышение давления должно способствовать переходу сернистого соединения в окисное и тем сильнее, чем больше разность их плотностей;

3) от величины pH так, из качественного анализа сероводородным путем известно, что для перевода мышьяковистых и особенно мышьяковоокислых солей в As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> требуется прибавление значительного количества соляной кислоты, разлагающей соли мышьяка с переводом его в катионную форму As<sup>3+</sup>, которая и осаждается сероводородом.

Но наряду с этим существует для большинства халькофильных элементов и обратная тенденция: образование сульфидов происходит в слабощелочной или умеренно щелочной среде и не происходит в нейтральной или слабокислой (железо, марганец, цинк, галлий и ряд других). Рассмотрение парагенезиса природных сульфосолей олова заставляет принять их образование из слабощелочных растворов, более щелочных, чем образование касситерита, но в то же время существуют обратимые равновесия:

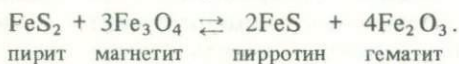


и



Направление реакций зависит от pH среды и концентрации S<sup>2-</sup>-ионов;

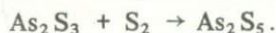
4) от окислительно-восстановительных свойств среды, начиная с равновесной обратимой реакции, зависящей от температуры и давления и являющейся важным индикатором в геохимии сульфидно-окисных отношений:



В более восстановительной среде образуются троилит или пирротин, в более окислительной — пирит или марказит. Вместо тетраэдрита Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> в более окислительной образуется фаматинит Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> и т.д. Роль окислителя в данном случае может играть не только кислород, который в сульфидной среде немедленно расходуется:



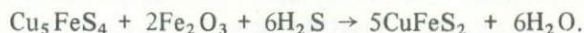
но и элементарная сера, которая играет роль окислителя:



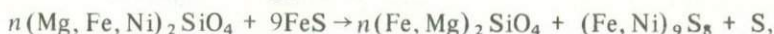
Соответственно этому могут быть приведены ряды минералов низшей и высшей сульфидизации — последние получаются из первых в результате присоединения к ним серы (кроме рассмотренных выше):

Минералы низшей сульфидизации		Минералы высшей сульфидизации	
NiAs		NiAsS	
никелин		герсдорфит	
Ag <sub>3</sub> Sb		Ag <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	
дискразит		пираргирит	
Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>		Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	
теннантит		энаргит	
Cu <sub>2</sub> S		CuS	
халькозин		ковеллин	
Ag	Bi	Ag <sub>2</sub> S	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
самородные серебро и висмут		аргентит	бисмутинит
SbS		Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
герценбергит		оттеманнит	
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		SnS <sub>2</sub>	
оттеманнит		бердтит	
FeSbS		FeSb <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	
гудмундит		бертьерит	
NiS		NiS <sub>2</sub>	
миллерит		ваэсит	
NiSb		NiSbS	
брейтгацитит		ульманит и др.	

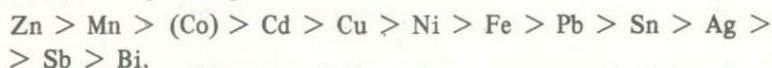
Рассмотренные выше факторы, влияющие на сульфидно-окисные равновесия, и примеры минералов высшей и низшей сульфидизации не рассматривают случай десульфидизации в результате более сложных химических реакций. Так, сам по себе минерал борнит ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) как будто не носит отпечатка недостатка серы, но если к борниту в присутствии гематита (или магнетита) прибавить в виде сероводорода недостающую серу, то при этом образуется халькопирит:



Эта химическая реакция наглядно показывает на образование борнита в условиях недостатка серы. Примерами этого служат нахождение первичного борнита в титаномагнетитсодержащем Волковском габбро (в северной части Среднего Урала) и ассоциация первичного борнита с сидеритом и гематитом в рудопоявлении в районе села Шушенского (места ссылки В.И. Ленина). Таковы наглядные подтверждения недостатка серы, когда борнит ассоциирует не с сульфидами, а с окисными соединениями железа. Используя сведения, которые нам дают парагенетические ассоциации минералов типа пентландит ( $\text{Fe, Ni}$ )<sub>9</sub>S<sub>8</sub> с железистым оливином, а не никелистого оливина с пирротинном:



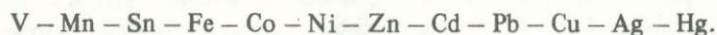
мы можем составить ряд убывающего "сродства" металлов к сере по отношению к их окисленным соединениям. Этот ряд не укладывается ни в последовательность убывающего сродства металлов к сере, в свое время описанного А.Ф. Капустинским [11] для температуры 1000 К (727 °С), который выражается так:



ни величинами упругости паров диссоциации сульфидов, ни возрастанием растворимости сульфидов, поскольку в данном случае рассматривается система типа



состоящая из сульфида и окисного соединения, с односторонней направленностью химической реакции в тех неодинаковых физико-химических условиях, при которых образуются данные парагенетические ассоциации. Специально этому вопросу посвящена работа В.И. Лебедева [12]. Анализируя большой фактический материал, можно составить следующий ряд возрастающего "сродства" к сере по отношению к окисным соединениям:



Поясним на отдельных примерах: ассоциация минералов группы сульфосолей олова с марганцовистым кальцитом или родохрозитом указывает на то, что олово расположено в ряду правее марганца. Сульфидно-каситеритовые месторождения, где  $\text{SnO}_2$  ассоциирует с сульфидами железа, определяют положение этих двух металлов. Рассмотренный выше пример с пентландитом и окисными (силикатными) соединениями железа характеризует собой положение в ряду этих двух металлов.

Положение цинка (в виде сфалерита), встречающегося в сидеритовых жилах, и ассоциация сфалерита с никельсодержащим хлоритом указывают на место цинка в этом ряду. Сильно обогащенные кадмием сфалериты или самостоятельное образование гринокита ( $\text{CdS}$ ) возникают в условиях недостатка серы, когда уже большая часть цинка находится в виде кислородных соединений.

Положение цинка по отношению к свинцу может быть охарактеризовано парагенетическими ассоциациями месторождения Франклин Фенес, Нью-Джерси, США, где наряду с силикатами цинка (виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) и другими окисно-цинковыми минералами встречается галенит. Но в шведском контактово-метаморфическом месторождении Лонгбан с большим недостатком серы свинец находится не в форме галенита, а в виде силиката минерала барисилита  $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ . Из 120 минералов этого гематитомарганцового месторождения в качестве сульфида упоминается халькозин. Эти примеры можно было бы еще значительно продолжить, подтверждая справедливость положения в этом ряду рассматриваемых элементов, установленную чисто эмпирическим путем, из сравнения различных парагенетических ассоциаций минералов.

Нормальная сульфидность отвечает окисным соединениям железа с небольшим присутствием его сернистых соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградова А.П.* Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — *Геохимия*, 1962, № 7.
2. *Taylor S.R.* Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1964, 28, № 8.
3. *Wedepohl K.H.* *Geochemie*. Berlin: W. de Gruyter & Co., 1967.
4. *Mason B.* *Principles of geochemistry*. Ed. 3. N.Y.: Wiley, 1966.
5. *Shaw D.M.* Interpretation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines. Paris, 1964.
6. *Берг Г.* Геохимия месторождений полезных ископаемых. М.: Гос. науч.-техн. горно-геол.-нефт. изд-во, 1933, 352 с.
7. *Ферсман А.Е.* Геохимия. Т. I. Л., 1933; Т. IV, Л., 1939.
8. *Kordes E.* Die Beziehungen zwischen Dissoziationsdampfdrücken von Sulfiden und ihrer Ausscheidungsfolge auf magmatogenen Erzlagerstätten. — *Min.-Petr. Mitt.*, 1935, 46, Н. 4.
9. *Вольский А.Н.* Основные теории металлургических плавков. М.: Металлургиздат, 1943. 219 с.
10. *Krauskopf K.B.* Introduction to geochemistry. N.Y.: Mc Graw-Hill Book Co., 1967.
11. *Капустинский А.Ф.* Геохимия и теория металлургии. — Сорена, 1935, № 5.
12. *Лебедев В.И.* О причинах образования одними элементами соединений с кислородом, другими — с серой. — *Вестн. ЛГУ*, 1951, № 10.

### ПРИРОДНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ\*

Для сульфидной серы к началу 1978 г. насчитывалось 242 минерала [1—4], кроме недоизученных, не вполне достоверных и неназванных (их около 50) и, за исключением силикатов, содержащих сульфидную серу (содалит — лазуритовой и гельвиновой групп). Если все кислородные минералы земной коры образованы 68 химическими элементами, то катионами сульфидных минералов служат 35 элементов, из них 6 не характерны для сульфидных минералов, такие, как щелочи K, Na, Li, щелочноземельные элементы и хром, образующие такие необычные по составу минералы, как герстлейит ( $\text{NaLi}_4$ ) $\text{As}_2\text{Sb}_8\text{S}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , расвумит  $\text{K}_4\text{Fe}_9\text{S}_{12}$  и минералы метеоритов: найнингерит (Fe, Mg, Mn)S, ольдгамит CaS, добрзелиит  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  и брецинаит  $\text{Cr}_3\text{S}_4$ . Удивляет присутствие платиновых металлов в составе сульфидов четырех недавно обнаруженных в Китае минералов: ксингцхонгит (Ir, Cu, Rh)S, маланит (Cu, Pb, Ir) $\text{S}_2$ , даоманит (Cu, Pt) $_2\text{AsS}_2$  и дайингит  $\text{Cu}(\text{Co}, \text{Pt})_2\text{S}_4$ .

Обращает на себя внимание то, что в соединении с сульфидной серой участвует резко различное число металлов: одни из них образуют многочисленные минералы, тогда как, например, молибден и цинк встречаются почти исключительно в виде молибденита и сфалерита (или вюртцита), остальные минералы молибдена и цинка имеют второстепенное значение. Больше всего сульфидных минералов у свинца — 79, следующее место занимает медь, участвующая в составе 77 минералов, далее по числу минералов места занимают: сурьма — 68, серебро — 52, мышьяк — 51, железо — 50 и висмут — 43. Затем после значительного скачка идут никель, входящий в химическую формулу 21 сульфидного минерала,

\* *Геохимия*, 1978, № 8, с. 1123—1128.

олово – 15, кобальт – 13, таллий – 13, ртуть – 9, цинк – 7, платина – 5. Только в химической формуле четырех минералов участвуют сульфиды Mn, Gb, Mo, в формуле трех минералов – Cd, In, V, Pd, двух – Os, Ir, Ru и по одному минералу известно для вольфрама (тунгстенит  $WS_2$ ), галлия (галлит  $CuGaS_2$ ), рения (джезказганит  $Pb_4Re_3Mo_3S_{16}$ ), золота (уйтенбогардит  $Ag_3AuS_2$ ) и родия (ксингхонгит (Ir, Cu, Rh)S).

Составы минералов отражают геохимические особенности их элементов. Большое число свинцовых минералов обусловлено существованием многих сульфосолей с сурьмой, мышьяком и висмутом. У меди, помимо сульфосолей, многие минералы представлены самостоятельными сульфидами и медно-железными сульфидами. В противоположность свинцу, меди и серебру железо образует очень небольшое число сульфосолей – оно в основном встречается либо в виде самостоятельных сульфидов (пирит, пирротин, марказит, троилит, мельниковит и др.), либо слагает двойные сульфиды с медью, никелем (пентландит, виоларит), кобальтом, серебром (штернбергит, аргентопирит).

Между распространенностью металла в земной коре и числом образуемых им минералов прямой зависимости не существует, потому что для разных металлов в разных соотношениях приходится сернистые и кислородные соединения и разные металлы даже под влиянием сульфидного аниона по-разному способны к концентрации. Если серебро достаточно хорошо накапливается в виде сульфидов, то значительно более распространенный галлий образует очень редкий галлит  $CuGaS_2$ . Безусловно, наиболее распространенными являются сульфиды железа, в форме которых находятся, согласно подсчетам, от 2/3 до 3/4 всей сульфидной серы земной коры [5]. Приходится сожалеть, что количественные соотношения в земной коре между пиритом и пирротинном до сих пор остаются невыясненными.

Распространенность остальных сульфидных минералов очень неравномерная, и подавляющее число их представляет собой редкие или очень редкие минералы.

Наиболее распространенными являются обычные рудные сульфидные минералы: пирит, пирротин, халькопирит, сфалерит, галенит; несколько меньше – блеклые руды, борнит, кубанит, пентландит. Далее следуют арсенопирит, молибденит, джемсонит, антимонит. Таким образом, сколько-нибудь распространенной является, грубо говоря, только 1/20 часть от общего числа всех известных сульфидных минералов. Мы сознательно особо выделяем силикатные минералы, содержащие сульфидный ион (лазурит и его ближайшие родственники содалитовой группы минералов), далее гельвин  $(Mn, Fe, Zn)_8(BeSiO_4)_6S_2$ , гентгельвин  $Zn_8(BeSiO_4)_6S_2$  и даналит  $Fe_8(BeSiO_4)_6S_2$ , которые не связаны с месторождениями сульфидных руд.

Несколько особо стоит молибденит  $MoS_2$  со своей необычной сложной структурой, в которой сера прочно "укутывает" заключенные между нею атомы молибдена [6, 7]. У самого молибдена на сравнении с его гомологами – хромом и вольфрамом – аномально сильно проявлены тиофильные свойства при всем том, что молибден не является халькофильным элементом, и поэтому его крупные месторождения (кроме

медно-молибденовых) не сопровождаются обильными сульфидами, но следуют с вольфрамит-касситеритовой ассоциацией и часто собственно молибденитовые сопровождаются только пиритизацией. Правда, и в парагенезисах обычных сульфидных руд молибденит не является "запрещенным" минералом. Более того, окислительно-восстановительные реакции, связанные с окислительным воздействием свободной серы или с восстановительным действием  $H_2$  или  $FeS$ , видимо, на  $MoS_2$  существенного влияния не оказывают. С точки зрения изоморфных примесей молибден тоже очень специфичен: в основном это рений, иногда висмут. Отмечается, что чем выше содержание рения, тем большее количество серы молибденита замещается селеном [8].

В отличие от халькофильных дисульфидов  $GeS_2$  и  $SnS_2$  молибденит не участвует в реакциях, приводящих к образованию минералов типа аргиродита  $Ag_8GeS_6$  или станнина  $Cu_2FeSnS_4$ , если не считать хемусита  $Cu_6SnMoS_8$ , кастэнита  $CuMo_2S_5$ , джеккаганита  $Pb_4Re_3Mo_3S_{16}$ , но и из них только очень редкий кастэнит приближается к типу простых сульфосолей, отличаясь от них по соотношению компонентов. Сама химическая природа этих минералов, начиная с их состава, заставляет рассматривать  $MoS_2$  отдельно от  $SnS_2$ ,  $GeS_2$ ,  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Bi_2S_3$ , для которых образование сульфосолей очень характерно. А самое главное — это образование своих собственных, иногда достаточно крупных месторождений (например, Эндако в Канаде) без существенного сопровождения халькофильных элементов, кроме широко распространенных медно-молибденовых месторождений, в которых образование халькопирита и молибденита связано не общностью химических реакций, а, видимо, совпадением упругостей диссоциации их сульфидов, что, согласно Кордесу [9], определяет последовательность их образования. В случае меди и молибдена эти величины оказались очень близкими.

Характерной особенностью сульфида цинка может быть названа его слабая реакционная способность с сульфокислотами: только в присутствии сульфида меди он образует минералы новаккит  $Cu_6^{1+}Zn_3As_4S_{12}$ , кестерит  $Cu_2ZnSnS_4$  (цинковый станнин) и бриартит  $Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$ . Сфалеритом с его разностями и этими немногими (всего 7) минералами исчерпывается сульфидная минералогия цинка. Н.В. Белов [7] отмечает, что сфалерит меньше связан с халькопиритом, чем это можно ожидать из кристаллохимических соображений (элементарная ячейка халькопирита представляет собой две элементарные ячейки сфалерита, поставленные одна в другую). Это может объясняться тем, что состав халькопирита, как показали исследования (эффект Мёссбауэра), не  $CuS \cdot FeS$ , а  $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ . Тем не менее в высокотемпературных сфалеритах часто наблюдается эмульсионная вкрапленность халькопирита — результат распада твердого раствора.

В то же время, нарушая правила изоморфизма, сульфид цинка с характерной для него кристаллической структурой сфалерита образует изоморфные смеси [10] с содержанием до 28%  $FeS$ , обладающими чуждой сфалериту структурой арсенида никеля, и до 5%  $MnS$ , обладающим также чуждой структурой  $NaCl$ . В то же время в сфалерите в качестве изоморфной примеси, замещая цинк, в повышенных количествах встречаются

ся Cd, Ga, In, Tl, Ge, Hg, Co, причем не все одновременно, но в зависимости от содержания в сфалерите FeS и MnS [10].

Кадмием и иногда галлием чаще всего обогащены бедные железом клейофаны; в богатых железом сфалеритах (марматитах и христофидах) концентрируются In, а иногда и Ge, в бурых сфалеритах — все остальные, причем присутствие Co и Hg характерно только для сфалеритов некоторых определенных геохимических провинций, в целом же они для сфалеритов не характерны. Разнообразие изоморфных примесей в сфалеритах и широкие пределы колебания их содержаний (имеются в виду особенно железо, марганец и кадмий) делают сфалерит важным геохимическим индикатором.

Говоря о химических особенностях природных сульфидов, хочется подчеркнуть еще одну своеобразную особенность: стабилизирующую роль (а иногда и "склеивающую" роль) избыточного атома серы. Если блеклым рудам [11] в начале нашего столетия придавалась формула  $Cu_3(As, Sb)S_3$ , то уже в 1934 г. благодаря Полингу и Неуману она получила свое современное изображение:  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  [12], что дало основание уточнить химическую структуру этого соединения —  $Cu_{10}^{1+}Cu_2^{2+}Sb_4S_{13}$  [13]. Н.В. Белов [14] не без основания сравнивал структуру блеклых руд с ее избыточным атомом серы со структурой содалита — ультрамарина. Хочется сделать предположение, что 13-й атом серы, в какой-то степени перекликающийся с атомом фтора в апатите, играет своеобразную роль "стабилизатора" структуры блеклых руд, позволяет этой структуре принять в себя большой набор изоморфных заместителей (Ag, Fe, Zn, Pb, Hg, Ni, Co), а самое главное — большая стабильность этого минерала способствует его большей распространенности в природе.

Если минерал скиннерит  $Cu_3SbS_3$  (отвечающий прежней формуле тетраэдрита) способен реагировать с PbS, образуя при этом бурнонит  $CuPbSbS_3$ , то лишний атом серы, видимо, "стабилизирует" блеклую руду, которая часто встречается в тесном парагенезисе с галенитом. "Склеивающая" способность лишнего атома серы (из четырех  $Cu_3SbS_3$  получается одна "химическая молекула" тетраэдрита с компенсацией заряда серы) переводом двух ионов  $Cu^{1+}$  в два  $Cu^{2+}$  проявляется и в образовании минерала ливингстонита  $HgSb_4S_8$ .

Известны очень многие месторождения сурьмяно-ртутно-мышьяковой формации, в которых киноварь HgS (сульфооснование) находится в тесном парагенезисе с антимонитом  $Sb_2S_3$  (сульфокислотой), не образуя соединений, подобных  $PbSb_2S_4$ . И тем не менее в месторождении Уитсуко в Герреро (Мексика) вся ртутная руда и большая часть сурьмяной представлены соединением этих сульфидов — минералом ливингстонитом  $HgSb_4S_8$ , который от требуемой стехиометрии отличается одним лишь атомом серы, тем самым атомом, который "склеивает" сульфиды ртути и сурьмы. Проведенные опыты [19] показали, что синтез ливингстонита осуществляется из горячих растворов в сернистом натрии сульфидов сурьмы и ртути только в том случае, если в растворе содержится свободная сера. Что касается валентной компенсации двух зарядов избыточного сульфидного аниона, то она легко достигается путем перевода части  $Sb^{3+}$  в  $Sb^{5+}$ .

В силикатных минералах группы гельвина и лазурита, видимо, сера играет подобную же роль. Одной из особенностей геохимии сульфидной серы является ее способность к своеобразной полимеризации (за счет ковалентных сил связи) с образованием дисульфидного аниона, который проявляется в пирите и марказите  $\text{FeS}_2$ , каттиерите  $\text{CoS}_2$ , вазсите  $\text{NiS}_2$ , гауэрите  $\text{MnS}_2$  и даже в редких сульфидах химически пассивных платиновых металлов: в лаурите  $\text{RuS}_2$ , эрликманните  $\text{OsS}_2$ . Наконец, даже в медных минералах присутствует анион  $\text{S}_2^{2-}$ , входя в структуру ковеллина ( $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}_2$ , точнее,  $2\text{CuS} \cdot \text{Cu}_4(\text{S}_2)_2$ ) и минерала фукучилита  $\text{FeS}_2 \cdot 3\text{CuS}_2$ . Синтезированный Монсоном [16] дисульфид меди  $\text{CuS}_2$  был изучен Тейлором и Куллерудом [17], показавшими, что  $\text{CuS}_2$  псевдокубический, анизотропен и обладает меньшей симметрией, чем пирит. Хотя в троилите  $\text{FeS}$  и в пирите  $\text{FeS}_2$  валентность железа одинакова и равна двум, химические свойства этих двух минералов резко различны, что обусловлено природой сульфидного аниона.  $\text{FeS}$  в химических реакциях сульфидов земной коры играет роль сильного восстановителя (способного, например, пятиявалентный мышьяк энергита перевести в арсенидный арсенопирита);  $\text{FeS}$  реакционноспособен и с  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  может образовывать бертьерит  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ , а с халькопиритом — кубанит:  $\text{CuFeS}_2 + \text{FeS} = \text{CuFe}_2\text{S}_3 \cdot \text{FeS}$  "растворяется" в  $\text{ZnS}$  с образованием темно окрашенных сфалеритов и участвует во многих реакциях минералообразования (например, станина). В свободном виде  $\text{FeS}$  растворим в соляной и серной кислотах с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ .

Совершенно иначе ведет себя то же самое закисное железо, но не с  $\text{S}^{2-}$ -анионом, а с  $\text{S}_2^{2-}$ -анионом, когда образуется пирит. Прежде всего в отличие от троилита пирит обладает значительно большей распространенностью в природе: пирит и пирротин представляют собой наиболее распространенные сульфидные минералы. Такая широкая распространенность пирита объясняется его устойчивостью в самых разнообразных парагенетических ассоциациях, т.е.  $\text{S}_2^{2-}$ -анион придает пириту большую химическую стойкость. В отличие от троилита он нерастворим в соляной и серной кислотах, хотя в присутствии воды окисляется кислородом воздуха, образуя  $\text{FeSO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Пирит не играет роль восстановителя в сульфидных реакциях, сосуществуя с энаргитом, идиатом и т.д., он сосуществует с "сульфооснованиями" ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$  и т.д.) и с "сульфокислотами" ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ), часто встречается с халькопиритом, не переводя его в кубанит, и может ассоциировать со светло окрашенными маложелезистыми сфалеритами. Правда, под действием меденосных растворов он может замещаться халькопиритом и еще чаще борнитом — стойкими  $\text{Cu-Fe}$ -сульфидами земной коры, но это не мешает существованию пирита в очень широком диапазоне условий эндогенного минералообразования: вся суть в полимеризованном сульфидном анионе "перекисного" типа.

Особое положение занимает пирротин. Это не твердый раствор серы в структуре троилита, как когда-то предполагали, а как показали кристаллохимические исследования, пирротин представляет собой "фазу" вычитания, т.е. при сохранении на местах всех атомов серы часть атомов железа (от их общего числа до 1/8 и немного более) может отсутствовать. Для

поддержания электронейтральности решетки пирротина часть железа, ее слагающая, должна перейти из двухвалентного в трехвалентное состояние [13]. При составе пирротина в интервале  $Fe_{0,90-0,93}S$  он сохраняется гексагональным, а при составе  $Fe_{0,88}S$  становится моноклинным [18] (эти данные совпадают с данными Тейлора 1969 г. [19]). Позже (в 1975 г.) поля устойчивости троилита,  $\beta$ -пирротина (до 600 К),  $\gamma$ -пирротина (выше 600 К) и более богатой серой (точнее, более бедного железом!) моноклинного пирротина  $Fe_7S_8$  в координатах температура—химический потенциал серы были экспериментально исследованы Н.И. Безменом [20]. Им же в 1973 г. с сотрудниками исследовался характер распределения вакансий в пирротинах. "Дырочный" механизм, согласно Н.В. Белову [13], обуславливает магнитные свойства пирротина.

В.И. Лебедев [21] видит их в возможности соприкосновения между собой разновалентных ионов железа в "кластеритах". Несмотря на то что для компенсации зарядов анионов избыточной серы часть двухвалентных ионов железа переходит в трехвалентные (в два раза больше, чем анионов серы), в пирротине заметно преобладающими остаются двухвалентные катионы. Тем не менее влияние трехвалентных катионов железа в пирротине заметно сказывается на различии свойств троилита и пирротина, и те химические реакции, которые способен осуществить троилит (в качестве компонента  $FeS$ ), пирротин осуществить не может. Достаточно напомнить про частый парагенезис пирротина с халькопиритом, тогда как в присутствии чистого  $FeS$ , не содержащего  $Fe^{3+}$ , вместо троилита и халькопирита мог бы возникнуть кубанит.

Таким образом, даже в незначительном количестве возрастание  $S/Fe$ -отношения ведет к изменению химических свойств природного сульфида, оно сильнее при образовании смайгита  $Fe_3S_4$  и особенно в случае пирита и марказита с их  $S_2^{2-}$ -анионами. И в заключение нельзя не назвать еще одно природное соединение сульфидной серы — сероводород, роль которого очень велика. Ювенильный  $H_2S$ , присутствуя в гидротермальных растворах в виде  $H_2S$ ,  $SH$  или  $S^{2-}$  (в зависимости от их pH), является осадителем тяжелых металлов, а щелочные сульфидные растворы способствуют переносу таких металлов, как As, Sb, Sn, Ge, Mo, Re, Au, Hg.

Эндогенная стабильность  $H_2S$  определяется практическим отсутствием свободного кислорода, переводящего  $S^{2-}$  в  $SO_4^{2-}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Strunz H.* Mineralogische Tabellen. 5 Aufl. Leipzig, 1970.
2. *Бонштедт-Куплетская Э.М., Арбузова Д.А.* Новые минералы, 1954—1972. М.: Наука, 1974.
3. *Бонштедт-Куплетская Э.М.* Новые минералы. Сообщ. XXVIII. — Зап. Всес. минералог. об-ва, 1974, 103, вып. 3; Сообщ. XXIX. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, 103, вып. 5.
4. *Яковлевская Т.А.* Новые минералы. Сообщ. XXX. — Зап. Всесоз. минерал. о-ва, 1975, 104, вып. 5; Сообщ. XXXI. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 106, вып. 1.
5. *Щербина В.В.* К геохимии сульфидной серы: взаимосвязь сульфидов и окислов. — Геохимия, 1969, № 5.

6. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
7. Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллохимические особенности сульфидов и халькогенидов. — Геохимия, 1966, № 2.
8. Карамян К.А. О корреляции рения, селена и теллура в молибденитах Каджаранского медно-молибденового месторождения. — Геохимия, 1962, № 2.
9. Kordes E. Die Beziehungen zwischen Dissoziationsdampfdrücken von Sulfiden und ihrer Ausscheidungsfolge auf magmatogenen Erzlagerstätten. — Mineral.-Petrol. Mitt., 1935, 46, Н. 4.
10. Шербина В.В. Геохимия. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1939.
11. Doelter C. Handbuch der Mineralchemie, 1926, 4.
12. Pauling L., Neuman E.W. Z. Kristallogr., 1934, 88, S. 54.
13. Белов Н.В. Некоторые особенности кристаллохимии сульфидов. — В кн.: Вопросы петрографии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1953, т. II.
14. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. — Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1965, вып. 1.
15. Tunell G., Learned R.E., Lawrence E.F. On the origin of the livingstonite deposits at Huintruco, Ouerrero, Mexico. — Miner. deposita, 1976, 11, № 1.
16. Munson R.A. The synthesis of copper disulfide. — Inorg. Chem., 1966, 5, p. 1296.
17. Taylor L.A., Kullerud G. Pyrite-type compounds. — Annu. Rept. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Wash., 1970, 69, p. 322.
18. Козеренко С.В. Фазовые взаимоотношения и состав сульфидов железа: Автореф. дис. . . канд. геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1972.
19. Taylor L.A. Oxidation of pyrrhotites and the formation of anomalous pyrrhotite. — Annu. Rept. Geophys. Lab. Carnegie Inst. Wash., 1971, 70, p. 287.
20. Безмен Н.И. Пирротин и его равновесия. Автореф. дис. . . канд. геол.-мин. наук. Черноголовка: ИЭМ АН СССР, 1975.
21. Лебедев В.И. О причинах ферромагнитных свойств сульфидов (пирротина, кубинита и других). — Вестн. ЛГУ, 1976, № 24.

#### К КРИСТАЛЛОХИМИИ СУЛЬФИДОВ\*

Специфика кристаллохимии сульфидов особенно наглядно проявляется при их сравнении с соответствующими окислами. Могут быть высказаны следующие положения.

1) из 92 встречающихся в природе элементов в виде сульфидных минералов известны только 26, тогда как в виде окисных соединений — 68 элементов;

2) сернистые соединения в большинстве случаев относятся к менее симметричным кристаллическим структурам, чем соответствующие окисные соединения;

3) с повышением температуры, согласно правилу П. Грота, менее симметричные кристаллические структуры переходят в более симметричные;

4) плотность сернистых соединений всегда ниже плотности соответствующих окисных соединений;

5) температуры плавления сернистых соединений ниже температур плавления, отвечающих их составу окисных соединений;

6) растворимость сульфидов заметно ниже растворимости окислов;

7) окислительно-восстановительные реакции протекают интенсивнее у окисных соединений;

\* Геохимия, 1972, № 9, с. 1035—1040.

8) устойчивость комплексных соединений у окисных соединений выше, чем у сульфидов. В связи с этим состав сульфидов обычно проще, чем состав окисных соединений;

9) в кристаллических структурах сульфидов встречаются типы структур (например, структуры типа  $Sb_2S_3$ ), отсутствующие у окисных соединений, что сказывается на характере их изомерных замещений.

1. Специфика кристаллохимии сульфидов заключается в том, что из 26 элементов, образующих с сульфидной серой природные соединения, 14 элементов строят свои нормально-валентные катионы с 18-электронной оболочкой, характерной для так называемых халькофильных (или тиофильных) элементов. Это обуславливает значительно меньшую степень ионности и более ковалентный характер связи у сульфидных соединений, т.е. то, что А.Е. Ван Аркелем, В.М. Гольдшмидтом, А.Е. Ферсманом и др. в свое время охватывалось понятием "поляризация". Явлением поляризации объяснялись понижение симметрии кристаллов, усиление (потемнение) окраски соединений, уменьшение их растворимости, понижение температур плавления и проявление летучести (сублимируемости) для некоторых соединений, т.е. очень многое из того, что характерно для сульфидов и обусловлено их кристаллохимией. Поляризуемостью объясняется также неустойчивость более сложных соединений, которые, разлагаясь, образуют соединения простого состава (т.е. сульфиды не образуют таких соединений, как, например, турмалин). Достаточно сказать, что селен и теллур, более поляризующиеся, чем сера, уже не способны образовывать большинство аналогов сульфосолей. Для более глубокого понимания кристаллохимии сульфидов важно знать их химические свойства, обусловленные химической связью серы с металлами. Это особенно наглядно проявляется при сравнении величин окислительно-восстановительных потенциалов образования сульфидов из щелочных водных растворов с аналогичными окисными (точнее, гидроокисными) соединениями. Для сокращения вместо полного написания реакции, например  $Zn + S^{2-} = ZnS + 2\bar{e} = -1,44 B$  (по отношению к реакции  $H_2 = 2H^+ + 2\bar{e} = \pm 0,00 B$ ), мы будем изображать только конечные продукты реакции и потенциал реакции:

ZnS	CdS	FeS(a)	Tl <sub>2</sub> S
-1,44	-1,21	-1,01	-0,96
Zn(OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + 2(OH) <sup>-</sup> → 2H <sub>2</sub> O + 2 $\bar{e}$
-1,245	-0,91	-0,877	-0,828
PbS	SnS	NiS(a)	
-0,95	-0,94	-0,83	
Cd(OH) <sub>2</sub>	Ni(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub> → Fe(OH) <sub>3</sub>	
-0,809	-0,72	-0,56	
HgS	Ag <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> S*	2FeS → Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
-0,72	-0,69	(-0,687)	-0,67

\* Цифра получена вычислением для реакции  $H_2 + 2(SH)^- = 2H_2S + 2\bar{e}$ .

$\text{HPbO}_2^-$	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{TlOH}$	$\text{HgO}_{\text{красн}}$
-0,54	-0,358	-0,34	+0,098
$\text{Cu}_2\text{S}$		$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 + 2\bar{e}$	
-0,54		-0,48	
$\text{Ag}_2\text{O}$		$4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$	
+0,344		+0,401	

Таким образом, все рассмотренные сульфиды образуются при более отрицательных значениях потенциалов и в более узком интервале (0,96 В), чем гидроокисные соединения (1,646 В), что обусловлено более электроотрицательной реакцией превращения сульфидного аниона в элементарную серу, чем превращение гидроокисного аниона в кислород и воду.

Из сопоставления относительных величин потенциалов и мест, занимаемых элементами в этих рядах, можно сделать следующие выводы: 1) по отношению к  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  олово является более литофильным, а Cd и Tl – более халькофильными; 2) серебро относительно меди более халькофильно, то же можно сказать и относительно ртути; 3) у вольфрама литофильная тенденция проявлена более интенсивно, чем халькофильная, поэтому гидролиз сульфидных металлов осуществляется значительно труднее, чем сульфидизация окислов тяжелых металлов. Этому же способствует значительно меньшая растворимость сульфидов по сравнению с гидроокислами (и окислами), что связано с большей поляризуемостью сульфидов; 4) литофильные свойства железа в реакции  $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$  (занимает в ряду 7-е место) проявлены сильнее, чем его халькофильные (тиофильные) свойства в реакции  $2\text{FeS} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3$ , занимающей 11-е место. Тем не менее следует помнить, что направление сульфидно-окисных реакций типа  $\text{FeO} + \text{MnS} \rightarrow \text{FeS} + \text{MnO}$  определяется рядом известных термодинамических и кристаллохимических факторов.

2. Соотношение симметрии сульфидов и окислов. Большинство сульфидов менее симметрично, чем соответствующие окислы. Так,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$  кристаллизуются в кубической сингонии, образуя решетки типа NaCl, тогда как  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$  и  $\text{NiS}$  образуют гексагональные решетки типа NiAs. Вместо кубической  $\text{Cu}_2\text{O}$  образуется ромбический  $\text{Cu}_2\text{S}$  при обычных температурах и гексагональный – выше 103 °С.  $\text{CdO}$  кристаллизуется в структуре NaCl, тогда как  $\text{CdS}$  – в структуре вюрцита и сфалерита. Кристаллизующиеся в структуре рутила  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$  образуют минерал: берндтит  $\text{SnS}_2$  – слоистая решетка типа  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , тогда как молибденит  $\text{MoS}_2$  (и изоструктурный с ним тунгстенит  $\text{WS}_2$ ) образует характерную решетку молибденита.

Кубической решетке сенармонтита  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и ромбической валентинита  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  соответствует ромбический антимонит  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Кубическому арсенолиту  $\text{As}_2\text{O}_3$  (и моноклинному клаудетиту  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) соответствует моноклинный аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Некоторые окислы и сульфиды кристаллизуются в одной и той же структуре. Так, цинкит  $\text{ZnO}$  обладает структурой вюрцита  $\text{ZnS}$ ;  $\text{MnO}$  (манганозит), как и алабандин  $\text{MnS}$ , обладает структурой NaCl.  $\text{SnO}$  и  $\text{SnS}$  – тетрагональные,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , как и аргентит ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), – кубический, но акантит – моноклинный. Наконец, должны быть названы "аномальные" сульфиды – более симметричные, чем

соответствующие окислы. Первым из них должен быть назван галенит PbS (структура NaCl, тогда как желтая PbO — ромбической сингонии). Тетрагональные полианит MnO<sub>2</sub> и RuO<sub>2</sub> образуют кубические сульфиды (типа пирита) гауэрит MnS<sub>2</sub> и лаурит RuS<sub>2</sub>. Моноклинному α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> бисмиту соответствует ромбический бисмутинит Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Если тенорит CuO моноклинный, то ковеллин CuS гексагональный. Гексагональному цинкиту соответствует кубический сфалерит. Ромбический монтроидит HgO и гексагональная киноварь — HgS. Этими примерами охватываются все важнейшие природные сульфиды, имеющие свои аналоги среди окислов. Таким образом, большинство элементов образует сульфиды с менее симметричными сингониями, чем соответствующие окислы.

Обратной тенденцией повышения симметрии обладают элементы с большими атомными весами: ртуть, таллий (?), свинец, висмут (α-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). Сюда же относится и марганец (полианит — гауэрит), который в ряду элементов семейства железа обладает рядом своеобразных химических и кристаллохимических особенностей, равно как и цинк, на аномальную кристаллохимию которого обращалось внимание, а также Cu<sup>2+</sup> с ее аномальной валентностью (2) для первой группы Периодической системы элементов. Таким образом, химические и кристаллохимические свойства элементов проявляются и в особенностях кристаллохимии их сульфидов.

3. Влияние температуры на тип кристаллических решеток в соответствии с правилом П. Грота при полиморфных превращениях заключается в переходе с повышением температуры в более симметричные решетки. Так, халькозин Cu<sub>2</sub>S при 103,5 °C из низкотемпературной ромбической переходит в гексагональную модификацию, штрмейерит AgCuS при 78 °C из ромбической переходит в кубическую модификацию. Ромбический акантит Ag<sub>2</sub>S при 179 °C переходит в кубический аргентит. Тетрагональный борнит Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub> выше 228 °C превращается в кубическую модификацию. Тетрагональный халькопирит CuFeS<sub>2</sub> при 547 °C становится кубическим. Ромбический марказит FeS<sub>2</sub> с повышением температуры монотропно превращается в кубический пирит. Берндтит SnS<sub>2</sub> из гексагональной β-модификации при 692 °C переходит в кубическую α-модификацию. Так, ромбический матильдит β-AgBiS<sub>2</sub> выше 225 °C переходит в кубический α-AgBiS<sub>2</sub> — шапбахит. Гессит Ag<sub>2</sub>Te из моноклинного при 155 °C переходит в кубический. Таких примеров можно было бы назвать еще много, но надо привести и исключения, касающиеся преимущественно сульфосолей. Тригональный пираргирит Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> выше 197 °C становится моноклинным пиростилпнитом. Гексагональный трехманнит AgAsS<sub>2</sub> при 335 °C переходит в моноклинный смитит.

4. Плотность сернистых соединений всегда ниже плотности соответствующих окисных соединений. Это объясняется тем, что "удельный вес" сульфидного аниона меньше (равный 1,45 ат. вес/Å<sup>3</sup>) удельного веса кислородного (равный 1,66 ат. вес/Å<sup>3</sup>) и благодаря поляризационным свойствам кристаллические структуры сульфидов более "разрыхленные", чем структуры окислов. Это особенно должно сказываться на тех кристаллических структурах сульфидов, которые менее симметричны, чем соответствующие кислородные соединения. Проиллюстрируем примерами.

Верхняя цифра — плотность сернистого соединения, средняя — аналогичного кислородного, нижняя указывает, во сколько раз окисное соединение тяжелее сернистого:

FeS	CoS	Co <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	NiS	MnS	ZnS	PbS
4,84	5,45	4,8	5,65	3,99	4,102	7,57
5,97	5,68	5,18	7,45	5,43	5,606	9,53
1,23	1,05	1,08	1,28	1,35	1,37	1,26
CdS	HgS	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SnS <sub>2</sub>	SnS
4,89	8,05	3,48	4,63	6,81	4,51	5,08
8,15	11,14	3,865	5,19	8,20	6,95	6,446
1,66	1,38	1,11	1,12	1,20	1,54	1,27
MoS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	CuS	Cu <sub>2</sub> S	Ag <sub>2</sub> S	RuS <sub>2</sub>	
4,80	7,71	4,67	5,78	7,32	6,99	
6,47	12,11	6,40	5,88	7,14	6,97	
1,35	1,57	1,37	1,02	0,975	1,003	

Таким образом, за исключением серебра, у которого сульфид тяжелее окиси, у всех остальных элементов сульфиды легче окислов.

5. Температуры плавления сульфидов ниже температур плавления соответствующих окислов. Это относится к сульфидам As, Sb, Bi, Ge, Cu, Ni, Co, Fe, Mn. Исключениями служат свинец (PbO плавится при 886 °С, PbS — при 1130 °С), таллий (Tl<sub>2</sub>O плавится при 300 °С, Tl<sub>2</sub>S — при 448 °С). Это находит свое объяснение в своеобразии электронного строения ионов Tl<sup>+</sup> и Pb<sup>2+</sup>, валентности которых на две единицы ниже номеров их групп Периодической системы, т.е. эти элементы "имитируют" гелиеобразные ионы литофильных элементов. Это отличие их электронного строения отражается на значительно больших ионных радиусах Tl<sup>+</sup> и Pb<sup>2+</sup>, равных соответственно 1,47 и 1,20 Å, по Л.Г. Аренсу, чем Tl<sup>3+</sup> и Pb<sup>4+</sup>, равных 0,95 и 0,84 Å соответственно, на большей основности Tl<sup>+</sup> и Pb<sup>2+</sup>, чем Tl<sup>3+</sup> и Pb<sup>4+</sup>, и на отличии в соотношении плавления их окислов и сульфидов.

6. Растворимость сульфидов заметно ниже растворимости гидроокислов. Это к кристаллохимии сульфидов имеет косвенное отношение, потому что приводимые табличные данные относятся не к окислам, а к гидроокислам, в виде которых металлы осаждаются из водных растворов, да и многие сульфиды в свежесозданном виде иногда находятся в гидратированном состоянии (например, гидротролит, иордизит вместо молибденита, оранжевый сульфид сурьмы вместо стальносерого антимонита и т.д.). Тем не менее цифры растворимостей все-таки показательны, характеризуя меньшую растворимость сульфидов, обусловленную их повышенной поляризацией ионов. Приводим произведения растворимостей для сульфидов и гидроокислов некоторых металлов:

CuS	Ag <sub>2</sub> S	ZnS <sub>α</sub> (сфалерит)	CdS	HgS <sub>красн</sub>
$6,3 \cdot 10^{-36}$	$6,3 \cdot 10^{-50}$	$1,6 \cdot 10^{-24}$	$7,9 \cdot 10^{-27}$	$4,0 \cdot 10^{-53}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	Ag(OH)	Zn(OH) <sub>2</sub>	Cd(OH) <sub>2</sub>	HgO
$5,0 \cdot 10^{-25}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-18}$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$3,0 \cdot 10^{-26}$

$\text{Pb}_2\text{S}$ $5,0 \cdot 10^{-21}$	$\text{SnS}$ $1 \cdot 10^{-25}$	$\text{PbS}$ $2,5 \cdot 10^{-27}$	$\text{Bi}_2\text{S}_3$ $1 \cdot 10^{-97}$	$\text{MnS}_{\text{зелен}}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$
ПЮН хорошо растворим	$\text{Sn}(\text{OH})_2$ $6,3 \cdot 10^{-27}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$ $3,2 \cdot 10^{20}$	$\text{BiO}(\text{OH})$ $1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$ $4,5 \cdot 10^{-13}$
$\text{FeS}$ $3,2 \cdot 10^{-18}$	$\text{CoS}_\beta$ $2,0 \cdot 10^{-25}$	$\text{NiS}_\gamma$ $2,0 \cdot 10^{-26}$		
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ $1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$ $1,6 \cdot 10^{-15}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ $6,3 \cdot 10^{-18}$		

За исключением двухвалентного олова, все остальные элементы очень наглядно подтверждают эту закономерность.

7. Окислительно-восстановительные реакции сульфидов и окислов были рассмотрены в начале этой статьи.

8. Устойчивость комплексных соединений у сульфидов, как правило, ниже, чем у окисных соединений, хотя существуют такие минералы, как кииндрит  $\text{Pb}_3 [\text{Sb}_2\text{Sn}_4\text{S}_{14}]$ , франкеит  $\text{Pb}_5 [\text{Sb}_2\text{Sn}_3\text{S}_{14}]$ , своим строением свидетельствующие о существовании у сульфидов комплексных соединений. Меньшей устойчивостью комплексных соединений объясняется более простой состав сульфидных минералов по сравнению с окисными, т.е. среди сульфидов мы не встречаем минералов с такими формулами, как, например, у турмалина в группе силикатов.

9. Кристаллохимия сульфидов с их более ковалентным характером связи сильно сказывается на изоморфных замещениях. Многие элементы, не изоморфные в окисных соединениях, становятся изоморфными в более ковалентных сульфидных соединениях. Однако наряду с этим у сульфидов часто многие соединения остаются изоструктурными, хотя, казалось бы, имеются все основания для образования непрерывного ряда твердых растворов, как, например, в случае прустита  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  и пираргирита  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . Промежуточное положение занимают случаи направленного изоморфизма, которые у сульфидов проявляются в отмеченных Н.В. Беловым случаях: изоморфное замещение цинка железом в сфалерите и отсутствие цинка в пирротине; висмут в галените присутствует в больших количествах, чем свинец в бисмутините.

С точки зрения границ изоморфной смесимости среди сульфидных минералов могут быть указаны минералы с широким интервалом смесимости: блеклые руды, где, кроме основных компонентов  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , в качестве изоморфных примесей присутствуют  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Mo}$ , хотя в то же самое время блеклые руды подразделяются на существенно мышьяковые — теннантиты, для которых характерны из указанных примесей  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Fe}$ , и тетраэдриты с  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$ . Сфалерит, подобно блеклым рудам, также богат различными примесями, причем макрокомпоненты  $\text{FeS}$  и  $\text{MnS}$  определяют собой разные типы сфалеритов, характеризующиеся, в свою очередь, микрокомпонентным составом: 1) клейофаны, бедные железом и марганцем, светлоокрашенные сфалериты с высоким содержанием кадмия и иногда таллия; 2) обычные бурные цинковые обманки с 2–5%  $\text{FeS}$  и 0,1–0,6  $\text{MnS}$ , содержащие средние количества кадмия, галлия, немного индия, иногда германий, для некоторых регионов — кобальт и ртуть;

3) марматиты с 11–16% FeS, иногда заметные количества марганца, кадмий в повышенных количествах встречается редко, но они иногда содержат до 0,1% индия (характерная примесь) и иногда германий; 4) христофиты – до 18–20% FeS и иногда выше – как правило, примесями не богаты. Сфалериты с кристаллохимической точки зрения интересны в том отношении, что, вопреки правилу изоморфизма, требующего со смешивающихся компонентов одинаковых типов решеток, имеют разные типы решеток для ZnS (тип сфалерита), FeS (тип NiAs) и MnS (тип NaCl). В противоположность этим минералам антимонит, киноварь, аурипигмент – низкотемпературные сульфиды, заканчивающие собой сульфидный гидротермальный процесс, примесями не богаты, отчасти может быть и потому, что главная масса сульфидов уже выделилась в более ранние стадии кристаллизации. С другой стороны, в антимоните и аурипигменте сильно может сказываться специфика их структуры, препятствующая вхождению в нее других элементов. Следует особо рассмотреть примеси в таком минерале, как молибденит, где, следуя ферсмановскому правилу диагональных рядов, характерной изоморфной примесью является рений, так как  $\text{ReS}_2$  обладает той же слоистой решеткой, что и  $\text{MoS}_2$ . Несколько больший размер атома у рения, чем у молибдена, способствует своего рода "раздвижению" решетки молибденита, увеличению ее параметров и одновременно с вхождением рения изоморфному замещению серы селеном. Рядом исследователей подчеркивалась корреляция между содержанием рения и селена в молибденитах. Близость слоистой структуры тетрадимита  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  к решетке молибденита может объяснить присутствие в некоторых молибденитах висмута и теллура.

К сожалению, для большинства сульфидных минералов в настоящее время почти нет точных сведений, какие изоморфные примеси (исключая механические загрязнения) и в каких количествах в них присутствуют и какие из возможных элементов в них не встречаются. Эти данные позволили бы ответить на многие вопросы этой части проблемы кристаллохимии сульфидов. Примером такого тщательного изучения примесей в сульфидных минералах могут служить монографии по пириту и по пирротину проф. Б. Цамбела (Чехословакия), где качественное и количественное содержания редких элементов в пиритах и пирротинах связываются с условиями их образования.

#### ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ СИСТЕМАХ\*

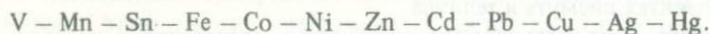
Границы образования сульфидных минералов очень широки: они простираются от кристаллизации сульфидов одновременно с застыванием магмы до отложения сульфидов на дне водоемов с восстановительной средой и сероводородным заражением или эпигенетически в угольных пластах. Однако доминирует область гидротермального минералообразования, где преобладают сульфидные минералы, разнообразные по составу и по условиям образования, иногда очень противоречивым, что и опре-

\* Геохимия, 1978, № 9, с. 1283–1291.

деляет число минеральных видов, связанных с этой стадией процесса. Химический состав сульфидных минералов очень разнообразен, но тем не менее он заметно проще состава кислородных минералов (и, в частности, силикатных) хотя бы потому, что число гетерополисоединений в группе окисных минералов намного больше, чем у сульфидных. Свободные сульфиды, не связанные в солеобразные сульфосоли ( $\text{FeS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{HgS}$ ), распространены относительно больше, чем свободные окислы ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MgO}$  и т.д.), даже при том, что в число перечисленных минералов входит и такой широко распространенный минерал, как кварц.

Если для последовательного ряда магматических минералов существует реакционный принцип Боуэна, то и для сульфидного ряда существует аналогичный процесс, когда более ранние минералы ( $\text{FeS}_2$ ), реагируя с остаточным раствором, переходят в  $\text{CuFeS}_2$  или же  $\text{PbS}$ , который в свою очередь, реагируя с остаточным раствором, обогащенным  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , переходит в  $\text{PbSb}_2\text{S}_4$  — минерал цинкениит. С окисными соединениями тяжелых металлов сульфиды связаны многими реакциями типа  $\text{FeS} + \text{MgNiSiO}_4 = \text{NiS} + \text{MgFeSiO}_4$ . В равной степени можно написать уравнения реакций  $2\text{FeO} + \text{SnS}_2 = \text{SnO}_2 + 2\text{FeS}$  или  $\text{MnS} + \text{FeS} = \text{FeS} + \text{MnO}$  и т.д.

Подобные реакции приводят к таким сочетаниям окисных и сернистых соединений, которые представляют собой устойчивые парагенетические ассоциации. Из сопоставления всех этих ассоциаций может быть построен ряд химических элементов, в котором окисел каждого слева стоящего элемента может существовать с сульфидом стоящего справа элемента:



Приведем некоторые минералогические примеры: 1) в сульфидно-касситеритовых месторождениях двуокись олова присутствует с сульфидом железа; 2) в месторождениях сульфосолей олова боливийского типа присутствует родохрозит (или кальцит, обогащенный марганцем), т.е. сульфидное олово ассоциирует с соединениями закиси марганца; 3) сфалерит встречается в парагенезисе с никельсодержащим хлоритом; 4) галенит может быть в парагенезисе с силикатом цинка — виллемитом; 5) в шведском месторождении Лонгбан минерал барисилит  $\text{Pb}_8\text{Mn}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$  находится в парагенезисе с сульфидом меди — халькозином.

Таким образом, первый из рассматриваемых типов химических реакций в сульфидных минеральных системах относится по из взаимоотношениям с окисными минералами к самым распространенным из них — к силикатам. Граница между окислами и сульфидами в приведенном ряду определяется относительным количеством серы, т.е. концентрацией сульфидных или гидросульфидных анионов. Эти реакции очень сильно зависят от pH среды, что определяет собой не только форму нахождения сульфидной серы:  $\text{H}_2\text{S} - \text{SH}^- - \text{S}^{2-}$ , но и состав получающихся при этом соединений; во всяком случае, как еще показали в начале столетия Аллен и Крешоу [1], от величины pH зависит образование той или иной полиморфной модификации: пирит или марказит, сфалерит или вюртцит, киноварь или метациннабарит. Р.Э. Стевенс [2] еще в 1933 г. показал,

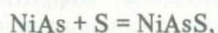
что под действием щелочных сульфидных растворов пирит переходит в пирротин. Обратная реакция перехода сульфидов в окислы происходит при высокотемпературном гидролизе (парами воды), например  $PbS + 2H_2O = Pb(OH)_2 + H_2S$ .

Второй тип химических минералов сульфидных реакций связан с воздействием паров элементарной серы или действием многосернистого водорода (до  $H_2S_5$ ) на сульфиды низших валентностей или арсениды (или антимониды) с образованием более богатых серой соединений:

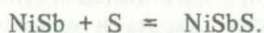


теннантит

энаргит

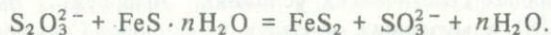


никелин герсдорфит



брейтгауптит ульманнит

В гипергенных условиях, как показали исследования И.И. Волкова [3], роль "сульфидизатора" может играть анион тиосульфата, который, воздействуя на гидротроилит осадков водоемов с сероводородным заражением, переводит его в пирит, превращаясь при этом в сульфит-анион:



Таким образом, источником серы в процессах сульфидизации может быть не только свободная сера, но и другие богатые серой соединения, часть которой они способны отдавать минералу, способному присоединить к себе серу. Иначе говоря, данный тип химических реакций следует рассматривать как окислительно-восстановительный, причем окислителем служит свободная сера. Это хорошо иллюстрируется переходом теннантита (с трехвалентным мышьяком) в энаргит (с пятивалентным мышьяком) или аналогично тетраэдрита в фаматинит.

Однако разные соединения обладают различной способностью присоединять к себе серу. Так, устойчивый парагенезис энаргит-тетраэдрит служит доказательством неустойчивости другой комбинации: фаматинит с теннантитом, т.е. имеет место следующая реакция:  $4Cu_3SbS_4 + Cu_{12}As_4S_{13} = Cu_{12}Sb_4S_{13} + 4Cu_3AsS_4$ . Следовательно, мышьяк в большей степени, чем сурьма, обладает способностью к более высокой степени сульфидизации.

В условиях недостатка серы между различными элементами (или их соединениями) происходит своеобразная "борьба" за серу. Так, по наблюдаемому в гидротермальных жилах Рудных гор парагенезису никелин + пираргирит вместо герсдорфита и дискразита можно судить о том, что природная химическая реакция  $3NiAsS + Ag_3Sb = Ag_3SbS_3 + 3NiAs$  потечет вправо, так как антимонид серебра обладает большим химическим сродством к сере, чем мышьяковистый никель.

Присутствие сернистого марганца в гидротермальных образованиях только в виде  $MnS$  (обычно в виде твердого раствора — изоморфной примеси в  $ZnS$ ) и отсутствие гауэрита  $MnS_2$ , который образуется в очень окислительной среде при избытке серы в осадочных породах, парагенезис пирита с миллеритом и парагенезис вазита  $NiS_2$  с линнеитом  $Co_3S_4$  (в месторождении Шинколобове) позволяют судить о том, что устойчи-

вость дисульфидов, обладающих решеткой пирита, должна уменьшаться в таком направлении:  $\text{FeS}_2 > \text{NiS}_2 > \text{CoS}_2 > \text{MnS}_2$ . Однако, учитывая прочности связей металлов с серой, Никкель, Уэбстер и Рипли [4] дают такую последовательность:  $\text{FeS}_2 > \text{CoS}_2 > \text{NiS}_2$ . Это подтверждается стабилизацией кристаллического поля, хотя фактор стабилизации для металлов в низкоспиновом состоянии и октаэдрической координации для Fe 2,4, Co 1,8, Ni 1,2 [5].

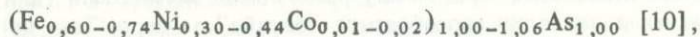
Говоря о сульфидах железа, нельзя не упомянуть важное с геолого-геохимической точки зрения равновесие, сильно зависящее от температуры и давления, могущее иметь значение для термобарометрии. Оно представляет интерес и как пример окисления сульфида окислом — пирротина гематитом с образованием пирита и одновременным восстановлением гематита до магнетита:  $\text{Fe}_7\text{S}_8 + 12\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{FeS}_2$ . В интервале температур 700–675 °C устойчива ассоциация пирротин–гематит, а ниже 675 °C — пирит–магнетит.

В ряду сульфидов меди между  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{CuS}$  существуют три минерала: дьюрлеит  $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ , дигенит  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  и анилит  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ , причем их нельзя рассматривать как продукты последовательной сульфидизации, потому что они образуются в различных генетических условиях. Дьюрлеит был обнаружен Розебумом [6] в музейных образцах из рудника Сальвадора в Чиуауа (Мексика), в руднике Леонард, Бьюте (Монтана) и др., а также из Морокоча (Перу), из Тсумеба, и в Багакай на о. Самар (Филиппинские острова) ассоциации с дигенитом, борнитом, и пиритом.

Несмотря на исключительную близость по составу с халькозином, у дьюрлеита имеются свои индивидуальные особенности в частности дьюрлеит содержит около 0,8% железа, возможно, за счет пирита.

Дигенит  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  (а точнее,  $\text{Cu}_{8,64}\text{Fe}_{12}\text{S}_{5,00}$  или  $376 \text{Cu}_2\text{S} \cdot 112 \cdot \text{CuS} \cdot 12\text{FeS}$ ), согласно данным Моримото и Гиобу [7], образуется только в присутствии  $\text{FeS}$ , а в отсутствие  $\text{FeS}$  вместо дигенита образуется только анилит  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ .

В ряду арсенопирит–кобальтин–герсдорфит ( $\text{FeAsS}-\text{CoAsS}-\text{NiAsS}$ ) сродство моноарсенидов к сере убывает от железа к никелю. Достаточно напомнить, что чистого моноарсенида железа в природе практически не бывает. Минерал вестервальдит ( $\text{Fe, Ni, Co}$ )As из рудника Ла Гальега (Малага, Испания) имеет такой состав:



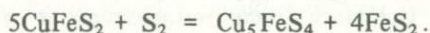
т.е. в качестве изоморфной примеси содержит в себе значительное количество никеля и немного кобальта.

Моноарсенид кобальта минерал лангисит  $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{As}$  из рудника Лангис в Онтарио (Канада) [11], встречающийся в ассоциации с Со-пентландитом, маухеритом  $\text{Ni}_3\text{As}_2$ , зигенитом  $(\text{Co, Ni})_3\text{S}_4$  и паркеритом  $\text{Ni}_3(\text{Bi, Pb})_2\text{S}_2$ , также содержит в себе 20% никелевого компонента, что облегчает образование моноарсенида, так как никелин  $\text{NiAs}$  представляет собой достаточно распространенный минерал и только в присутствии достаточных для этого концентраций серы переходит в герсдорфит  $\text{NiAsS}$ .

И наконец, "борьба" за серу между моноарсенидом и моноантимонидом никеля  $\text{NiAsS} + \text{NiSb} = \text{NiSbS} + \text{NiAs}$  приводит к парагенезису ульманита и никелина, т.е. приведенная выше реакция протекает слева направо. Что же касается железо-сурьмянистых соединений, то минимальное содержание серы приводит к образованию минерала гудмундита  $\text{FeSbS}$ , который под воздействием серы переходит в бертьерит и пирит, а бертьерит при дальнейшем возрастании концентрации серы превращается в пирит и антимонит:  $2\text{FeSbS} + 4\text{S} = \text{FeSb}_2\text{S}_4 + \text{FeS}_2$  и далее  $\text{FeSb}_2\text{S}_4 + \text{S} = \text{FeS}_2 + \text{Sb}_2\text{S}_3$  — часто наблюдаемый парагенезис в антимонитовых месторождениях.

Третий тип природных химических реакций в сульфидных системах представляет собой (в противоположность предыдущему) реакции восстановления как под действием только сероводорода, так и под действием таких восстановителей, как моносulfид железа (минерал тронилит).

Рассмотрим пример восстановления сероводородом. Несмотря на то что в составе борнита только 25,56% S (при 63,31% Cu и 11,13% Fe), а в халькопирите 34,92% S (при 34,56% Cu и 30,52 Fe), борнит представляет собой более окисленное соединение, чем халькопирит, потому что может быть получен, как это показали Бартон и Тулмин [12], при воздействии на халькопирит паров серы при 350–500 °C:

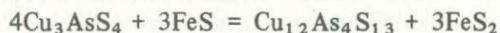


Обратная реакция перехода борнита в халькопирит, как это было показано мною [13], происходит при воздействии сероводорода на борнит и гематит:

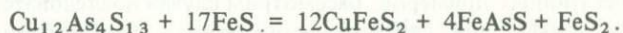


Образовавшийся халькопирит с точки зрения окислительно-восстановительных процессов можно рассматривать как нейтральное соединение, тогда как борнит — окисленное, а кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  — как восстановленное:  $\text{CuFeS}_2 + \text{FeS} = \text{CuFe}_2\text{S}_3$ .

Примером восстановления моносulfидом железа служит реакция восстановления энаргита до арсениопирита, описанная Петерсенем [14]:  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 5\text{FeS} = \text{FeAsS} + 3\text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ . Или, выделяя промежуточную стадию образования теннантита, эту реакцию можно расчленить на две последовательные:



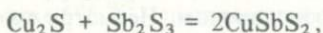
и



Об интенсивности действия  $\text{FeS}$  как восстановителя можно судить уже по тому, что пятивалентный мышьяк энаргита переводится в арсенидный арсениопирита. Аналогичным образом  $\text{FeS}$  может отнимать серу и у некоторых других минералов, например у герсдорфита, как об этом свидетельствует парагенезис пирита с никелином (а не парагенезис герсдорфита с пирроотином!):  $\text{NiAsS} + \text{FeS} = \text{FeS}_2 + \text{NiAs}$ . Следует, однако, подчеркнуть, что нельзя отождествлять действие пирротина.

содержащего "избыточную" серу, с действием тронлита, тем более совсем отлично ведет себя пирит с "гантельной" серой.

Четвертым типом природных сульфидных реакций служит образование нормальных простых солей. В.И. Вернадский в его "Опыте описательной минералогии" [15] рассматривает сульфосоли как соединения "сульфооснований":  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$  низковалентных сульфидов с "сульфокислотами" — высоковалентными сульфидами  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{S}_5$ . Пользуясь этой терминологией, рассмотрим образование простейших сульфосолей, объясняющее запрещение парагенезиса минералов группы сульфосолей с сульфокислотами. Халькозин не может быть в устойчивой ассоциации с антимонитом, галенит с аурипигментом, аргентит с висмутитом и т.д., потому что при этом соответственно образуются халькостит, сарторит, шапбахит согласно уравнениям



Однако надо сразу же оговориться, что подобные реакции у сульфосоединений протекают менее интенсивно, чем у кислородных соединений. В ряде случаев сульфосолей не реагируют с сульфокислотами или реагируют с ними в особых условиях (роль температуры и особенно щелочности среды и т.д.). Так, наряду с тем, что  $\text{PbS}$  с  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  образует целый ряд сульфосолей (галенобисмутит, козалит, лиллианит и др.),  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  с  $\text{PbS}$  образует послойный твердый раствор типа эпитаксических пленок, обуславливая не характерную для галенита октаэдрическую спайность и не образуя химических соединений  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  с  $\text{PbS}$  даже при содержании висмута в галените до первых целых процентов. В случае пирохимического синтеза этими двумя компонентами, по-видимому, образуется иное количество соединений [16], чем в природных условиях из гидротермальных растворов [17, 18].

Хотя  $\text{HgS}$  является сульфосолевым, а  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  — сульфокислотой, киноварно-антимонитовые месторождения представляют собой обычный широко распространенный тип сурьмяно-ртутных месторождений, а образование шпатцита (ртутьсодержащей блеклой руды с 12,15%  $\text{Hg}$  и особенно минерала ливингстонита  $\text{HgSb}_4\text{S}_7$ ) является редкостью. Ливингстонит известен только в двух месторождениях: Уитсуко в Гереро (Мексика) — с киноварью и антимонитом и в Гвадалкасаре, Сан-Луис-Потоси.

Помимо этих негативных примеров, рассмотрим случай последовательного образования только для свинцово-мышьяковых сульфосолей в результате позднего внедрения  $\text{AsS}_3^{3-}$  и  $\text{AsS}_2^-$  содержащих растворов в ранее образованное свинцово-цинковое месторождение Ленгенбах, Бинненталь (Швейцария) [19]. По Бадеру [19], в результате гидротермальной переработки образовались следующие минералы: склероклаз (сарторит)  $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ , ливейнгит  $5\text{PbS} \cdot 4\text{As}_2\text{S}_3$ , баумгаузрит  $4\text{PbS} \cdot 3\text{As}_2\text{S}_3$ , ратит  $3\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$ , дюфренуазит  $2\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$  и иорданит (менегенит)  $4\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ . Кроме того, образовались сульфомышьяковые минералы, серебра, меди и таллия. Непрерывное возрастание в

составе минералов  $As_2S_3$  от иорданита до сарторита (склероклаза) свидетельствует о том, что реакция не прошла до конца и наряду с  $PbS \cdot As_2S_3$  образовались более богатые  $PbS$  минералы, не до конца прореагировавшие с гидротермальными сульфоарсенитными растворами (в месторождении галенит присутствовал в избытке). Эти реакции с недостатком сульфокислоты относятся к следующему, пятому типу реакции.

Пятый тип сульфидных реакций, таким образом, представляет собой образование основных и кислых солей. Соотношение силы сульфокислот и сульфосоединений таково, что число соединений с избытком основных компонентов преобладает. Так, если принять, что сарторит (склероклаз)  $PbS \cdot As_2S_3$  представляет собой нейтральную соль, то все остальные свинцово-мышьяковые сульфиды богаче  $PbS$  (см. выше — в перечислении минералов Биннентала). Принимая для системы  $Ag_2S-Sb_2S_3$  в качестве средней соли миаргирит  $Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ , видим, что более "кислых" соединений, чем эта соль, нет. Он представляет собой "метасоль", тогда как самый распространенный минерал этой системы пираргирит  $Ag_3SbS_3$ , иначе  $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ , является более основной солью ("ортосолью"). Еще более основные соли — стефанит  $5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ , полибазит  $8Ag_2S \cdot Sb_2S_3$  и полиаргирит  $12Ag_2S \cdot Sb_2S_3$ . В системе  $Ag_2S-As_2S_3$  также нет более кислых соединений, чем метасоль  $Ag_2S \cdot As_2S_3$  — смитит или трехманнит. Точно то же можно сказать и о системе  $Cu_2S-Sb_2S_3$ , где нет более кислого минерала, чем халькостибит  $CuSbS_2$ , а самый распространенный минерал этого ряда — тетраэдрит, блеклая руда с отношением  $Cu : Sb = 3 : 1$ , т.е. таким же, как и в пираргирите. В равной степени сказанное относится и к системе  $Cu_2S-Bi_2S_3$  с ее эмплектитом  $Cu_2S \cdot Bi_2S_3$  и виттихенитом  $3Cu_2S \cdot Bi_2S_3$ . Его состав определяет собой невозможность равновесного существования эмплектита и халькозина:  $CuBiS_2 + Cu_2S = Cu_3BiS_3$ . Сходные минералы, составленные другими компонентами, реагируют по этой же схеме.

Кислые соли среди сульфосолей встречаются значительно реже, к их числу относятся аляскаит (павонит)  $Ag_2S \cdot 3Bi_2S_3$ , фюлеппит  $3PbS \cdot 4Sb_2S_3$ , устарелит  $PbS \cdot 3Bi_2S_3$ , бончевит  $PbS \cdot 2Bi_2S_3$ .

Наблюдаемые случаи парагенетических ассоциаций, не всегда соответствующих последовательности изменения химического состава, говорят о том, что для образования промежуточных по составу соединений требуются особые физико-химические условия, отличные от тех, при которых образовались смежные по составу с ними соединения.

Шестой тип реакций — это обменные реакции, обусловленные различными растворимостями участвующих в реакции соединений или при относительно близких растворимостях сульфидов здесь действует классическое химическое правило: сильные основания сочетаются с сильными кислотами, а слабые — со слабыми кислотами. В ряду  $AsS_3^{3-} > SbS_3^{3-} > BiS_3^{3-}$  сила кислоты убывает в указанном порядке, а сила сульфосоединений убывает так:  $Tl_2S > Ag_2S > Cu_2S > PbS$ , отсюда становится понятным, что в группе сульфосолей для галлия наиболее характерными минералами являются  $AsS$ -минералы: лорандит

TlAsS<sub>2</sub>, имгофит TlAs<sub>3</sub>S<sub>8</sub>, гутчинсонит TlPbAs<sub>5</sub>S<sub>9</sub>, гатчит TlAgPbAs<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, валлисит TlCuPbAs<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, пьерротит Tl(As, Sb)<sub>10</sub>S<sub>16</sub>, врбаит Tl<sub>4</sub>Hg<sub>3</sub>As<sub>8</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>20</sub>. Для серебра такими характерными минералами служат пираргирит Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> и стефанит Ag<sub>5</sub>SbS<sub>4</sub>, для меди — тетраэдрит и для свинца — сульфосоли с висмутом и сурьмой. (При соответствующем соотношении компонентов и физико-химических условий образуются и любые другие соединения сульфосолей с сульфокислотами. Так, например, серебро образует матильдит, а свинец — сарторит и т.д.). Очень подробно эти закономерности для сульфосолей рассмотрены в работе [20].

Однако, несмотря на то что "сульфомышьяковая" кислота сильнее "сульфосурьмяной" в "борьбе" за основание, как показал Рамдор [18], побеждает сульфосурьмяная, что объясняется возникновением прустита Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> только в отсутствие SbS<sub>3</sub><sup>3-</sup>-анионов, т.е. имеет место реакция Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> + 3SbS<sub>3</sub><sup>3-</sup> = Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> + AsS<sub>3</sub><sup>3-</sup>.

Это объясняется тем, что Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>, видимо, более труднорастворимое соединение, чем Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>, и реакции в растворах (в том числе и гидротермальных!) протекают в сторону образования более труднорастворимых соединений.

В качестве обменных реакций, которые объясняют "запрещенность" неустойчивой ассоциации (эмплектит с окартитом), можно привести обменную реакцию, при которой возникает более устойчивая ассоциация (станнина и матильдита): 2CuBiS<sub>2</sub> + Ag<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> = Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub> + 2AgBiS<sub>2</sub>.

Исходя из большей основности Ag<sub>2</sub>S, чем Cu<sub>2</sub>S, и большей кислотности сульфоарсенитного аниона, чем сульфоантимонитного, можно предполагать существование обменной реакции между фрейеслебенитом и зелигманнитом с образованием маррита и бурнонита AgPbSbS<sub>3</sub> + CuPbAsS<sub>3</sub> = AgPbAsS<sub>3</sub> + CuPbSbS<sub>3</sub>. К этому же типу реакций может быть отнесена описанная Рамдором [18], кайма из бурнонита между блеклой рудой и геокронитом Pb<sub>5</sub>SbAsS<sub>8</sub>, а замещение бурнонита галенитом и блеклой рудой может объясняться реакцией 4CuPbSbS<sub>3</sub> + 4Cu<sub>2</sub>S + S = Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> + 4PbS.

Седьмой тип реакции заключается в присоединении к бинарному соединению третьего компонента. Иначе говоря, эта реакция образования двойных солей, причем присоединяемое основание более слабое, чем то, которым образована сульфосоли. Это — PbS бурнонита или Tl-As-сульфидов, HgS тех же сульфидов, MnS самсонита и т.д.

В некотором роде может быть проведена аналогия с силикатами, когда силикат сильного основания, например ларнит Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, реагируя с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образует геленит: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>. В качестве примеров с сульфидами могут быть приведены следующие. Миаргирит, реагируя с PbS, образует фрейеслебенит: AgSbS<sub>2</sub> + PbS = AgPbSbS<sub>3</sub>. Точно так же протекает реакция эмплектита с PbS — образуется айкинит: CuBiS<sub>2</sub> + PbS = CuPbBiS<sub>3</sub>. Для образования самсонита требуется дополнительное количество сульфида серебра, а сам самсонит можно рассматривать как удвоенную формулу пираргирита, где недостающий компонент A<sub>2</sub>S в условиях достаточной концентрации ионов сульфидной серы заменен на MnS: 2AgSbS<sub>2</sub> + MnS + Ag<sub>2</sub>S = Ag<sub>4</sub>MnSb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

В группе сульфосолей подобные двойные соли особенно часты среди серебро-свинцово-сурьмяных сульфидов; очень стройный ряд составляют медно-свинцово-висмутовые сульфиды — была даже попытка рассматривать их как висмутинит, в котором один атом висмута замещен на медь и свинец. Очень наглядно проявлена эта тенденция к образованию сложных солей у сульфоарсенидных соединений таллия. В то же время у серебряных солей сульфооловянной "кислоты" (минерал канфильдит) или у аналогичного германиевого минерала аргиродита эта тенденция отсутствует.

Восьмой тип природных химических реакций в сульфидных системах изучен слабо: он заключается в образовании промежуточного соединения многокомпонентной системы в результате реакции соединения (в разных пропорциях) двух минералов, каждый из которых состоит из простых компонентов. В трехкомпонентных диаграммах точки составов этих минералов лежат на одной прямой ("дальтоновской" прямой), т.е. проходящей через точки соединений определенного состава.

В качестве таких примеров могут быть названы реакции в системе  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ : образование рамдорита [21] в результате соединения андорита и овихита:  $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6 + \text{Ag}_2\text{Pb}_5\text{Sb}_6\text{S}_{15} = 3\text{AgPb}_2\text{Sb}_3\text{S}_7$ , или реакция пираргирита с плюмазитом  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ :  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3 + \text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 = \text{Ag}_3\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{S}_8$ , в результате которой образуется диафорит.

В системе  $\text{Cu}-\text{Fe}-\text{S}$  в качестве примера может быть приведена реакция между кубанитом  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  и дигенитом  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , подтверждающая "запрещенность" ассоциации этих двух минералов (образуется борнит):  $\text{CuFe}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_9\text{S}_5 = 2\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . В системе, построенной сульфидами меди, железа и олова, такой реакцией служит образование гексастаннина  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{SnS}_6$  из станнина  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  и халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ :  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 + \text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{SnS}_6$ , однако частый парагенезис станнина с халькопиритом говорит о том, что эта реакция может протекать в особых условиях. В свою очередь между точками составов гексастаннина и моусонита располагается точка состава станноидита  $\text{Cu}_5\text{Fe}_2\text{SnS}_8$ , допускающая реакцию между гексастаннином и моусонитом:  $\text{Cu}_3\text{Fe}_2\text{SnS}_6 + \text{Cu}_7\text{Fe}_2\text{SnS}_{10} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_5\text{Fe}_2\text{SnS}_8$ . Возможность существования подобного рода реакций, вытекающих из физико-химических диаграмм, заставляя к ним внимательно относиться тех, кто занимается минераграфическим изучением парагенезисов минералов и условий протекания реакций.

Девятый тип реакций — взаимодействие сульфидов с другими халькогенидами: теллуридами и селенидами (VI группа Периодической системы), а из V группы — с арсенидами и антимонидами. Положение осложняется широкой областью изоморфной смесимости селенидов с сульфидами, когда дальтониды — соединения строгого стехиометрического состава сменяются бертолидами — соединениями переменного состава. Высокая степень ковалентности химической связи, вообще характерная для сульфидов, арсенидов и антимонидов, проявляется особенно ярко, приближая эти соединения к интерметаллидам. Тем не менее можно с уверенностью говорить о предпочтительности парагенезиса пирита с селенидом свинца — клаусталитом, чем о парагенезисе галенита с ферроселитом, что может быть показано реакцией  $2\text{PbS} + \text{FeSe}_2 =$

=  $\text{FeS}_2 + 2\text{PbSe}$ . В свою очередь очень высокое "химическое сродство" серебра к селену и реально наблюдаемый парагенезис галенита с науманитом — селенидом серебра и неустойчивость клаусталита в присутствии аргентита (или акантита) дают основание для реакции  $\text{PbSe} + \text{Ag}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{Se} + \text{PbS}$ . В равной степени имеются основания для написания реакции между теллуридом меди — вейсситом и висмутинитом, приводящей к образованию реального парагенезиса халькозина с тетрадимитом:  $2\text{Cu}_2\text{Te} + \text{Bi}_2\text{S}_3 = \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{S}$ . На основании большого числа примеров парагенезиса сульфидов с теллуридами мною [22] был построен ряд, в котором сульфид каждого слева стоящего элемента может находиться в устойчивом равновесии с теллуридом справа стоящего:  $\text{Cu}-\text{Pb}-\text{Ni}-\text{Bi}-\text{Hg}-\text{Ag}-\text{Au}$ .

Что касается взаимоотношений сульфидов с арсенидами, то здесь имеются несомненные трудности: ассоциация смальтина  $\text{CoAs}_2$  с пиритом, казалось бы, отрицает ассоциацию  $\text{CoAsS}$  с  $\text{FeAsS}$ , которая также реально наблюдается и проявляется в составе глаукодота  $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$ . В триаде  $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ , видимо, наибольшее сродство проявляется у железа к сере, у кобальта к мышьяку, у никеля к сурьме (соответственно пирит и пирротин, смальтин и скуттерудит и брейтгауптит и ульманит).

Хотя Рамдор [18] подчеркивает, что гудминдит  $\text{FeSbS}$  оказался значительно более распространенным минералом, чем это думали раньше, но преимущество в соединении с сурьмой, видимо, все-таки принадлежит никелю.

В подгруппе  $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Au}$  чаще всего из антимонидов встречается относительно редкий минерал дискразит  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  и еще более редкий антимонид меди горсфордит  $\text{Cu}_6\text{Sb}$  и аурустибит  $\text{AuSb}_2$ . Арсениды меди и никеля в природе встречаются чаще, чем антимониды, причем герсдорфит  $\text{NiAsS}$ , видимо, значительно более распространен, чем лаутит  $\text{CuAsS}$ , встречающийся только в особых условиях, в очень богатой мышьяком среде (в противном случае образуется блеклая руда — тенантит).

Изучение различных парагенетических взаимоотношений, связанных часто с замещением одного минерала другим, дает широкую возможность для изучения природных химических реакций в сульфидных системах. Однако следует оговориться, что при этом исключаются те случаи метасоматического замещения, когда оно происходит без видимого химизма, как, например, в случае замещения пирита сфалеритом, который в свою очередь замещается галенитом, а галенит — аргентитом и т.п., где процесс основан на различной растворимости в данных условиях, а не на явлениях химического взаимодействия. Причем в минераграфических исследованиях чаще всего описываются именно такие случаи, как замещение пирротина или галенита блеклой рудой или замещение блеклой руды сфалеритом и т.д.

Изучение химических реакций, протекающих между сульфидными минералами, позволяет глубже и лучше понять геохимию процесса рудообразования.

## Выводы

1. Изучение парагенезисов сульфидных минералов, замещение одного минерала другим и образование реакционных каемок между минералами, которые не могут сосуществовать, приводят к выводу о том, что между сульфидными минералами протекали многочисленные химические реакции.

2. Наблюдаемые в аншлифах не полностью прошедшие реакции с реликтами непрореагировавшего минерала, образование метастабильных промежуточных соединений и т.д. свидетельствуют о том, что у сульфидов реакции протекают менее интенсивно, чем у соответствующих окисных соединений.

3. Все многообразие природных химических реакций между сульфидами можно свести к реакциям соединения, реакциям простого и сложного обмена, реакциям окисления (сульфидизации) и восстановления. Намечены девять типов химических реакций.

4. Удастся наметить ряды "сродства" металлов к сере по отношению к окисным соединениям, к теллуру по отношению к сульфидам.

5. Данное рассмотрение природных химических реакций может принести реальную пользу при изучении парагенетических ассоциаций сульфидных минералов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Allen E.T., Crenshaw J.L., Merwin H.E. — Amer. J. Sci., 1912, 34, p. 341; 1914, 38, p. 393.
2. Stevens R.E. The alteration of pyrite to pyrrhotite by alkali sulfide solutions. — Econ. Geol., 1933, 28, p. 1.
3. Волков И.И. О сероводороде и некоторых продуктах его превращений в осадках Черного моря: Автореф. дис. . . . канд. геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1960.
4. Nickel E.H., Webster A.H., Ripley L.G. Bond strengths in the disulfides of iron, cobalt and nickel. — Can. Miner. 1971, 10, pt. 5, p. 773.
5. Orgel L.E. An introduction in transition chemistry ligand field theory. London, 1960, p. 47.
6. Roseboom E.H. Djurleite,  $Cu_{1,96}S$ , a new mineral. — Amer. Miner., 1962, 47, № 9/10.
7. Morimoto N., Gyobu A. The composition and stability of digenite. — Amer. Miner., 1971, 56, № 11/12.
8. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975.
9. Щербина В.В. Влияние нестехиометричности халькогенидов на изменения их кристаллических структур. — Докл. АН СССР, 1977, 236, № 1.
10. Oen L.S., Burke E.A., Kieft C., Westerhof A.B. Westerveldite (Fe, Ni, Co)As, a new mineral from La Callega, Spain. — Amer. Miner., 1972, 57, № 3/4.
11. Petruk W., Harris D.C., Stewart J.M. Langisite, a new mineral, and the rare minerals cobalt pentlandite, siegenite, parkerite and bravoite from the langis mine, cobalt-gowganda area, Ontario. — Can. Miner., 1969, 9, pt. 5, p. 597.
12. Barton P.B., Toulmin P. Experimental determination of the reaction chalcopyrite + sulfur = pyrite + bornite from 350° to 500 °C. — Econ. Geol., 1964, 59, № 5.
13. Щербина В.В. О химических реакциях в природных сульфидных системах меди, железа, мышьяка. — Геохимия, 1974, № 10.
14. Petersen U. Application of saturation (solubility) diagrams to problems in ore deposits. — Econ. Geol., 1965, 60, № 5.

15. Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии. Т. 2, вып. 1. Петроград, 1918.
16. Годовиков А.А. Висмутовые сульфосоли. М.: Наука, 1972.
17. Strunz H. Mineralogische Tabellen, 5 Aufl. Zeipzig: Academ. Verlagsges., 1970.
18. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
19. Bader H. Beitrag zur Kenntnis der Gesteine und Minerallagerstätten des Binnentals. — Schweiz. mineral. u. petrogr. Mitt., 1934, 14, Н. 2, S. 313.
20. Takeuchi Y., Sadanaga K. Structural principles and classification of sulfosalts. — Z. Kristalogr., 1969, 130, № 4/6, S. 346.
21. Бородаев Ю.С., Свешникова О.Л., Мозгова Н.Н. О неоднородности рамдорита. — Докл. АН СССР, 1971, 199, № 5.
22. Щербина В.В. Основные черты геохимии теллура. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1937, вып. 5.

#### ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Cu-As-S}^*$

Трехкомпонентная система, построенная из элементов меди, мышьяка и серы, с геохимической точки зрения представляет собой интерес, потому что из 23 соединений и элементов этой системы 21 встречается в виде природных минералов и только  $\text{As}_2\text{S}_5$ , входящий компонентом в состав минерала энаргита  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , и  $\text{Cu}_{24}\text{As}_{12}\text{S}_{31}$  (искусственно полученное) самостоятельно в природе в виде минералов не встречаются.

Разнообразие составов и химических свойств минералов этой системы обусловлено тем, что она образована: 1) типичным металлом — медью, 2) металлоидом — мышьяком и 3) типичным неметаллом — серой. Поэтому арсениды меди и особенно богатые медью, как витнеит  $\text{Cu}_9\text{As}$ , имеют интерметаллический характер; реальгар  $\text{As}_4\text{S}_4$  в значительной степени имеет ковалентный характер; лаутит  $\text{CuAsS}$  относится к соединениям типа пирита, а уже упоминавшийся энаргит — солеобразное сульфидное соединение.

Присутствующий в системе 21 минерал представлен: а) однокомпонентными минералами — самородными медью, серой и мышьяком; б) двухкомпонентными — образованными медью и серой: дюрлеит  $\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ , ковеллин  $\text{CuS}$ , дигенит  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , анилит  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ , халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; образованные медью и мышьяком: витнеит  $\text{Cu}_9\text{As}$ , альгодонит  $\text{Cu}_{6-7}\text{As}$ , домейкит  $\text{Cu}_3\text{As}$ , коутекит  $\text{Cu}_5\text{As}_2$ , новакит  $\text{Cu}_4\text{As}_3$ , паксит  $\text{Cu}_2\text{As}_3$ ; образованные мышьяком и серой: аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ , реальгар  $\text{As}_4\text{S}_4$ , диморфин  $\text{As}_4\text{S}_3$ ; в) трехкомпонентными: лаутит  $\text{CuAsS}$ , теннантит  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , энаргит  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , синнерит  $7\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{AsS} \cdot 4\text{As}_2\text{S}_3$ . Формула синнерита дана в нашей новой трактовке, позволяющей предложенную в 1964 г. формулу В. Новаки  $\text{Cu}_{1,4}\text{As}_{0,9}\text{S}_2$  [1] с дефицитом мышьяка и с избыточной медью изобразить с целочисленными значениями компонентов. При этом следует допустить присутствие в синнерите мономера реальгара  $\text{AsS}$ , который мы склонны трактовать как аналог амфотерных окислов с присущей им способностью стабилизировать в виде минералов такие активные соли, как, например, силикаты щелочей.

Известно, что если какой-либо химический элемент образует соединения различной валентности, то более высоковалентные соединения обла-

\* Геохимия, 1974, № 5, с. 662–672.

дают более кислотными, а низковалентные — более основными свойствами. Так, пентокись ванадия обладает отчетливо выраженными кислотными свойствами, четырехвалентный ванадий — амфотерен, а трехвалентный имеет уже свойства слабого основания. То же самое можно сказать и о сульфидах мышьяка: пентасернистый мышьяк — в мире сульфидов это уже "сильная" кислота, трехсернистый мышьяк — слабая, а реальгар соответствует амфотерным окислам, соответственным образом входя в построение химических соединений.

В ряду As—Sb—Bi, построенном халькофильными катионами (с 18-электронными оболочками), размеры катионов возрастают от мышьяка к висмуту. Таким образом, мышьяк имеет наименьшую степень ионности связи или, иначе говоря, наибольшую поляризующую способность — это объясняет убывание кислотных и возрастание основных свойств в этом ряду элементов. Устойчивость компонентных соединений убывает в этом же направлении. Растворимость сульфидов этих элементов в соляной кислоте увеличивается так же от мышьяка к висмуту.

Для понижения поляризованности сульфосолей мышьяка нужны сильные деполаризаторы. К числу таковых относится медь, обладающая сильными поляризационными свойствами. Поэтому становится ясным присутствие в природе медно-мышьяковых сульфидов, и, в частности, широко распространенного теннантита, чаще встречающегося, чем тетраэдрит.

В качестве партнеров-анионообразователей из металлов I группы Периодической системы мышьяк охотнее всего сочетается с медью (домейкит, альгодонит и т.д.), серебро — с сурьмой  $Ag_3Sb$  (широко распространенный дискразит) и золото — с висмутом (мальдонит  $Au_2Bi$ ). Точно такое же соответствие между порядковыми номерами катионов и анионов в гомологическом ряду меди—серебра—золота наблюдается и в случае серы—селена—теллура. Если бы медь и ее гомологи могли соединиться только с одним из этих элементов, то медь соединилась бы с серой, серебро — с селеном, а золото — с теллуrom.

В трехкомпонентных системах изображенные на диаграммах точки составов трехкомпонентных соединений обычно лежат на прямых, соединяющих точки соединений более простого состава или, что еще интереснее, на пересечении таких прямых. Составы, лежащие на пересечении прямых, видимо, соответствуют более устойчивым и более распространенным в природе соединениям. В рассматриваемой нами трехкомпонентной системе (рис. 1) могут быть намечены 7 таких прямых.

1. Соединяющая самородную медь с реальгаром, в результате реакции между которыми  $4Cu + As_4S_4 = 4CuAsS$  образуется минерал лаутит.

2. Соединяющая самородный мышьяк с ковеллином, которые, реагируя, образуют также лаутит, но другим путем:  $As + CuS = CuAsS$ .

3. Очень важная линия, на которой лежат два тройных соединения: энаргит  $Cu_3AsS_4$  и теннантит  $Cu_{12}As_4S_{13}$ , в которых меди в три раза больше, чем мышьяка, соединяет самородную серу с домейкитом:  $4S + Cu_3As = Cu_3AsS_4$  — образуется энаргит и  $13S + 4Cu_3As = Cu_{12}As_4S_{13}$  — образуется теннантит.

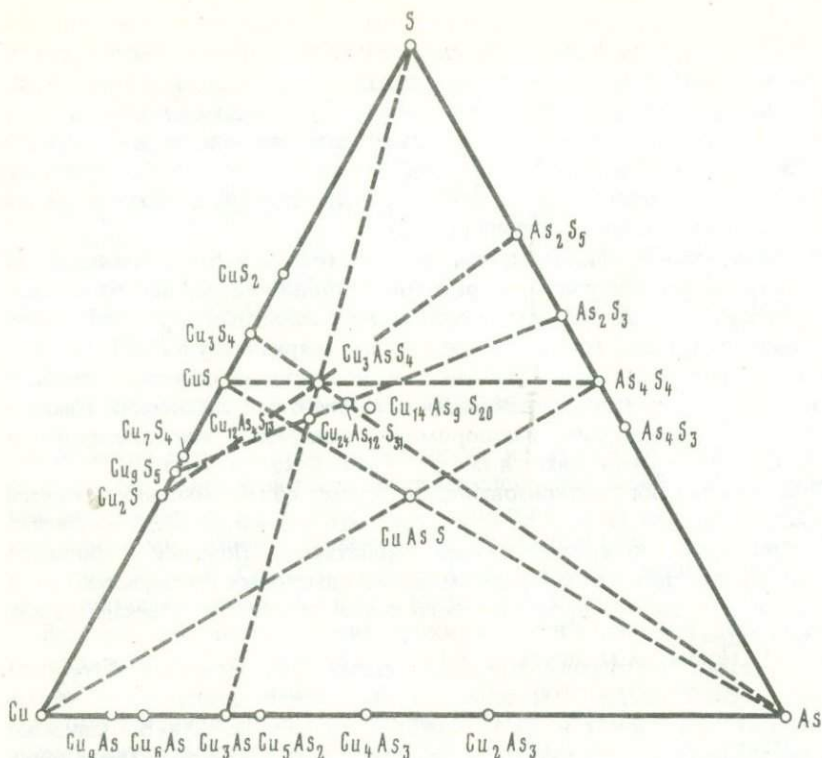


Рис. 1. Минеральные парагенезисы в системе Cu-As-S

4. Прямая, соединяющая составы двух двойных соединений: ковеллина и реальгара, которые, соединяясь, образуют энаргит:  $12\text{CuS} + \text{As}_4\text{S}_4 = 4\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ . Энаргит, следовательно, лежит на пересечении двух прямых: этой и предыдущей.

5. Соединяющая халькозин  $\text{Cu}_2\text{S}$  с отсутствующим в природе  $\text{As}_2\text{S}_5$ :  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_5 = 2\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  (энаргит).

6. Эта линия особенно интересна, потому что в отличие от предыдущей она соединяет аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$  не с халькозином, а с более богатым серой дигенитом  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , образуя при этом также более богатый серой (против простейшей формулы) теннантит  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ .

7. Последняя линия соединяет энаргит (таким образом он лежит на пересечении трех прямых!) с самородным мышьяком, образуя промежуточное соединение — минерал синнерит:  $14\text{Cu}_3\text{AsS}_4 + 13\text{As} = 3\text{Cu}_{14}\text{As}_9\text{S}_{20}$ .

Приведенные химические реакции в значительной степени позволяют судить о химическом составе той среды, в которой происходило образование рассматриваемых минералов.

1. Арсениды меди образуются в бедной серой среде (иначе бы образовались мышьяковые сульфосоли!), а их состав определяется равновесными

отношениями с сосуществующими арсенидами и диарсенидами кобальта и никеля и генетическими условиями.

2. Сульфиды меди устойчивы только в отсутствие сульфидов мышьяка, особенно пентисернистого и аурипигмента; реальгар в свете вышесказанного, служит менее энергичным реагентом.

3. Теннантит с его избыточной серой типичен для ассоциаций с богатым серой сульфидом железа — пиритом. Этим объясняются широкая распространенность теннантита и его относительно высокотемпературные условия образования.

4. Энаргит — наиболее богатый серой из всех сульфоарсенидов меди, поэтому для его образования нужна высокая концентрация несвязанной серы. Однако частая ассоциация энаргита с борнитом, характеризующимся недостатком серы:  $Cu_5FeS_4 + 2Fe_2O_3 + 6H_2S = 5CuFeS_2 + 6H_2O$  — остается загадкой. Возможно, что для образования энаргита требуется высокая упругость паров газообразной серы, тогда как для превращения борнита в халькопирит нужна высокая концентрация сульфидных анионов. Может быть, объяснение этому лежит в различной степени щелочности рудообразующих растворов, из которых отлагаются эти минералы.

5. Лаутит образуется в бедной серой, но богатой мышьяком среде, видимо, бедной железом, в противном случае образовался бы арсенипирит. Из генетических описаний его месторождений можно судить о его низкотемпературном генезисе.

6. Реагирующие между собой минералы с образованием промежуточного по составу соединения, представляют собой запрещенные минеральные парагенезисы.

Экспериментально эта система изучена [2]. Серебряного сульфида, отвечающего составу дигенита, нет, поэтому нет и серебряно-мышьяковой блеклой руды, соответствующей составу теннантита (фрейбергит — это тетраэдрит, в котором медь в значительной степени замещена серебром). Зато в этой системе присутствует ортоиоарсенит  $Ag_3AsS_3$ : прустит (дигригонально-пирамидальный) или его диморфная разность — ксантокон (моноклинно-призматический), у которого нет аналога в медно-мышьяково-серной системе, так же как нет в медной системе аналога смитита  $AgAsS_2$  (или его диморфной разности — трехманнит). От медной системы серебряная отличается также присутствием пирсеита  $Ag_{16}As_2S_{11}$ , но в ней отсутствуют аналоги энаргита и синнерита. В отличие от многих арсенидов меди, серебро образует только один арсенаргентит  $Ag_3As$ . Нет также аналога лаутита — минерала арсенипиритового состава. В целом эта система много беднее (11 минералов) числом химических соединений, чем медная. В ней только две линии, на которые ложатся точки химических соединений: арсенаргентит—прустит—сера и аргентит—пирсеит—прустит—трехманнит—аурипигмент. На последней линии лежат пять соединений, причем прустит лежит на пересечении двух линий. Заметим, что из всех сульфосолей мышьяка и серебра прустит — самая распространенная.

Рассмотрим геохимические особенности медно-мышьяковых минералов, определяющие геохимическое значение этой системы.

Арсениды меди представлены шестью химическими соединениями, которые по мере убывания мышьяка образуют такой ряд: паксит  $\text{Cu}_2\text{As}_3$ , новакит  $\text{Cu}_4\text{As}_3$ , коутекит  $\text{Cu}_5\text{As}_2$ , домейкит ( $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -модификации)  $\text{Cu}_3\text{As}$ , альгодонит  $\text{Cu}_6\text{As}$  и витнеит  $\text{Cu}_9\text{As}$ , или, пересчитывая для сравнения на 6 атомов мышьяка, мы будем иметь соответственно 4, 8, 15, 18, 36 и 54 атомов меди. Несмотря на такие резкие различия (с точки зрения правила фаз допускается существование только двух соседних по составу соединений), в парагенезисе медно-мышьяковых минералов встречается совместно несколько арсенидов. Таким образом создаются "запрещенные" ассоциации, свидетельствуя тем самым о их физико-химической неравновесности, обусловленной незавершенностью процесса. Другим объяснением может быть состав среды, в частности величина pH, при котором отдельные звенья данной серии соединений выпадают. В качестве примера рассмотрим месторождение Черный Дул в Чехословакии (медно-кобальто-арсенидное), где в кальцитовых жилах в ассоциации со смальтином, леллингитом, халькозином, самородным мышьяком, медные арсениды представлены коутекитом, новакитом и пакситом [3, 4]. Общим для них всех служит то, что все они образуются при низких температурах и при явном недостатке серы, иначе бы образовались сульфоарсениды или сульфиды меди. Приведем краткую характеристику отдельных минералов с указанием их параметров, свидетельствующих об индивидуальности этих соединений.

**П а к с и т**  $\text{Cu}_2\text{As}_3$ . Ромбический,  $a_0 = 12,84$ ;  $b_0 = 11,50$ ;  $c_0 = 7,654 \text{ \AA}$ ;  $z = 10$ ; уд.в. 5,3; мелкие зерна. В сростании с новакитом, коутекитом и, особенно, с самородным мышьяком в кальцитовых жилах. Месторождение Черный Дул в Чехословакии [3].

**Н о в а к и т**  $\text{Cu}_4\text{As}_3$ . Тетрагональный,  $a_0 = 8,206$ ;  $b_0 = 11,88$ ;  $a_0 : c_0 = 1 : 1,448$ ; тв. 3-3,5; уд.в. 6,7. В тесной ассоциации с халькозином и леллингитом в карбонатной породе, в медно-кобальто-мышьяковом месторождении Кутна Гора в Чехословакии.

**К о у т е к и т**  $\text{Cu}_5\text{As}_2$ . Гексагональный,  $a_0 = 11,51$ ;  $c_0 = 14,54$ ;  $c_0 : a_0 = 1,263$ ;  $z = 18$ . В сростании с пакситом в месторождении Черный Дул.

**Д о м е й к и т**  $\text{Cu}_3\text{As}$ ,  $\alpha$ -домейкит — кубический, гексатетраэдрический,  $a_0 = 9,61 \text{ \AA}$  [6] или  $9,592$  [5]. Пространственная группа  $T_0^6 - I43d$ ;  $z = 16$ ; уд.в. 7,479. Устойчив ниже  $225^\circ$  [5].

$\beta$ -Д о м е й к и т. Гексагональный,  $a_0 = 7,088$ ;  $c_0 = 7,232 \text{ \AA}$  [5]. Образуется из  $\alpha$ -домейкита при  $225^\circ \text{C}$  в течение недели. В гидротермальных месторождениях с самородными медью и серебром, с арсенидами кобальта и никеля в сростании с альгодонитом в борнитовых рудах. К домейкиту близок кутинаит  $\text{Cu}_{2,07}\text{Ag}_{0,64}\text{As}$ , отличающийся от домейкита содержанием серебра. Кутинаит встречается в очень небольших количествах в сростании с новакитом и другими арсенидами меди из месторождения Черный Дул в Чехословакии.

**А л ь г о д о н и т**  $\text{Cu}_6\text{As}$ . Ромбический, псевдогексагональный ( $\gamma$ -домейкит);  $a_0 = 2,59$ ;  $c_0 = 4,23 \text{ \AA}$ ;  $c_0 : a_0 = 1,633$ . Образуется при нагревании до  $225^\circ \text{C}$  домейкита, ассоциирует с борнитом, халькозином.

Витнеит  $\text{Cu}_9\text{As}$  — смешанные кристаллы; твердый раствор мышьяка (до 12%) в металлической меди. Встречается в смеси с альгодонитом.

Следующим после арсенидов меди с наименьшим содержанием серы среди медно-мышьяковых сульфидных минералов должен быть назван минерал лаутит  $\text{CuAsS}$ . Несмотря на свою "арсенопиритовую" формулу, структурно он отличается и от арсенопирита  $\text{FeAsS}$  и от герсдорфита  $\text{NiAsS}$ , хотя никель в менделеевской таблице является соседом меди.

Для сопоставления приведем их структурные характеристики, показывающие различия этих минералов [6]:

$\text{CuAsS}$  ромбический  $D_{2h}^{16} - Pnma$ ,  $a_0 = 3,79$ ;  $b_0 = 5,48$ ;  $c_0 = 11,49 \text{ \AA}$ ;  $z = 4$ ; или  $C_{2v}^9 - Pna 2_1$ ;

$\text{NiAsS}$  кубический, дидодекаэдрический,  $T_h^6 - Pa3$ ;  $a_0 = 5,71 \text{ \AA}$ ;  $z = 4$ ;

$\text{FeAsS}$  ромбический  $D_{2h}^{19} - Cmmm$ ,  $a_0 = 6,431$ ;  $b_0 = 9,53$ ;  $c_0 = 5,66 \text{ \AA}$ ;  $z = 8$ .

Если арсенопирит — частый, широко распространенный минерал, а герсдорфит типичен только для кобальт-никель-арсенидных месторождений, то лаутит является безусловно редким минералом. Лаутит, видимо, способен образовываться тогда, когда ни арсенопирит, ни герсдорфит образоваться не могут в обогащенной мышьяком, но сравнительно бедной серой (и медью) среде. Так, в месторождении Лаута близ Мариенберга в Саксонии лаутит ассоциирует с самородным мышьяком, пруститом  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , пираргиритом  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , халькопиритом (выделяется на стенках пустот в халькопирите), блеклой рудой, галенитом и баритом.

В Габе Готес близ Сент Мари-о-мин в Эльзасе лаутит встречается с самородным мышьяком и висмутом, теннантитом, леллингитом  $\text{FeAs}_2$ , раммельсбергитом  $\text{NiAs}_2$ , пруститом и кварцем.

Если не рассматривать искусственное соединение  $\text{Cu}_{24}\text{As}_{12}\text{S}_{31}$ , состав которого может быть интерпретирован как  $2\text{Cu}_9\text{S}_5 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 6\text{As}_2\text{S}_3$ , ближайшим по составу к лаутиту будет синнерит  $\text{Cu}_{14}\text{As}_9\text{S}_{20}$  или, если принять в его составе присутствие компонента  $\text{AsS}$ , его состав может быть  $7\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{AsS} \cdot 4\text{As}_2\text{S}_3$ . По Э. Маске и Б. Дж. Скиннеру [2], состав синнерита изображается  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ , что очень близко к вышеприведенной формуле.

Синнерит первоначально был найден в рудах Бинненталя (Швейцария), а затем — в рудах Эльбрусского полиметаллического месторождения. Триклинный, псевдокубический, с параметрами  $a_0 = 21,7$ ;  $b_0 = 19,0$ ;  $c_0 = 19,7 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 27^\circ 10'$ ;  $\beta = 155^\circ 20'$ ;  $\gamma = 137^\circ 55'$ ; в псевдокубической ориентации  $a_0 = 5,26$ ;  $b_0 = 5,25$ ;  $c_0 = 5,24$ . Структурно сходен с теннантитом.

В Эльбрусском месторождении синнерит обнаружен Н.Н. Колпаковой и исследован М.С. Бессмертной и С.В. Козеренко [7]. Авторы выделяют четыре стадии минерализации: 1) кварцево-пиритовую, 2) полиметаллическую (главная рудная), 3) кварцево-карбонатную с сульфидами и 4) барит-реальгаровую и барит-аурипигментовую. Синнерит в виде микроскопических оторочек в тесном сростании с зелигменитом  $\text{CuPbAsS}_3$  располагается на контакте с халькопиритом и блеклыми рудами. Зелигма-

нит более редок, чем его сурьмяный аналог — бурнонит. И синнерит и зелигманит, видимо, произошли в результате наложения реальгаровой минерализации на более раннюю полиметаллическую. В Ленгенбахе, Биннаталь (Швейцария), встречается в доломите, синнерит располагается на теннантите (бинните).

Наиболее распространенным минералом из медно-мышьяковых сульфидов является, безусловно, теннантит — мышьяковая блеклая руда. Блеклые руды представляют собой сложную группу с сильно колеблющимся составом, с обилием изоморфных примесей, с далеко идущими изоморфными замещениями мышьяка сурьмой, которые в свою очередь частично замещаются висмутом, в меньшей мере — оловом и германием, а медь (особенно в тетраэдрите) замещается серебром, ртутью, частично свинцом, а в теннантите медь охотно замещается цинком, частично — железом и другими катионами. Разнообразие составов блеклых руд хорошо отражено в сводной работе Е.К. Лазаренко [8]. Несмотря на широко развитые изоморфные замещения, наблюдается известная разобщенность теннантитовых и тетраэдритовых блеклых руд [8, 9]. Наблюдения М.С. Сахаровой [9] позволяют судить о том, что в тетраэдритах мышьяковый компонент растворяется хуже, чем в теннантитах сурьмяный. Ею проверены ранее сделанные наблюдения, что в блеклых рудах, не содержащих больших количеств серебра, ртути и висмута, параметр решетки  $a_0$ , равный 10,21 Å у теннантита, при увеличении содержания сурьмы линейно возрастает до 10,34 Å у тетраэдрита. Поэтому, подобно тому как это делается для плагиоклазов, целесообразно и для блеклых руд ввести номер, обозначая им молекулярные количества тетраэдритового компонента. Состав блеклых руд зависит от состава среды и от величины рН [10], от температуры и глубины образования [9, 11, 12]. Так, по данным М.С. Сахаровой [9], для блеклых руд медно-колчеданных месторождений характерны теннантиты № 1–15 до № 20, для золоторудных месторождений — № 65–85, для колчеданно-полиметаллических — № 70–90, свинцово-цинковых — № 80–90, свинцово-цинково-серебряных — № 90–100.

В результате детальных исследований, проведенных на Урале, на Березовском золоторудном месторождении, Б.В. Чесноков показал, что сурьмяный компонент выделяется ранее мышьякового, при более высоких температурах и на больших глубинах [12, 13]. В зональных кристаллах блеклой руды центральная часть богаче тетраэдритом, а периферическая — теннантитом. Однако в меднорудном месторождении Рудняны (на востоке Чехословакии), в котором главным рудным минералом служит тетраэдрит, он образовался при сравнительно низких температурах в конце мезотермальной стадии и на более глубоких горизонтах месторождения сменяется более мышьяковой блеклой рудой, т.е. в данном случае наблюдается обратная зональность [14].

Среди медно-мышьяковых сульфидов теннантит является более высокотемпературным минералом (по сравнению с синнеритом или лаутитом), выделяющимся на сравнительно большом интервале температур, но уступающим по температуре образования еще более высокотемпературному энаргиту. Согласно П. Рамдору [15], блеклые руды

замещаются миаргиритом, пираргиритом, полибазитом, а также халькопиритом, галенитом. В свою очередь блеклые руды замещают пирит, пирротин, кобальтин и арсенопирит. Точка состава теннантита лежит в той части системы Cu-As-S, которая более богата медью и серой, чем мышьяком, что соответствует относительной распространенности этих элементов в природе.

Соединение  $Cu_3AsS_4$  в природе представлено тремя полиморфными разновидностями: энаргитом, люционитом и лазаревичитом.

**Э н а р г и т**, видимо, наиболее высокотемпературный минерал из всех медно-мышьяковых сульфидов, который очень легко (возможно, даже самопроизвольно, отдавая часть своей серы) замещается теннантитом, в котором отношение числа атомов меди к числу атомов мышьяка то же и в энаргите, но содержание серы составляет 13/16 энаргитового. Энаргит кристаллизуется в ромбической сингонии, образует ромбически-пирамидальные кристаллы с постоянными решетки  $a_0 = 6,47$ ;  $b_0 = 7,44$ ;  $c_0 = 6,19 \text{ \AA}$ , относится к пространственной группе  $C_{2v}^7 - Pnm$ ; уд. в. 4,39 и представляет собой наиболее устойчивую из всех трех полиморфных модификаций этого состава, поскольку энаргит наиболее распространенный и люционит переходит в энаргит.

Как отмечает П. Рамдор [15], будучи одним из наиболее ранних минералов, энаргит подвержен более поздним замещениям не только теннантитом, но также гипогенным халькозином и галенитом, реже — халькопиритом. В свою очередь энаргит замещает собой пирит. Ориентированные сростания образует со сфалеритом, теннантитом и люционитом. Наиболее характерные парагенетические ассоциации образует с борнитом, теннантитом и тетраэдритом, встречается также с пиритом, сфалеритом, галенитом, ковеллином и халькозином, а также с фаматинитом  $Cu_3SbS_4$ , подтверждая тем самым ограниченную изоморфную смешимость  $AsS_4^{3-}$  и  $SbS_4^{3-}$ .

В некоторых месторождениях (Бор в Югославии, Чукикамата в Чили, Битти-Булах в Азербайджане) энаргит встречается в значительных количествах, в месторождениях Бьютт (США) и в Тсумб (Юго-Западная Африка) энаргит — главная составная часть медных руд [4]. Из числа запрещенных ассоциаций для энаргита, видимо, служит ассоциация с бедной серой сульфидной группой минералов железа: пирротин, троилит и т.д., потому что, отдавая при этом часть своей серы, энаргит переходит в теннантит.

Замещение энаргита теннантитом может происходить только за счет уменьшения содержания серы в отличие от замещения энаргитом пирита, когда, кроме серы, изменяется весь элементарный состав минерала.

Вторая полиморфная разновидность — люционит — в отличие от энаргита относится к тетрагонально-скаленоэдрическому виду симметрии (псевдокубический) с параметрами  $a_0 = 5,27$ ;  $c_0 = 10,39 \text{ \AA}$ ;  $c : a = 1,975$ ; пространственная группа  $D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$ , т.е. он обладает структурой халькопирита; уд. в. 4,48. Встречается в среднетемпературных гидротермальных месторождениях в небольших количествах, в парагенезисе с энаргитом, с блеклыми рудами, халькопиритом, сфалеритом, галенитом [4]. Превращается в энаргит, замещается теннантитом, халькозином [15].

Г.И. Терзиевым [11, 16] энаргит, люцит и их сурьмяный аналог — фаматинит — детально изучены в рудах медно-мышьякового месторождения Челопеч в Болгарии, залегающего в гидротермально-измененных андезитах и дацитах мелового возраста. Энаргит и люцит наряду с пиритом, теннантитом, халькопиритом, борнитом, сфалеритом и галенитом отнесены автором к числу главных рудных минералов, а фаматинит, тетраэдрит, халькозин, теллуриды и др. — к второстепенным. В рудах месторождения Челопеч энаргит, люцит и фаматинит встречаются совместно, причем зерна люцита 0,01–0,03 до 0,05 мм во много раз мельче зерен энаргита, тогда как размер зерен фаматинита достигает 0,5–1,5 мм. Минералы хорошо различаются под микроскопом. При увеличении в люците содержания сурьмы возрастают и межплоскостные расстояния. На основании наблюдений Г.И. Терзиев [11, 16] пришел к выводу, что в рудах Челопеч люцит выделялся из растворов непосредственно перед энаргитом. Из наиболее пересыщенных растворов кристаллизовался мелкозернистый люцит. После понижения степени пересыщения раствора вместо люцита происходила кристаллизация значительно более крупных зерен энаргита. Г.И. Терзиевым показано, что замена тиаಂತимонатных анионов в решетке фаматинита на тиаарсенатные осуществима значительно легче, чем обратная замена в структуре люцита. Люцит и энаргит залегают на некоторой глубине от поверхности, ниже зоны халькопирит-теннантит-пиритовых руд [11].

Третья полиморфная разность — лазаревичит — кристаллизуется в гексатетраэдрическом виде кубической сингонии в структуре типа сфалерита с постоянной элементарной ячейки  $a_0 = 5,28$  и пространственной группой  $T_d^1 - P43m$ . Он изоструктурен с сульванитом  $Cu_3VS_4$ , который отличается несколько большим параметром  $a_0 = 5,38 \text{ \AA}$ ; уд. в. 4,39. Условия его перехода в энаргит и люцит не известны. Резкое преобладание в природе энаргита позволяет судить о том, что это — наиболее устойчивая модификация.

Лазаревичит встречен в медных рудах югославского месторождения Тилва Мика (в Боре) совместно с двумя другими полиморфными разностями этого же состава — с энаргитом и люцитом — в гидротермально-измененных интрузивных андезитах [17]. Наблюдается такая последовательность минералообразования: 1) пирит; 2) энаргит и немного люцита и лазаревичита; 3) халькопирит, борнит, пирит, золото; 4) дигенит; 5) ковеллин и немного энаргита, замещаемого частично лазаревичитом, и, кроме того, пирит и галенит. Лазаревичит образуется позже энаргита и люцита в виде очень мелких зерен, частично замещает собой энаргит. В изоморфном ряду сульванит–арсеносульванит–лазаревичит последний является мышьяковой составляющей этого ряда.

Для более контрастного выявления особенностей этой системы сравним ее с наиболее близкими в химическом отношении системами  $Ag-As-S$  и  $Cu-Sb-S$ . В первой из них (рис. 2) медь заменена серебром, более благородным металлом и в то же время более сильным "сульфооснованием", отличающимся от меди и тем, что в природе серебро всегда одновалентно, поэтому на линии треугольника серебро–серы имеем только один сульфид  $Ag_2S$  (аргентит, акантит). Система

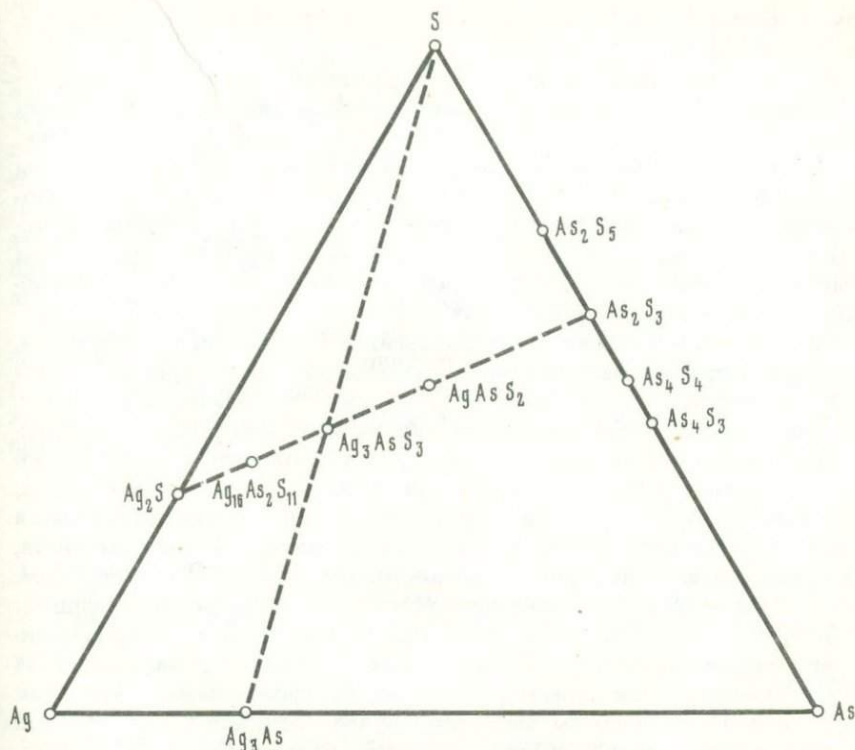


Рис. 2. Минеральные парагенезисы в системе Ag-As-S

Cu-Sb-S также беднее соединениями своего мышьякового аналога: вместо многих арсенидов медь образует только два антимониды: горсфордит  $\text{Cu}_6\text{Sb}$  — аналог альгодонита ( $\text{Cu}_6\text{As}$ ) и купростибит  $\text{Cu}_5\text{Sb}_2$  — аналог коутекита ( $\text{Cu}_5\text{As}_2$ ).

Сурьма с серой образует только одно природное соединение —  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  — минерал антимонит.  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , как и  $\text{As}_2\text{S}_5$ , в природе не встречается и представляет собой еще более неустойчивое соединение, чем  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Однако  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  с  $\text{Cu}_2\text{S}$  все-таки образует природное соединение — минерал фаматинит  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ , несмотря на то что кислотные свойства у сурьмы проявлены значительно слабее, чем у мышьяка, сульфосоли которого устойчивее сурьмяных [10]. Фаматинит — сурьмяный аналог люционита (не энаргита!) и встречается в природе реже энаргита. Фаматинит — более низкотемпературный минерал, чем энаргит. Фаматинит кристаллизуется в тетрагонально-скеленоэдрическом виде симметрии (структура халькопирита) с параметрами  $a_0 = 5,38$ ;  $c_0 = 10,76 \text{ \AA}$ ;  $c_0 : a_0 = 2,00$ , пространственная группа  $D_{2d}^{11} - I\bar{4}2m$ ; уд. в. 452 (вычисленный — 4,699). Фаматинит образует парагенетическую ассоциацию с энаргитом, борнитом, теннантитом, халькопиритом, пиритом [4]. Встречается в незначительных количествах в низкотемпературных киноварно-антимонитовых месторождениях. Замещается энарги-

том и наряду с этим образует с ним прорастания и ориентированные сростания [15, 18].

Кроме фаматинита, самым распространенным в природе медно-сурьмяным сульфидом служит уже упоминавшаяся медно-сурьмяная блеклая руда — тетраэдрит. Подобно своему мышьяковому аналогу, тетраэдрит располагается на прямой, соединяющей  $Sb_2S_3$  с дигенитом  $Cu_9S_5$  (не с халькозином  $Cu_2S$ ). Несмотря на широкие пределы изоморфной смесимости в группе блеклых руд, в природе теннантит (с небольшой примесью сурьмы) и тетраэдрит (с невысоким содержанием мышьяка) встречаются самостоятельно и часто более или менее обособленно в различных парагенетических типах.

Редкость халькостибита (вольфсбергита)  $CuSbS_2$  определяется тем, что медь в природе распространена значительно больше сурьмы. В связи с этим тетраэдрит, в котором меди в три раза больше, чем сурьмы, намного больше распространен, чем халькостибит, в котором это отношение равно единице. Поэтому с точки зрения соотношения концентраций халькостибит может образоваться или в очень обогащенных сурьмой, или в очень обедненных медью средах. Второе ограничение заключается в широкой распространенности в сульфидных месторождениях галенита, являющегося по отношению к халькостибиту запрещенным минералом, потому что между ними протекает реакция с образованием бурнонита:  $CuSbS_2 + PbS = CuPbSbS_3$ . Возможно, именно ею определяется значительно большее распространение в природе бурнонита, чем халькостибита [19]. Наконец, более сильные, чем  $Cu_2S$ , сульфос основания, такие, как  $Ag_2S$  или  $Tl_2S$ , способны вытеснить из халькостибита  $Cu_2S$ , который с почти вездесущими сульфидами железа образует  $CuFeS_2$  — халькопирит, а серебро с сернистой сурьмой может образовать пираргирит  $Ag_3SbS_3$ , часто встречающийся вместе с халькопиритом в карбонатных жилах Северо-Западной Чехословакии:  $2CuSbS_2 + 3Ag_2S = 2Ag_3SbS_3 + Cu_2S$ .

Судя по присутствию небольших количеств халькопирита в антимонитовых жилах, можно предположить, что равновесие  $2CuSbS_2 +$  сульфиды  $Fe = Sb_2S_3 + 2CuFeS_2$  сдвинуто вправо.

Если четыре медных сульфида (ковеллин, дигенит, анилит и халькозин) являются общими для мышьяковой и сурьмяной медно-сульфидных систем, то в остальных их частях мышьяковая система значительно богаче соединениями [13], чем ее сурьмяный аналог [5]. Такое большое различие объясняется большей металличностью сурьмы и отчетливо проявленными металлоидными свойствами мышьяка. Однако это правило нельзя распространять на медно-железно-сульфидную систему, в которой существуют восемь (!) тройных соединений, встречающихся в природе.

Поскольку главная масса сульфидной серы земной коры (почти 3/4 всего ее количества) [20] находится в соединении с железом, а самым распространенным медным минералом является халькопирит, то эта система [21, 22] служит тем фоном, на котором развиваются химические процессы образования минералов системы  $Cu-As-S$  и ее ближайших аналогов.

Заслуживает внимания тот факт, что борнит-халькопиритовые парагенезисы сочетаются с теннантитово-энергитовыми, объясняя тем самым

наибольшую распространенность этих минералов. Но если с ними может встречаться арсениопирит, то его медный аналог — лаутит — требует более мышьяковой среды, подобно тому как для образования халькостибита нужно больше сурьмы, чем те концентрации, при которых образуется тетраэдрит. Обращает внимание тот немаловажный факт, что FeS не образует химических соединений с  $As_2S_3$ , подобно тому как не образует соединений со  $SnS_2$ , тогда как с  $Sb_2S_3$  образует бертьерит  $FeSb_2S_4$ . Для понимания многих парагенетических взаимоотношений нельзя забывать и о геохимической роли серы, которая при разных ее концентрациях может проявляться как в упругости паров серы, так и в концентрациях сульфидных анионов в рудообразующих растворах.

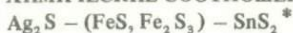
Практическое значение этой работы заключается в том, что она касается парагенетических отношений минералов руд меди и мышьяка, значение которых трудно переоценить. Химическая интерпретация минералообразующих процессов должна способствовать более глубокому пониманию природных явлений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Marumo F., Novacki W.* The crystal structure of lautite and sinnerite, a new mineral from the Lengenbach Quarry. — Schweiz. miner. and petrogr. Mitt., 1964, 44, p. 439.
2. *Maske S., Skinner B.J.* Studies of the sulfosalts of copper: 1. Phases and phase relations in the system Cu-As-S. — Econ. Geol., 1971, 66, № 6.
3. *Бронштедт-Куплетская Э.М.* Новые минералы. Сообщ. XII. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1962, 91, № 2.
4. Минералы. Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.
5. *Михеев В.И.* Об  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -домейките. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1949, 48, № 1.
6. *Strunz H.* Mineralogische Tabellen. Leipzig: Akadem. Verlagsges., 1970, V Aufl., 621 S.
7. *Бессмертная М.С., Козеренко С.В., Колпакова Н.Н.* Зелигманит и синнерит из Эльбрусского полиметаллического месторождения. — В кн.: Исследования в области рудной минералогии. М.: Наука, 1973.
8. *Лазаренко Е.К.* О блеклых рудах. — Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1956, № 10.
9. *Сахарова М.С.* О зависимости химического состава блеклых руд от условий рудообразования. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966.
10. *Бабко А.К., Лисецкая Г.С.* О равновесии реакций образования тиосолей олова, мышьяка и сурьмы в растворе. — Ж. неорг. химии, 1956, 1, № 5.
11. *Терзиев Г.И.* О гипогенной зональности рудного месторождения Челопеч (Болгария). — Геол. рудн. месторожд., 1966, № 3.
12. *Чесноков Б.В.* Эндогенная зональность Березовского поля на Среднем Урале. — Докл. АН СССР, 1973, 210, № 4.
13. *Чесноков Б.В., Попова В.И.* Вариации химического состава блеклых руд Березовского золоторудного месторождения на Урале. — В кн.: Минералогия и петрография Урала. Свердловск: Изд-во Свердл. горн. ин-та, 1972.
14. *Kral R.* Quecksilberhaltige Fahlerze aus Rundjany, Ostslowakei. — Geologie, 1959, № 4.
15. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
16. *Терзиев Г.И.* О людонит-фаматинитовой серии минералов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, 95, № 3.
17. *Slcar C.B., Drovenik M.* Lazarevicite, a new cubic copperarsenic sulfide from Bor, Yugoslavia. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1960, 71, № 12.
18. *Harcourt G.* The distinction between enargite and famatinitite (luzonite). — Amer. Miner., 1937, 22, № 5.

19. Щербина В.В. Принципы сочетаний катионов и анионов при образовании сульфосолей. — Геохимия, 1967, № 11.
20. Щербина В.В. К геохимии сульфидной серы: взаимосвязь сульфидов и окислов. — Геохимия, 1969, № 5.
21. Merwin H.E., Lombard R.H. The system Cu—Fe—S. — Econ. Geol., 1937, 32, № 2.
22. Barton P.B. Solid solutions in the system Cu—Fe—S. Pt I: The Cu—S and Cu—Fe—S joins. — Econ. Geol., 1973, 68, № 4

#### ХИМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ МИНЕРАЛОВ СИСТЕМЫ



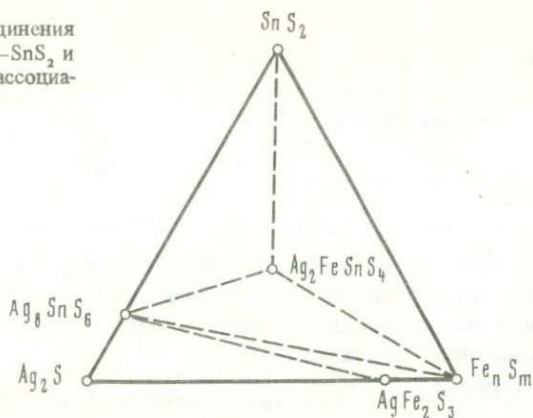
С геохимической точки зрения система  $\text{Ag}_2\text{S} - (\text{FeS}, \text{Fe}_2\text{S}_3) - \text{SnS}_2$  интересна не только в отношении геохимии серебра и "тиофильной" геохимии олова, но и процессов образования сульфосолей двойных сульфидов типа  $\text{AgFe}_2\text{S}_3$ . В самом процессе образования сульфосолей происходит сложная борьба в сочетании "сульфооснований" и "сульфоокислот", когда более сильные основания соединяются с более сильными кислотами, а слабые — со слабыми. В образовании сульфосолей большую роль играет устойчивость тех или иных соединений, зависящая от поляризационных свойств катионов и сульфоанионов и растворимости образуемых ими соединений или, говоря на языке современной физико-химии, от соотношений их произведений активностей, последнее также зависит от состава и концентрации других компонентов. Какую роль играют анионы  $\text{SnS}_4^{4-}$  и  $\text{SnS}_3^{3-}$  в ряду анионов  $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{AsS}_3^{3-}$ ,  $\text{BiS}_3^{3-}$  и т.д. по отношению к связываемым ими халькофильным катионам? Существуют ли в растворах анионы  $\text{SnS}_4^{4-}$  и даже  $\text{SnS}_6^{6-}$ , хорошо нам известные в кристаллах хемусита, канфильдита?

Система  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Fe}_n\text{S}_m - \text{SnS}_2$  сравнительно бедна соединениями — минералами (рис. 1). Эти компоненты образуют только три минерала (считая за один группу штернбергита), имеется всего лишь одно тройное соединение — окартит  $\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$  (вместо пяти тройных соединений системы из сульфидов Cu, Fe, Sn [1], одно двойное соединение — канфильдит  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в системе  $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ , в аналогичной медной системе известно тоже одно, но менее богатое медью соединение — хемусит  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ . Вместо многочисленных медно-железистых сульфидов имеется практически одно, соответствующее кубаниту  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  и пикополиту  $\text{TiFe}_2\text{S}_3$  соединение  $\text{AgFe}_2\text{S}_3$  (штернбергит и аргентопирит) с примыкающим к нему фризеитом  $\text{Ag}_2\text{Fe}_5\text{S}_8$ . Он, может быть, представляет собой твердый раствор  $2\text{AgFe}_2\text{S}_3 + \text{FeS}_2$  и несколько сомнительный аргиропирит  $\text{Ag}_3\text{Fe}_7\text{S}_{11}$ , который тоже может рассматриваться как твердый раствор  $3\text{AgFe}_2\text{S}_3 + \text{FeS}_2$ . Различие в химических свойствах  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ , интенсивнее проявленные основные свойства у  $\text{Ag}_2\text{S}$ , чем у  $\text{Cu}_2\text{S}$ , сказываются и на природе их соединений с сернистым железом. Единственное отчетливое соединение серебра —  $\text{AgFe}_2\text{S}_3$  — не отвечает составу наиболее распространенного медного сульфида — халькопирита.

Любопытно, что у сульфидов железа с сульфидами олова природных соединений (минералов) неизвестно в отсутствие низковалентных суль-

\* Геохимия, 1972, № 12, с. 1542–1548.

Рис. 1. Природные соединения в системе  $Ag_2-Fe_nS_m-SnS_2$  и их парагенетические ассоциации

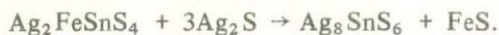


фидов —  $Cu_2S$  или  $Ag_2S$ , которые, таким образом, служат необходимыми компонентами для образования этих минералов.  $Cu_2S$  и  $Ag_2S$  как бы "склеивают"  $FeS$  с  $SnS_2$ . Не исключена возможность, что при благоприятном соотношении компонентов может быть обнаружен таллиевый минерал состава  $Tl_2FeSnS_4$ , поскольку рагинит  $TlFeS_2$ , соответствующий составу халькопирита, уже известен, а состав станнина можно рассматривать как  $2CuFeS_2$  с заменой  $Fe$  на  $Sn$ . Несколько неожиданно отсутствие соединений  $FeS$  с  $SnS_2$ , поскольку мы знаем бертиерит  $FeSb_2S_4$ , индит  $FeIn_2S_4$ , а в системе, построенной сульфидами  $Cu$ ,  $Fe$ ,  $Sn$ , прямая дальтонинов (моусонита  $Cu_7Fe_2SnS_{10}$ , станноидита  $Cu_5Fe_2SnS_8$  и гексастаннина  $Cu_3Fe_2SnS_6$ ) пересекает границу треугольника (прямую  $SnS_2$  — сульфиды железа) в точке, отвечающей составу еще не открытого соединения  $Fe_2SnS_4$  ( $2FeS \cdot SnS_2$ ). Это, видимо, сульфидная шпинель, соответствующая составу ульвошпинели  $Fe_2TiO_4$ . Излагаемые здесь предположения о существовании еще не открытых минералов состава  $Tl_2FeSnS_4$  и  $Fe_2SnS_4$ , должны мобилизовать внимание минералогов-минераграфов.

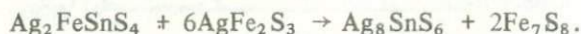
В системе  $Ag_2S-(FeS, Fe_2S_3)-SnS_2$ , естественно, в первую очередь представляет собой интерес наиболее сложное (и одно тройное) соединение этой системы, сравнительно недавно открытый минерал — окартит, часто обозначаемый, как серебрянный станнин. Однако тесная ассоциация (обычно прорастания) окартита с преобладающим станнином заставляет думать, что они только изоструктурны (у окартита  $a_0 = 5,74 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 10,96 \text{ \AA}$ ; у станнина соответственно  $a_0 = 5,47 \text{ \AA}$  и  $c_0 = 10,74 \text{ \AA}$ ), но  $Cu^+$  и  $Ag^+$  в них почти не изоморфны (в окартите из Такамы в Боливии при 25–28%  $Ag$  содержание меди равно 1,8%) [2].

Окартит относится к "тетраэдрическим" сульфидам, и, может быть, именно поэтому он встречен в массе вюртцита в месторождении Такама в Боливии. Присутствие его в вюртците свидетельствует об относительно низкой температуре его образования и не из сильнощелочных растворов. Из других сульфидно-оловянных месторождений Боливии он встречен в Колкечаке и в месторождении Чокайя. В месторождении Фурниаль (Канталь), в Центральной Франции, к югу от Клермон-Феррана [3],

окартит ассоциирует со станнином и канфильдитом —  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Присутствие пирита и пирротина в рассматриваемой системе ( $\text{Ag}_2\text{S}$ —сульфиды железа— $\text{SnS}_2$ ) делают "запрещенными" ассоциации окартита с аргентитом и штернбергитом, потому что с аргентитом должна протекать реакция с образованием канфильдита и троилита (пирротина), реально наблюдаемая в месторождении:



В случае штернбергита реакция протекает по несколько иному уравнению, но с теми же продуктами реакции (канфильдит и пирротин), и тогда образуются две частицы пирротина  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  (с нехваткой, по уравнению, одного атома железа):



Парагенезис канфильдита с пирротином подтверждает правильность написания этой реакции. Экспериментальное воспроизведение этих реакций дает возможность убедиться в направлении реакции и установить границы условий, при которых она осуществляется, в частности большой интерес представляет собой разрушение канфильдит-пирротиновой ассоциации в условиях значительного привноса  $\text{SnS}_2$ :



Эта реакция указывает на то, что парагенетическая ассоциация канфильдита с пирротином осуществляется при недостатке  $\text{SnS}_2$ , а при его избытке должен образовываться окартит.

Следующим наиболее интересным минералом системы является канфильдит  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , настолько близкий аргиродиту  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ , что их описывают обычно совместно [4]. Кристаллизуясь в ромбической системе, он обладает октаэдрическим обликом с двойниками по шпинелевому закону (III) с исстрихованными гранями (110), кристаллы его часто зональны; все эти морфологические особенности позволяют лучше расшифровать условия его генезиса.

Канфильдит образуется в низкотемпературные стадии гидротермального процесса из слабощелочных растворов (выделяется в парагенезисе с карбонатами), часто позже марказита, являющегося продуктом разложения пирротина.

Б.В. Бродин [5] для Чат-Карагайского месторождения в Таласском Алатау отмечает, что канфильдит образовался в карбонатную стадию, которая следовала за арсенопирит-касситеритовой и пирротин-сфалерит-халькопирит-станниновой, но до галенитовой с серебряными сульфантимонитами и до карбонатной безрудной стадии. Канфильдит ассоциирует с сидеритом и в рассматриваемой тройной системе может ассоциировать с окартитом и пирротином либо с пирротином и штернбергитом.

Б.В. Бродин отмечает, что канфильдит замещает собой франкеит  $\text{Pb}_5[(\text{SbS})_2(\text{ScS}_4)_3]$ , т.е. серебро разрушает сурьмяно-оловянную сульфосоль Pb и в свою очередь замещается пираргиритом  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ; таким образом, "кислота", соответствующая аниону  $[\text{SnS}_3]^{3-}$ , сильнее, чем отвечающая  $[\text{SnS}_6]^{8-}$ , по крайней мере по отношению к серебру, которое

с  $[\text{SbS}_3]^{3-}$  образует относительно часто встречающийся и достаточно устойчивый пираргирит. Такая же ассоциация канфильдита с франкеитом, по данным Н.Н. Трофимова, О.Н. Поляковой и Е.П. Малиновского [6], наблюдается в Смирновском месторождении в Восточном Забайкалье, где канфильдит заключен в франкеите, при этом в отличие от Чат-Карагай замещения франкеита канфильдитом авторы не отмечают. Кроме Чат-Карагайского месторождения в Киргизии, канфильдит известен в Карском свинцово-цинковом месторождении в Магаданской области на Северо-Востоке СССР [4] и Белухинском вольфрамитовом месторождении в Забайкалье, где Д.О. Онтоевым [7] установлена теллуросодержащая разновидность канфильдита состава  $\text{Ag}_8\text{SnS}_4\text{Te}_2$ , относящаяся к канфильдиту примерно так же, как чикловаит  $\text{Bi}_2\text{S}_2\text{Te}$  относится к бисмутиниту  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Теллуристый канфильдит включен в выделения самородного висмута. Эта ассоциация позволяет говорить о том, что в случае канфильдита мы имеем комплексное соединение  $\text{Ag}_8[\text{Sn}(\text{S}, \text{Te})_6]$ , от аниона которого металлический висмут не в состоянии отнять серу или тем более теллур. С последним висмут охотно образует соединения, потому что в случае простых сульфидов реакция должна протекать в направлении



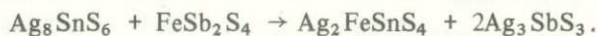
Несколько беднее теллуром (состава  $\text{Ag}_2\text{SnS}_5\text{Te}$ ) обнаружен канфильдит в свинцово-цинково-серебряных рудах в 19 км к северо-востоку от Ревельстока в Британской Колумбии в Канаде [8], где он находится в массе сфалерит-пирит-галенитовых руд вместе с заметными количествами станина, с серебристой блеклой рудой, пирротинном, небольшим количеством касситерита, халькопирита и других минералов. Теллуристый канфильдит встречается в галените и на границе зерен галенита и пирита. В месторождении встречен сульфостаннат меди и серебра приблизительного состава  $\text{Ag}_5\text{Cu}_3\text{SnS}_6$ . В списке минералов такое соединение еще не известно, но возможно, что эта медистая разность канфильдита, в которой  $3\text{Ag}^+$  замещен на  $3\text{Cu}^+$ , учитывая, что в данном месторождении присутствует халькопирит, который в ряде других месторождений канфильдита не упоминается.

В системе  $(\text{Cu}_2\text{S}, \text{CuS})-\text{SnS}_2$  [1], кроме хемусита  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , соединения состава  $\text{Cu}_8\text{SnS}_6$  неизвестны, поэтому в канфильдите замещение серебра медью может происходить только до определенного предела. Из других находжений канфильдита в Канаде, в Британской Колумбии упоминаются Долли Варден Майн и Элис Арм. В СССР канфильдит обнаружил Д.А. Касрадзе также в сульфидных рудах Арджеван-Гуджаретского рудного узла Грузинской ССР [9]. Канфильдит в полиметаллических рудах, залегающих в пропилитизированных туфогенных породах среднего эоцена, тесно ассоциирует с тетраэдритом  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , фаматинитом  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  и пиритом III генерации, следуя после пирита I и II генераций, сфалерита, халькопирита и золота и предшествуя выделению галенита, броньярдита  $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot 4\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$ , борнита и других низкотемпературных сульфидов. Парагенезис канфильдита указывает, что если серебро связано с оловом, то сернистая медь находится в соединении

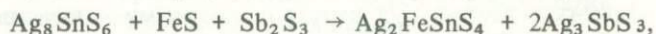
с сернистой сурьмой, а присутствие фаматинита, содержащего пятиявентную сурьму, указывает, что окартит в этой ассоциации является "запрещенным" минералом, потому что входящее в его состав односернистое железо, реагируя с фаматинитом, перейдет в пирит, а фаматинит — в тетраэдрит.

Широко проявленный изоморфизм между канфильдитом и аргиродитом  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  обуславливает частое присутствие в канфильдите германия. А так как канфильдит обычно встречается в невысоких концентрациях, то при низких содержаниях в рудах германия в канфильдите последний может содержаться в заметных количествах, как это наблюдается в ряде месторождений Боливии (Колкечака, Чокайя в Гваделупе, Анимас близ Аточи и др.), в руднике Гиммельсфюрст в Рудных Горах (ГДР) [10] и в месторождениях Тасмании, описанных Стиллиуэллом и Эдвардсом. Избыток  $\text{Ag}_2\text{S}$  или  $\text{SnS}_2$  не приводит к разрушению канфильдита, потому что канфильдит является единственным соединением в этой двойной системе.

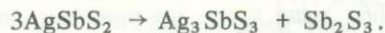
Из "запрещенных" минералов для ассоциации с канфильдитом является, видимо, бертиерит  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ , потому что в результате реакции последнего с канфильдитом образуется реально наблюдаемый парагенезис окартита с пираргиритом:



Подобно  $\text{SnS}_2$ , может в присутствии пирротина воздействовать на канфильдит и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (по схеме последней реакции):



причем, если нет свободных сульфидных соединений сурьмы в растворе, они могут быть получены путем диссоциации миаргирита



Однако в месторождении Фурниаль во Франции [3], образовавшемся в результате процессов наложения (телескопирования) на небольших глубинах и при быстром охлаждении, где одновременно существуют окартит, канфильдит, пирротин, миаргирит и пираргирит, видимо, реакции не успели пройти до конца, обусловив "запрещенные" минеральные ассоциации.

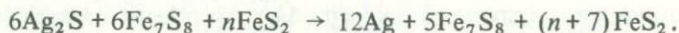
С этих позиций месторождение Фурниаль, где присутствуют окартит, канфильдит, пирротин и сульфосурьмянистые соединения серебра, но не упоминаются аргентит, штернбергит, хемусит и свободные сульфиды олова (берндтит  $\text{SnS}_2$  и др.), заслуживает пристального внимания, как многое объясняющее в не изученной еще системе из сульфидов серебра, железа и олова. Месторождение Фурниаль относительно бедно медью. Это проявляется в отсутствие халькопирита (не говоря уже о борните и других сульфидах меди) и в образовании фрейслебенита  $\text{AgPbSbS}_3$  вместо более распространенного в природе бурнонита  $\text{CuPbSbS}_3$ , в образовании аргиродита  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  вместо германита  $\text{Cu}_3(\text{Ge}, \text{Fe})\text{S}_4$ , канфильдита  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  вместо хемусита  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$  и Ag-блеклой руды фрейбергита вместо тетраэдрита. Однако в качестве немногочисленных медных мине-

ралов присутствует станнин  $Cu_2FeSnS_4$ , свидетельствуя о том, что в этой форме соединения медь себя проявляет охотнее, чем в форме других соединений, а парагенезис станнина с окартитом  $Ag_2FeSnS_4$  указывает на то, что в этой форме соединения серебро и медь не изоморфны или почти не изоморфны.

Присутствие в Фурниале канфильдита  $Ag_8SnS_6$ , почти не содержащего германия, наряду с встречающимся там аргиродитом  $Ag_8GeS_6$  заставляет думать, что олово и германий привносились в рудное тело разными порциями гидротермальных растворов.

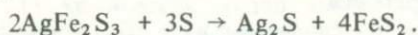
В двойной системе сульфид серебра—сульфиды железа единственным достоверным соединением является штернбергит  $AgFe_2S_3$  и, видимо, его более низкотемпературная разность (того же состава) — аргентопирит. Аргентопирит и фризейт, как это явствует из представленной Л.А. Тэйлором [11] диаграммы (рис. 2), непосредственно примыкает к штернбергиту и, видимо, представляет собой твердые растворы  $FeS_2$  в  $AgFe_2S_3$ . Так, аргиропирит  $Ag_3Fe_7S_{11} = 3AgFe_2S_3 + FeS_2$ , фризейт  $Ag_2Fe_5S_8 = 2AgFe_2S_3 + FeS_2$ .

Как показал Дж. К. Чаманске [12], выше  $248^\circ C$  парагенезис из аргентита, пирротина и пирита превращается в парагенезис из самородного серебра, пирротина и пирита. Количество последнего должно несколько увеличиваться за счет серы аргентита, как это следует из предлагаемой нами реакции



Штернбергит  $AgFe_2S_3$  образуется при сравнительно низкой температуре в виде блестящих тонких и гибких пластинок ромбической сингонии бурого цвета с фиолетовой или синей побежалостью. В Пржибраме (Чехословакия) он образовался из низкотемпературных слабощелочных гидротермальных растворов на кристаллах прустита  $Ag_3SbS_3$  со стефанитом  $Ag_5SbS_4$ , аргентитом  $Ag_2S$ , кобальтином  $CoAsS$ , пиритом и кальцитом. Он известен также в Брад (Румыния), в Арекипа (Перу) и в ГДР [4]. При  $175^\circ C$ , как показали исследования Л.А. Тэйлора [11], штернбергит устойчивее аргентопирита.

Аргентопирит образуется, видимо, при еще более низкой температуре в Яхимове (Чехословакия) и в Андреасберге (ФРГ), где он сопровождается самородным мышьяком, пруститом, хлоантитом  $(Ni, Co)As_{3-x}$ , сидеритом, пиритом и гипсом [4, 10]. В отличие от штернбергита аргентопирит образует призматические кристаллы ромбической сингонии с исштрихованными гранями: часто встречаются двойники по (010). Характерным для этих минералов является высокое содержание серебра в окружающей среде (присутствие других серебряных минералов, в частности прустита). Если бы  $T$  при относительно низкой упругости паров серы была выше, то, очевидно, имела бы место реакция



Самородный мышьяк превратился бы в реальгар, а сидерит — в сульфиды железа. Штернбергит и аргентопирит, как это следует из трехком-

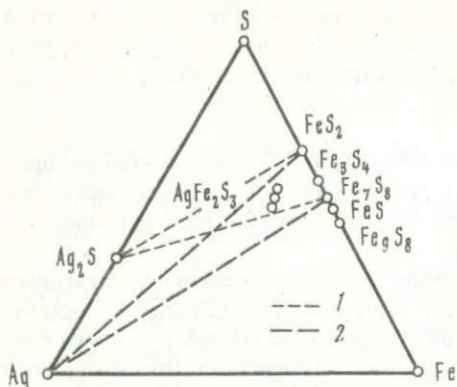
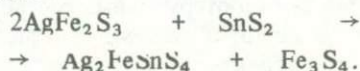


Рис. 2. Природные соединения в системе серебро-железо-сера и их парагенезисы выше и ниже 248°C  
1 - ниже 248°C; 2 - выше 248°C

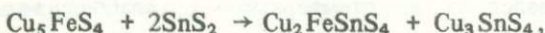
понентной диаграммы, неустойчивы в присутствии сульфида олова:



В результате этого образуется окартит и мельниквит (грэйгит), который в свою очередь может распасться на пирротин и

пирит. В равной степени штернбергит может разлагаться сульфосурьмяными анионами, не связанными с серебром, в виде пираргирита или stefanita. В Северо-Восточной Якутии, по данным Л.Н. Индолева [13], штернбергит также образуется при относительно низких температурах в ассоциации с пираргиритом, пруститом, самородным мышьяком и другими сульфосолями серебра. Во всех этих случаях характерно отсутствие или очень низкое содержание меди, связанной в блеклых рудах с сульфидами сурьмы и мышьяка, в ином случае образовался бы халькопирит с выделением аргентита или с захватом серебра изоморфно его замещающей медью (например, образование фрейбергита вместо тетраэдрита).

Одной из характерных реакций "связывания" сульфида олова является реакция борнита с образованием станнина и хемусита



препятствующая образованию сульфостаннатов олова и серебра. Следует отметить, что составу высокотемпературного кубанита (чальмерзита)  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  соответствует значительно более низкотемпературный штернбергит  $\text{AgFe}_2\text{S}_3$ , но неизвестно серебряное соединение, которое соответствовало бы составу халькопирита, тогда как известен отвечающий его составу таллиевый минерал - рагинит  $\text{TlFeS}_2$ . Реакция штернбергита с окартитом приводит к образованию наблюдаемой в природе минеральной ассоциации канфильдит + пирротин.

## Выводы

1. Парагенез окартит-канфильдит-пирротин, как это следует из трехкомпонентной диаграммы, делает "запрещенными" в этой ассоциации такие минералы, как аргентит и штернбергит.

2. Парагенезис канфильдит-пирротин свидетельствует об относительном недостатке  $\text{SnS}_2$ , в ином случае образовался бы окартит.

3. Замещение сульфостаннатов серебра пираргиритом свидетельствует о большей устойчивости последнего.

4. Для образования штернбергита, как это следует из его генезиса и парагенезиса, нужны относительно низкотемпературные гидротермальные слабощелочные растворы, обогащенные серебром, обедненные медью и не содержащие избытка по отношению к Ag сульфосурьмяных ионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина В.В. Химия природных соединений олова. — Геохимия, 1972, № 4.
2. Caze R., Laurent Y., Picot P., Pierrot R. La hcartite  $Ag_2FeSnS_4$ , une nouvelle espece minerale. — Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1968, 91, N 4.
3. Perichaud J., Picot P., Pierrot R. Sur l'existence d'une mineralisation stanno-argentifère exceptionnelle dans la region de Massiac (Cantal). — Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1966, 89, N 4.
4. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.
5. Бродин Б.В. Минералы олова и их парагенезис в рудах месторождений Курганского узла Таласского Алатау. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1959, 88, № 2.
6. Трофимов Н.Н., Полякова О.Н., Малиновский Е.П. Свинцово-цинковые месторождения Смирновского рудного поля. — В кн.: Вопросы геологии и генезиса некоторых свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
7. Онтоев Д.О., Тронева Н.В., Цепин А.И., Вяльсов Л.Н. Первая находка теллуристого канфильдита. — Докл. АН СССР, 1971, 201, № 3.
8. Harris D.C., Owens D.R. A tellurium bearing canfieldite from Revelstoke, B.C. — Can. Miner., 1971, 10, part. 5.
9. Касрадзе Д.А. К минералогии сульфидных руд Арджеван-Гуджаретского рудного узла. — Сообщ. АН ГрузССР, 1968, 49, № 2.
10. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
11. Taylor L.A. The system  $Ag-Fe-S$ ; phase equilibria and mineral assemblages. — Miner. deposits, 1970, 5, N 1.
12. Czamanski G.K. The stability of argentopyrite and sternbergite. — Econ. Geol., 1969, 64, N 4.
13. Индолев Л.Н. Серебро в сульфидных месторождениях Северо-Востока Якутии. — Геол. и геофиз., 1966, № 7.

#### СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ КАК ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ\*

Очень многие сульфидные минералы могут быть использованы в качестве индикаторов, служащих критерием для оценки как внешних параметров (температуры и давления), так и внутренних, определяемых составом среды минералообразования при данных температуре и давлении: рН и Eh гидротермальных растворов, существующими в них сульфидно-окисными равновесиями и вытекающей отсюда и из Eh величиной рS, характеризующей уровень сульфидизации возникающих парагенетических ассоциаций. В качестве геохимических индикаторов могут быть использованы многие признаки и свойства минералов, на которые, к сожалению, многие геологи не обращают должного внимания с геохимических позиций. Сюда должны быть отнесены:

1) химический состав самого минерала, отражающий состав среды, из которой он выделился;

\* Геохимия, 1976, № 10, с. 1451–1461

2) его морфологические особенности: облик кристаллов, зависящий от температуры образования, величины давления (глубины образования), рН среды, концентрации сульфидных и гидросульфидных анионов, степени пересыщения раствора; наличие штриховки на гранях, характеризующей определенные условия роста кристаллов (комбинационная штриховка и вицинальная);

3) полиморфные превращения, для которых известны точки перехода, характеризующиеся определенной температурой, зависящей от давления, и политипия;

4) характерные изоморфные примеси и, в частности, микропримеси, отличающие данный минерал от такого же минерала, взятого из других месторождений;

5) признаки, наблюдаемые под микроскопом в шлифах, такие, как эмульсионная вкрапленность, структуры распада твердых растворов, закономерные сростания или замещение одного минерала другим.

Использование по возможности всех этих признаков минералов позволяет выяснить и уточнить условия их генезиса и часто высказывающиеся интуитивные соображения заменить физико-химически обоснованными.

#### Химический состав минерала

Изучение парагенетических взаимоотношений минералов (и особенно их запрещенных ассоциаций) и не полностью протекающих реакций позволяет указать большое число минералов, которые своим химическим составом характеризуют состав среды и отрицают возможность нахождения ряда других минералов, с которыми они вступают в химическую реакцию. Рассмотрим отдельные примеры.

**Г а л е н и т**  $PbS$ . В его присутствии неустойчивы высоковалентные сульфиды  $As_2S_3$  (аурипигмент),  $Sb_2S_3$  (антимонит),  $Bi_2S_3$  (бисмутинит), потому что  $PbS$  образует с ними многочисленные сульфосоли:  $PbS + Sb_2S_3 \rightarrow PbSb_2S_4$  — цинкенил или  $PbS + As_2S_3 \rightarrow PbAs_2S_4$  — склероклаз. В присутствии галенита неустойчивы такие теллуриды, как теллуриды меди, никеля, потому что, отнимая от них теллур, галенит передает этим металлам свою серу, превращаясь при этом в алтаит  $PbTe$  и высит:  $Cu_2Te + PbS \rightarrow PbTe + Cu_2S$ . С ферроселитом  $FeSe_2$  имеет место реакция  $FeSe_2 + 2PbS \rightarrow 2PbSe + FeS_2$ .

В присутствии преобладающего галенита не получают своего минералогического выражения такие минералы, как висмутинит  $Bi_2O_3$  и аргентит  $Ag_2S$ , потому что они в значительной степени способны образовывать в галените твердые растворы как отдельно ( $Ag_2S$  или  $Bi_2S_3$ ), так и одновременно в силу изоморфизма с высокотемпературной модификацией  $AgBiS_2$  (шапбахит).

**Х а л ь к о з и н**  $Cu_2S$  встречается в кварцевых жилах низкотемпературного генезиса, причем редкость эндогенного халькозина обусловлена тем, что в присутствии сульфидов железа он превращается в халькопирит, а в присутствии относительно малых количеств сульфидов железа — в эндогенный борнит  $Cu_5FeS_4$ . С высоковалентными сульфидами

$As_2S_3$ ,  $As_2S_5$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Bi_2S_3$ ,  $GeS_2$  халькозин образует соответствующие сульфосоли: теннантит, энаргит, халькостибит (или тетраэдрит), эмплектит  $CuBiS_2$  или виттихенит  $Cu_3BiS_3$ , германит. В присутствии аргенгита халькозин также неустойчив, образуя ряд соединений: штрмейерит  $AgCuS$ , алпаит  $Ag_3CuS_2$  и др. В то же время халькозин достаточно част в зоне цементаций сульфидных месторождений, но там его условия образования резко отличны от тех, какие существуют в гидротермальном минералообразовании.

**М и л л е р и т**  $NiS$  образуется без избытка серы, в противном случае образуется  $NiS_2$  (ваэсит). В присутствии сульфидов железа и довольно большом интервале температур и давлений образуется пентландит  $(Ni, Fe)_9S_8$  либо  $Ni$ -содержащие пирротины или пириты (бравойт  $(Fe, Ni)S_2$ ). Миллерит очень сильно реагирует на мышьяк, либо отдавая свою серу и превращаясь в никелин  $NiAs$ , либо непосредственно присоединяя к себе мышьяк с образованием герсдорфита  $NiAsS$  в условиях более высокой сульфидизации, или же в условиях большого избытка мышьяка образует хлоантит  $NiAs_2$ . С антимонидным анионом миллерит реагирует, присоединяя его к себе, с образованием ульманита  $NiSbS$ , а в условиях более низкой сульфидизации образуется брейтгауптит  $NiSb$ . Таким образом, присутствие миллерита сразу характеризует отсутствие большого количества элементов и их соединений, с которыми этот минерал способен реагировать, а с другой стороны, свидетельствует о достаточной концентрации сульфидной серы, без которой никель перешел бы в виде изоморфной примеси в силикатные соединения магния.

**Б и с м у т и н и т**  $Bi_2S_3$  часто встречается в олово-вольфрамовых месторождениях, где он хорошо обособляется даже при низких концентрациях висмута, и присутствие пирита, пирротина или арсенопирита не препятствует его образованию. В присутствии больших количеств сульфида свинца сульфид висмута в нем изоморфно растворяется, образуя так называемые аномальные смешанные кристаллы; при более высоком  $Bi/Pb$ -отношении образуются висмутовые сульфосоли свинца типа галенобисмутита  $PbBi_2S_4$  или с иным соотношением  $PbS:Bi_2S_3$ , а в присутствии  $Cu_2S$  образуются сульфиды ряда айкинита  $CuPbBiS_3$  — гладита  $CuPbBi_5S_9$ , и только в парагенезисе с наиболее богатыми висмутитом сульфосолями может равновесно сосуществовать бисмутинит. Неравновесные ассоциации бисмутинита возможны при проникновении в "холодные" галенитовые месторождения малых порций растворов, содержащих сернистый висмут и обладающих предельно низкой температурой, при которой  $Bi_2S_3$  из них выделяется. С халькозином  $Bi_2S_3$  образует эмплектит  $CuBiS_2$  или виттихенит  $Cu_3BiS_3$ , а с аргенгитом — матильдит  $AgBiS_2$ . В присутствии  $Bi_2S_3$  неустойчивы теллуриды  $Cu$  (вейсит, риккардит и др.),  $Pb$  (алтаит),  $Ni$  (мелонит), потому что при этом висмут отнимает от них теллур, образуя тетрадимит  $Bi_2Te_2S$  и переводя их в сульфиды:  $2PbTe + Bi_2S_3 \rightarrow 2PbS + Bi_2Te_2S$ .

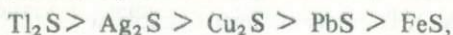
Подобно тому как в петрологии термин "кислые" породы пришлось заменить понятием "кремнекислотность", потому что ряд щелочных пород может характеризоваться высокой кремнекислотностью, так и в сульфидных минеральных системах, используя термин В.И. Вернад-

ского [1], можно говорить о "сульфооснованиях"  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{FeS}$  и т.д. и о "сульфокислотах"  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Количественные соотношения между ними определяют собой большую или меньшую "основность" (или "кислотность") образующих сульфосолей и ту борьбу, которая протекает между ними в группе сульфосоединений за захват сульфокислоты или реже в группе сульфокислот за захват сульфосоединения. Наконец, и между сульфосолями в реакционно-благоприятной среде могут протекать обменные химические реакции типа

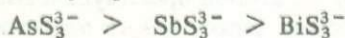


в которых идет образование либо более труднорастворимых соединений, как в данном случае, либо в более общем виде, как и для силикатных минералов, действует классический принцип химии: сильные основания сочетаются с сильными кислотами, а слабые основания — со слабыми кислотами.

Для сульфосоединений "сила основания" убывает в ряду [2]



а для сульфокислот —



Возможность образования двухъядерных гетерополикислот типа  $[(\text{SbS})_2(\text{SnS}_4)_3]^{10-}$ , которые, видимо, существуют в минералах типа франкеита — килиндрита, значительно осложняет расположение сульфокислот в ряд, подобный сульфосоединениям. Подобно тому как в силикатных системах корунд и рутил не могут сочетаться с волластонитом, потому что при этом соответственно образуются анортит и сфен, так и в сульфидных системах роль глинозема силикатных систем играет  $\text{PbS}$ , когда, взаимодействуя с миаргиритом  $\text{AgSbS}_2$ , он образует минерал фрейслебенит:  $\text{AgPbSbS}_3$  ( $\text{AgSbS}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{AgPbSbS}_3$ ), или с купроститом  $\text{CuSbS}_2$  галенит образует бурнонит  $\text{CuPbSbS}_3$ . Разница заключается в том, что глинозем, будучи амфотерным окислом, в соединении с  $\text{SiO}_2$  образует анионы типа  $[\text{AlSiO}_4]^{1-}$  или  $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{1-}$ , а  $\text{PbS}$  — относительно сильное основание — в фрейслебените играет отчетливую роль основания, а сам фрейслебенит представляет собой двойную соль.

### Изоморфизм и полиморфизм

Как в силикатных минералах, так и в сульфидах имеются минералы переменного состава, минералы, богатые изоморфными примесями, и присутствуют микрокомпоненты, качественный состав которых, их количественные содержания и количественные соотношения могут служить важным геохимическим индикатором, указывающим на происхождение месторождения (источник оруденения, связь с теми или иными горными породами), условия его образования и металлогенические особенности

Температуры превращений сульфидных минералов (с сокращениями, заимствовано у Бартона и Скинера [3])

Минерал	Низкотемпературная модификация	Температура перехода, °С	Высокотемпературная модификация
Пирротин $Fe_7S_8$	$\alpha$ -Пирротин	138	$\beta$ -Пирротин
	$\beta$ -Пирротин	325	$\gamma$ -Пирротин
Халькопирит $CuFeS_2$	Тетрагональный	$547 \pm 5$	Кубический
	То же (в присутствии кубанита)	480	
Борнит $Cu_5FeS_4$	Тетрагонально-скеленоэдрический	228	Гексаоктаэдрический
Дигенит $Cu_9S_5$	Низкотемпературный	75 или 83	Высокотемпературный
Халькозин $Cu_2S$	Ромбически-пирамидальный	103,5	Гексагональный
Штромейерит $AgCuS$	Ромбически-дипирамидальный	78	Кубический
Сульфид серебра $Ag_2S$	Акантит	179 – или 177,8	Аргентит
Науманит $Ag_2Se$	Ромбически-дисфе-ноидальный	133	Гексаоктаэдрический
Эйкаирит $AgCuSe$	$\alpha$ -Ромбический	190	Псевдотетрагональный
Реальгар $As_2S_2$	$\alpha$ -Реальгар	265	$\beta$ -Реальгар
Киноварь $HgS$	Киноварь	$344 \pm 2$	Метациннабарит
Берндтит $SnS_2$	$\beta$ -Гексагональный	692	$\alpha$ -Кубический
Люционит $Cu_3AsS_4$	Тетрагональный	320	Энаргит (ромбический)
Трехманнит $AgAsS_2$	Трехманнит (тригональный) ромбоэдрический	$335 \pm 5$	Смитит (моноклинный)
	Моноклинный призматический	360	Псевдокубический
Матильдит $AgBiS_2$	Гексагональный	225	Шапбахит (кубический)

региона. Достаточно вспомнить хорошо известные примеры повышенных содержаний индия в актюзских сфалеритах, таллия – в квайсинских, галлия – некоторых алтайских и среднеазиатских сфалеритах, тогда как в сфалеритах некоторых месторождений Словакии в повышенных количествах содержатся такие необычные для сфалеритов элементы, как ртуть и кобальт. Эти примеси указывают как на металлогенические особенности, так и на условия образования, где, в частности, разные температурные стадии образования характеризуются либо преобладанием тех или иных компонентов, либо различными их соотношениями.

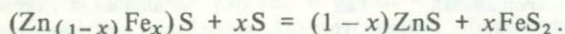
Нужно точно установить форму вхождения микропримеси в минерал: если изоморфные границы чаще всего определяются температурными условиями, то вхождение примеси в минерал либо в виде субмикроскопических эпитоксических сростаний, либо в виде "твердых растворов II рода" в дислокации кристаллической решетки не подчиняется законам

изоморфизма, для которых в ряде случаев применимы строгие термодинамические расчеты. Использование сульфидных минералов как индикаторов температурных условий обычно основывается на их полиморфных превращениях, известных для многих сульфидных минералов (см. таблицу) [3]. Это, видимо, наиболее точный критерий. Однако, когда нет подходящих минералов, приходится пользоваться менее точными. Таким служит присутствие изоморфных примесей, например железа в сфалерите. Действительно, наблюдается такая общая закономерность: более высокотемпературные сфалериты более железисты (особенно христофиты, далее следуют черные марматиты, менее железисты обычные бурые цинковые обманки, светло-коричневые и, наконец, медово-желтые, зеленоватые или бесцветные клейофаны). Эту закономерность с применением термодинамических расчетов для более точного определения температуры образования сфалеритов в 1953 г. пытался использовать Г. Куллеруд [4].

Наряду с применением сфалерита в качестве геотермометра Куллеруд вычислил влияние давления на растворимость FeS в ZnS. Ниже даны некоторые из этих цифр:

T, °C	1 атм	100 атм	2000 атм	3000 атм	5000 атм
200	6,17	5,25	4,48	3,70	2,75
300	9,35	8,17	7,17	6,26	4,80

Это объясняется тем, что FeS обладает более высоким координационным числом, равным 6, тогда как координационное число ZnS — только 4. Однако в работах [5,6] Куллеруду были сделаны существенные критические замечания, в частности отмечалось, что при повышенном парциальном давлении паров серы может произойти обезжелезивание сфалерита даже при тех температурах, при которых он мог быть более железистым:



Что касается содержания в сфалерите кадмия, то его содержание увеличивается к более низкотемпературным сфалеритам, что служит подтверждением правила о накоплении элементов с большими размерами ионов в более низкотемпературных генерациях.

### Роль давления

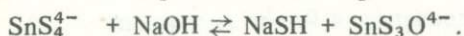
В качестве индикаторов давления сульфидные минералы изучены значительно слабее, чем многие окисные. По этому поводу можно только сказать, что минералы большой плотности с повышением давления устойчивее минералов меньшей плотности для тех же полиморфных разновидностей. Так, марказит FeS<sub>2</sub>, обладающий вычисленной плотностью 4,875, встречается в поверхностных или близповерхностных условиях, тогда как пирит (вычисленная плотность = 5,003) может встречаться и на достаточно значительных глубинах. При высоких давлениях вюртцит переходит в сфалерит. Что касается изоморфных примесей, то повышение давления благоприятствует вхождению атомов или ионов, обладающих меньшими

размерами, чем замещаемые, причем значительная степень ковалентности связи в сульфидах осложняет эту закономерность, очень четко проявляющуюся в ионных кристаллах.

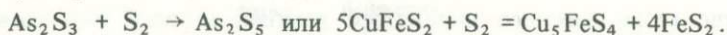
С повышением давления сульфосоли становятся неустойчивыми. Это наглядно подтверждается преобладанием минералов класса сульфосолей в неглубоко залегающих или близповерхностных месторождениях, а физический смысл этого явления объясняется тем, что комплексные соединения (к разряду которых принадлежат сульфосоли) обладают большим молекулярным объемом, чем сумма молекулярных объемов слагающих их компонентов (с повышением давления протекают те процессы, которые сопровождаются уменьшением объема!). Подавляющее большинство сульфидных минералов образуется из перегретых водных растворов, чаще щелочных, чем кислых, причем щелочность раствора может быть неодинаковой. Щелочность растворов благоприятствует образованию соединений типа сульфосолей, тогда как в кислых растворах они обычно распадаются на более простые компоненты.

### Роль pH и Eh среды

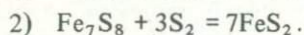
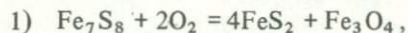
Если принять, что образование сульфосолей происходит в результате взаимодействия катионов тяжелых металлов с анионами типа  $SbS_3^{3-}$  или  $Sb_2S_4^{2-}$ , то их строение будет сильно зависеть от величины щелочности раствора. Так, если в менее щелочных растворах олово присутствует в виде  $SnS_3^{2-}$ -аниона, то в более щелочных — в виде  $SnS_4^{4-}$ -аниона. Дальнейшее повышение щелочности может привести к замене в сульфоанионе одного атома серы на атом кислорода:



Есть основания полагать, что из щелочных растворов даже при низких температурах вместо пирита может образоваться пирротин. Повышение щелочности растворов влияет на габитус образующихся из растворов кристаллов. Окислительно-восстановительные процессы в случае сульфидных минералов могут проявляться двояко: 1) обычный случай — окисление кислородом; 2) для сульфидных систем — окисление серой, например:



На примере пирротина эти два процесса будут выглядеть так:



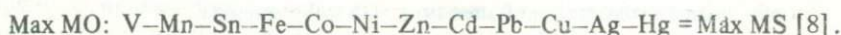
Между окисными и сернистыми соединениями железа в зависимости от температуры и давления существует обратимое равновесие



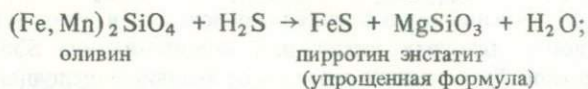
При нагревании пирита (без доступа воздуха) уже при температуре около 675 или при 743°C (по [3]) он разлагается с образованием пирротина и газообразной серы. Присутствие пирротина в кристаллизую-

щихся при высокой температуре гипербазитах и в метаморфических породах высокой степени метаморфизма позволило считать пирротин индикатором высокотемпературного генезиса. Однако в статье об изменении пирита в пирротин под воздействием сульфидно-щелочных растворов Р.Э. Стевенс [7] показал, что этот процесс может протекать и при совсем невысоких температурах в достаточно щелочной среде сульфидного раствора.

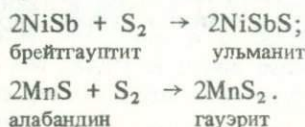
Для тех многих случаев, когда в парагенезисе с сульфидами находятся окисные соединения, важно знать последовательность осернения окисных соединений (или, наоборот, десульфирования сульфидов). На основании парагенетических ассоциаций  $(\text{Cu}, \text{Mn})\text{CO}_3$  + сульфиды олова; касситерит  $\text{SnO}_2$  + пирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ; сидерит  $\text{FeCO}_3$  + миллерит  $\text{NiS}$  или железистый пироксен и пентландит  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$  +  $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ ; галенит  $\text{PbS}$  + виллемит  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  и т.д. может быть составлен ряд возрастающего "средства" к сере по отношению к окисным соединениям



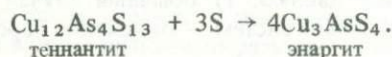
О степени сульфидизации можно судить двояко: 1) по степени перехода окисных соединений в сернистые, например:



2) по степени насыщения серой, например:



Подобного рода реакции являются в отличие от первого случая реакциями окисления свободной серой, что отчетливо видно на следующей реакции перехода  $\text{As}^{3+}$  в  $\text{As}^{5+}$ :



В качестве геохимического индикатора реакций первого типа может служить наиболее распространенный в земной коре "тиофильный" металл — железо, участвующий в окисно-сульфидных равновесиях и связывающий 2/3 или 3/4 всей массы сульфидной серы земной коры [8]. Чтобы судить, насколько полно протекли процессы осернения, нужно судить по  $\text{FeS}/\text{FeO}$ -отношению в окружающей среде.

Весьма легкий процесс образования пирита (в котором, несмотря на его формулу  $\text{FeS}_2$ , валентность железа равна двум) лишает возможности использовать пирит-пирротинное отношение для суждения о степени проявления реакций второго типа — окисления сульфидов элементарной серой [9]. Для этой цели минералами — геохимическими индикатора-



Обратная ей будет реакция



Троилит с реальгаром в природе вместе никогда не встречаются хотя бы уже потому, что они образуются в резко различных условиях. Однако и с точки зрения окислительно-восстановительных реакций такой парагенезис невозможен в силу взаимодействия троилита с реальгаром при относительном недостатке троилита:  $2\text{FeS} + \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{FeS}_2 + 2\text{As}$  (пирит и самородный мышьяк — реально наблюдаемая ассоциация) — или при избытке троилита:  $4\text{FeS} + \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow 2\text{FeAsS} + 2\text{FeS}_2$  (арсенопирит и пирит). Таким образом, троилит и полученные при избытке его сернистые минералы могут быть индикатором восстановительной среды в сульфидном рудообразовании.

Морфогенетические особенности сульфидных минералов. Наиболее распространенными в природе (как это следует из таблицы кларков) среди сульфидных минералов являются пирит и пирротин. Для  $\text{FeS}_2$  важно его присутствие в природе в виде двух полиморфных разновидностей: 1) более распространенного и более стабильного при разных условиях пирита, образующегося, как показали еще в 1912 г. Е.Т. Аллен и Дж. Креншоу и др. [12], при более высоких температурах и из нейтральных или слабощелочных растворов и 2) менее распространенного марказита, который монотропно превращается в пирит и образуется при более низких температурах из более кислой среды (в очень кислой среде сульфиды железа разлагаются) и, видимо, в присутствии определенных ионов.

Весьма широкое распространение в природе пирита делает его ценным минералом-индикатором по своим морфогенетическим свойствам. Больше всего распространены кубы пирита, несколько менее — пентагон-додекаэдры и еще реже — октаэдры. Кроме этих преобладающих простых форм, кристаллы пирита несут на себе иногда еще и многие другие простые формы, образуя различные комбинации, причем названные формы как медленно растущие являются преобладающими.

В 1931 г. венгерским минералогом Л. Токоди [13] была опубликована очень полная сводка по наблюдавшимся на кристаллах пирита граням, но связать морфологию с генезисом он не смог, считая, что это очень сложная задача. Имея в своем распоряжении кристаллы пирита, Токоди, видимо, не располагал всеми необходимыми данными об их генезисе, о ретикулярной плотности атомов железа и серы на разных гранях пирита и не проводил статистической обработки полученных результатов.

Ю.В. Казидин [14], специально занимавшийся этим вопросом, отмечает, что кубы пирита, лишенные комбинационной штриховки, образуются в богатой серой среде, в железистых алевропесчаниках, алевролитах и сланцах. Пентагон-додекаэдры развиваются в кварцевых и кварцево-карбонатных жилах, содержащих гематит, а также в пустотах. Октаэдры пирита характерны для зон дробления и гидротермальной переработки, часто ассоциируют с карбонатами, галенитом, реже — с арсенопиритом. С.Т. Бадалов [15] указывает, что кубы пирита "характерны для прожилково-жилых тел кварцево-золоторудного и суль-

фидного состава, для колчеданных руд" и скарнов, пентагон-додекаэдры — для хлоритизированных интрузивных пород и для алунизированных зон, а октаэдры — на кристаллах барита и в ангидритизированных породах. Г.К. Абдуллаев [16] приводит обильный фактический материал для разного типа месторождений, отмечая, что в ходе эволюции процесса рудоотложения наиболее богаты формами пириты среднетемпературных стадий и средних глубин. В высокотемпературных гидротермальных месторождениях число форм пирита уменьшается до 2–3, причем они бывают представлены кубами в сочетании с гранями октаэдра и пентагон-додекаэдра. В среднетемпературных условиях образуются пентагон-додекаэдры, ромбододекаэдр, октаэдр, куб, тригон-триоктаэдр, тетрагон-триоктаэдр и дидодекаэдры. В низкотемпературных месторождениях снова преобладающее значение приобретают куб и пентагон-додекаэдр, а позже — только куб.

В частности, для Парагачайского колчеданного месторождения [17] в Азербайджане, главные минералы которого представлены кварцем, пиритом, молибденитом, халькопиритом, хлоритом, а второстепенные — сфалеритом, галенитом, блеклыми рудами и другими минералами, пирит представлен кубами в сочетании с гранями пентагон-додекаэдра и октаэдра. На гранях куба наблюдается интенсивная штриховка в четырех направлениях, а на гранях октаэдра и редко пентагон-додекаэдра наблюдается соответственно треугольная и вертикальная комбинационная штриховка. Авторы книги "Минералы Узбекистана" [18] отмечают, что кубы пирита характерны для скарново-полиметаллических и скарново-магнетитовых месторождений, пентагон-додекаэдры — для гидротермальных и октаэдры — для угольных месторождений. Октаэдры характерны для глинистых отложений, а вообще комбинация куба с октаэдром и почковидные образования пирита характерны для осадочных пород.

На II Всесоюзном совещании по минералогической кристаллографии (Свердловск, 1969 г.) В.Г. Прохоров сообщил, что при температуре образования 250°C пирит обладает электронной проводимостью, а ниже 250°C — дырочной. Капитальная монография Б. Цамбела и Я. Яркового [19] касается изучения в 800 пиритах 16 микропримесей — Co, Ni, Bi, Sb, As, Tl, Ag, Au, Mo и др.; в зависимости от генезиса и парагенезиса пирита микропримеси используются как важный геохимический индикатор.

Содержание микроэлементов в стандартной пробе пирита "ЦС-1", полученной В. Шреном, Г.Ю. Реслером и др. [20], следующее (в %), 40,70 — Fe и 43,16 — S или 48,53 — Fe и 51,46 — S в пересчете на FeS<sub>2</sub> (теоретические величины = 46,55 и 53,45%): содержания микрокомпонентов в убывающем порядке (в %): 0,27 — As, 0,26 — Mn, 0,0035 — Pb, 0,02 — Cd, 0,017 — Ni, 0,015 — Sn, 0,01 — Tl, < 0,01 — In, 0,009 — Co, 0,006 — Se, 0,005 — Sb, 0,003 — Ag, 0,0019 — Zn и, пропуская рений и т.д., содержание Au — 0,04 г/т. Хотя эта проба, как и большинство аналогичных проб, отражает регионально-геохимические особенности, приводимые цифры содержаний микроэлементов в пирите могут служить материалом для сравнений. Целый ряд других особенностей пирита,

такие, как термоэлектродвижущая сила и т.д., может также служить геохимическими индикаторами генезиса пирита.

Халькопирит  $\text{CuFeS}_2$  сравнительно редко образует хорошо ограненные кристаллы. Морфология кристаллов халькопирита из месторождений различных генетических типов рассмотрена в работе М.И. Новгородовой [21], которая для этого использовала халькопирит Южно-Уральских месторождений, Дашкесанского, Тетюхинского и американского свинцово-цинкового месторождения в доломитах. Большинство изученных кристаллов характеризуется развитием габитусной грани положительного тетрагонального тетраэдра —  $p(112)$ . Грани  $t(111)$ , видимо, нестабильны и зарастают гранью  $p(112)$ , которая комбинируется с гранью дитетрагонального скаленоэдра  $x(124)$ . По данным автора, важнейшим морфогенетическим признаком служит степень штриховки граней, которая очень различна. Грани отрицательного тетраэдра  $\bar{p}(122)$  — гладкие и блестящие, тогда как грани положительного тетраэдра  $p(112)$  покрыты густой комбинационной штриховкой, что может указывать на сильное пересыщение рудообразующих растворов (Южный Урал). Крупные (до 3–4 см) кристаллы халькопирита из пустот гидротермального карста Тетюхе имеют изометрический облик, обусловленный развитием грани  $p(112)$  в комбинации с  $z(101)$ . Характер комбинационной штриховки позволяет говорить о кристаллизации из сильно пересыщенных растворов, тогда как образование кристаллов халькопирита из Дашкесана с сильно развитыми гранями скаленоэдра  $x(124)$  и тетраэдра  $t(111)$  с характерной для этих граней штриховкой происходило из умеренно или слабopersыщенных растворов. Автор приходит к выводу, что важнейшим фактором, влияющим на типоморфизм кристаллов халькопирита, служит степень пересыщения минералообразующего раствора, тогда как состав микропримесей заметного влияния на габитус кристаллов не оказывает.

По морфогенетическим особенностям сфалерита известна работа В.И. Михеева и И.И. Шафрановского [22], в которой авторы указывают на существование двух типов сфалерита (в соответствии с данными Г. Кальба): 1) тетраэдрический или кубоктаэдрический, характерный для гидротермальных свинцово-цинковых месторождений; 2) додекаэдрический (более молодой тип), характерный для сидеритовых, флюорито-баритовых и метасоматических  $\text{Pb-Zn}$  месторождений. Хотя известны аналогичные исследования, проведенные в Германии в начале 30-х годов К. Обенауэром [23], и исследования по антимониту, сульфосолям и другим минералам, проведенные в СССР, ограничимся рассмотрением только киновари, которая часто встречается в хорошо образованных кристаллах. Хотя киноварные месторождения стоят несколько особняком, образуя с более ранним антимонитом и более поздним реальгаром известную характерную сурьмяно-мышьяковую эпитеральную формацию, успешные исследования П.В. Бабкина [24] позволяют коротко коснуться и этого минерала.

Таблитчатые кристаллы киновари чаще всего образуются в верхних частях рудных тел, в зонах дробления, где происходило падение давления и температуры в ассоциации с халцедоновидным кварцем, каолинитом

и натечными агрегатами других минералов. Изометрические, часто богатые гранями кристаллы располагаются в рудных телах ниже предыдущих, в рудах обычной брекчиевой текстурой, и содержат тысячные доли процента меди, свинца, олова и др. и 1% цинка. Наряду с простыми ромбоэдрами  $\{1012\}$ ,  $\{1013\}$  часты двойники прорастания по  $\{1012\}$ . Призматические кристаллы, более крупные, встречаются глубже двух первых типов. Они богаче примесями, чем первый тип, но беднее, чем второй. Чаще всего встречаются кристаллы, образованные гранями  $\{10\bar{1}0\}$  и  $\{10\bar{1}2\}$ . Головки гексагональной призмы часто образованы многими гранями. Позже, в 1972 г., В.И. Зубовым [25] проведены детальные очень обстоятельные исследования кристаллов киновари в ртутных проявлениях Северного Кавказа.

Таким образом, сульфидные минералы как геохимические индикаторы были рассмотрены с точки зрения: 1) их химического состава; 2) изоморфных примесей и происходящих в сульфидах полиморфных превращений (при разных температурах); 3) превращений в сульфидах, происходящих под влиянием давления; 4) влияния pH и Eh среды на характер сульфидного минералообразования; 5) их морфогенетических особенностей. И хотя существует еще очень многое в сульфидных минералах, позволяющее их использовать в качестве геохимических индикаторов, приведенные геохимические особенности в их сочетании могут быть очень полезны при геохимических исследованиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии: Сернистые и селенистые соединения. Петроград, 1918, т. 2, вып. 1; 1922, вып. 2.
2. Щербина В.В. Принципы сочетания катионов и анионов при образовании сульфоселей. — Геохимия, 1967, № 11.
3. Бартон П.Б., Скинер Б. Дж. Устойчивость сульфидных минералов. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970.
4. Kullerud G. The ZnS-FeS system a geological thermometer. — Norsk. Geol. tidsskr., 1953, 32, N 2/4.
5. Анфилогов В.Н., Удодов Ю.Н., Чернышев Л.В. Проверка геотермометра Куллеруда методом гидротермального синтеза железистого сфалерита. — Геохимия, 1966, № 8.
6. Помирляну В., Мовиляну А., Боня Л., Михалка Шт. Сфалерит из гидротермального месторождения Капник (Бая-Маре). — Геохимия, 1968, № 9.
7. Stevens R.E. The alteration of pyrite to pyrrhotite by alkali sulphide solutions. — Econ. Geol., 1933, 28, N 1.
8. Щербина В.В. К геохимии сульфидной серы. — Геохимия, 1969, № 5.
9. Щербина В.В. Степени сульфидизации минералов. — Геохимия, 1975, № 12.
10. Barton P.B., Toulmin P. Experimental determination of the reaction chalcopyrite + sulfur = pyrite + bornite from 350° to 500°C. — Econ. Geol., 1964, 59, N 5.
11. Petersen U. Application of saturation (solubility) diagrams to problem in ore deposit. — Econ. Geol., 1965, 60, N 5.
12. Allen E.T., Grenshaw J.L., Johnston J., Larsen F.S. — Amer. J. Sci., 1912, 33, p. 169.
13. Tokody L. Pyritformen und -fundorte. — Z. Kristallogr., 1931, 80, p. 255.
14. Казинцын Ю.В. О различных морфологических типах пирита. — В кн.: Кристаллография. Л.: Изд-во Ленингр. горн. ин-та, 1956, вып. 5.
15. Бадалов С.Т. Влияние среды на морфологию пирита и вульфенита. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск: Изд-во Свердл. горн. ин-та, 1971.

16. *Абдуллаев Г.К.* К вопросу о связи морфологии кристаллов пирита с условиями их образования. – Докл. АН СССР, 1957, 13, № 1.
17. *Абдуллаев Г.К.* Кристаллографическое исследование пирита из Чирагидзорского месторождения. – Изв. АН АзССР. Сер. геол.-геогр. наук, 1958, № 2.
18. Минералы Узбекистана. Ташкент: Фан, 1975. Т. 1.
19. *Cambel B., Jarkovskyy.* Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslovakei. Bratislava, 1967.
20. *Schrön W., Rösler H. Ju. und Mitarb.* Three new geochemical mineralogical complex standards galenite GF-1, sphalerite SF-1 and pyrite PS-1. – Z. Angew. Geol., 1975, 21, N 1.
21. *Новгородова М.И.* К морфологии кристаллов халькопирита из месторождений различных генетических типов. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, 97, № 5.
22. *Михеев В.И., Шафрановский И.И.* О совпадении теоретических и генетических типов цинковой обманки. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1948, 77, № 4.
23. *Oberbauer K.* – Neues Jahrb. Mineral., 1932, 65, S. 87.
24. *Бабкин П.В.* Морфология кристаллов киновари из рудопроявлений Северо-Востока СССР. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1964, 93, № 4.
25. *Зубов В.И.* Особенности форм кристаллов киновари в ртутных проявлениях Северо-Западного Кавказа. – В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.

#### СТЕПЕНИ СУЛЬФИДИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВ\*

В свое время нами было показано [1, 2], что последовательности окисления ионов низшей валентности в высшие степени окисления строго следуют величинам их окислительно-восстановительных потенциалов, причем в кислой и щелочных средах эти последовательности различны и могут быть установлены также и на основании расчетов. В этой последовательности сильно изменяется положение иона, если он переходит в комплексный; причем чем меньше константа нестойкости, тем сильнее это отклонение. У сульфидных минералов (для многих из них) также известны разные степени окисления, где роль окисляющего агента играет не кислород, а сера. Поэтому, видимо, правильнее говорить не о разных степенях окисления, а о разных степенях сульфидизации [3]. В качестве примера можно привести ряд возрастающей сульфидизации



соответствующий валентностям мышьяка  $\text{As}^{3-}$ ,  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{As}^{5+}$ .

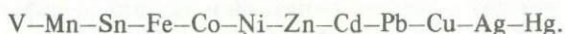
Однако если окислительно-восстановительные потенциалы позволяют совершенно точно установить последовательность окисления в зоне гипергенеза, где реакции протекают в водных растворах (а для высоких температур и давлений последовательности окисления кислородсодержащих минералов определяются величинами давлений упругостей диссоциации слагающих их окислов [4]), то для сульфидных минералов установить последовательность сульфидизации много сложнее. Это определяется многими обстоятельствами.

1. Сульфидные минералы образуются в резко различных несопоставимых генетических условиях: из магматического расплава (пирротин,

\* Геохимия, 1975, № 12, с. 1786–1799.

борнит и др.); из гидротермальных растворов (блеклые руды, сульфосоли и др.) в зоне цементации сульфидных месторождений (халькозин, ковеллин); в песчано-глинистых осадках, обычно содержащих то или иное количество окисляющихся органических соединений (халькозин, галенит, сфалерит); в пластах угля (миллерит, марказит); в битуминозных осадках (сульванит, патронит) в ассоциации с самородной серой (гауэрит).

2. Степень сульфидизации минералов нельзя выяснить не учитывая находящиеся в парагенезисе окисных соединений тех металлов, которые способны образовывать сульфиды, т.е. речь идет о реакциях типа  $MnS + FeO = FeS + MnO$ , определяющих собой ряд возрастающего относительного сродства к сере [3]:



Достаточно сказать, что минерал низшей сульфидизации брейтгауптит NiSb часто встречается в парагенезисе с сидеритом  $FeCO_3$ , т.е. окисным минералом железа, для которого не хватило серы, чтобы его перевести в сульфид (тогда как в ассоциации с пиритом и т.д. вместо брейтгауптита будет образовываться ульманит NiSbS). Даже в пределах одного металла, образующего сульфиды и окислы разных валентностей, могут быть приведены реакции типа  $FeS_2 + 3Fe_3O_4 = 4Fe_2O_3 + 2FeS$  (направление которой определяется  $P-T$  условиями), которые необходимо учитывать в определении "уровня" сульфидности минералообразующей среды.

3. Влияние изоморфных примесей и микропримесей в некоторых случаях способно не только изменять кристаллическую структуру минерала, но и его химический состав и, в частности, могут быть приведены примеры, когда наличие посторонней примеси в составе минерала несколько снижает содержание серы. Например, как показали Н. Моримото и А. Гиобу [5], вместо анилита  $Cu_7S_4$  (соотв.  $Cu_{1,75}S$ ) в присутствии незначительной примеси железа (0,1 мол) образуется более бедный серой минерал дигенит  $Cu_9S_5$  (соотв.  $Cu_{1,8}S$ ). Талнахит  $Cu_9(Fe, Ni)_8S_{16}$ , считавшийся кубической модификацией халькопирита, содержит по отношению к меди на 1/9 атомов серы меньше в связи с тем, что часть железа (с потерей одного формульного атома) замещена никелем. Замена части железа в моносulfиде железа никелем приводит к образованию минерала пентландита  $(Fe, Ni)_9S_8$ , опять-таки не досчитывающего одного формульного атома серы. Можно назвать еще аналогичные примеры (бетехтинит  $Cu_{30}FePb_3S_{17}$  и др.).

4. В отличие от ионных солевых гидроокисных и других кислородных соединений, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода, рассматриваемые реакции сульфидизации (или, иначе, окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием серы) протекают у соединений со значительно более ковалентной связью, чем у литофильных элементов, что обуславливает заметно меньшую интенсивность этих реакций, меньшую скорость, труднее устанавливаемое равновесие между реагирующими фазами. Отсюда в природе у сульфидов чаще, чем у соответствующих окисных соединений, могут наблюдаться "запрещенные", т.е. неравновесные, ассоциации, своим составом

могущие создать неправильное представление об истинной направленности процесса. Поэтому для получения верных выводов приходится их строить на большом числе фактов.

5. Если у кислородных соединений перекисные соединения в природных условиях не известны, то соединения серы "перекисного" типа — S — S — очень распространены, и самый распространенный в природе сульфид — пирит  $FeS_2$  относится именно к этому типу, представляя собой формально двухвалентное железо с ковалентно связанными с ним двумя "гантельными" атомами серы. К этому типу принадлежат: гауэрит  $MnS_2$ , каттиерит  $CoS_2$ , вазсит  $NiS_2$ , лаурит  $RuS_2$  и др.

Для решения поставленной задачи нужно прежде всего установить, на примере каких минералов будет рассмотрено увеличение их сульфидности. В одних случаях эти два минерала — низшей и высшей сульфидности, например алабандин  $MnS$  и гауэрит  $MnS_2$  или бессульфидный халькогенид  $NiSb$  (брейтгауптит) и серусодержащий ульманит  $NiSbS$ , в других — отдельные элементы — железо, медь, олово, мышьяк и др. — образуют еще элементы промежуточной степени сульфидности. Ниже приводим 12 рядов сульфидизации, располагая элементы по их порядковым номерам Периодической системы.

НИЗШАЯ СУЛЬФИДИЗАЦИЯ		ВЫСШАЯ СУЛЬФИДИЗАЦИЯ		
		М а р г а н е ц		
MnS алабандин				$MnS_2$ гауэрит
		Ж е л е з о		
FeS троилит	$Fe_7S_8$ пирротин		$Fe_3S_4$ грэйгит	$FeS_2$ пирит, марказит
		К о б а л ь т		
CoS джайпурит		$Co_3S_4$ линнеит		$CoS_2$ каттиерит
		(Co,Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub> зигенит		
		Н и к е л ь		
$Ni_2S_2$ хизлеудит	$(Ni,Fe)_9S_8$ пентландит	NiS миллерит	$Ni_3S_4$ полидимит	$NiS_2$ вазсит
		М е д ь		
$Cu_2S$ халькозин	$Cu_{1,96}S$ дьюрлеит	$Cu_9S_5$ дигенит	$Cu_7S_4$ анилит	CuS ковеллин
		М ы ш ь я к		
As самородный мышьяк		$As_2S_2$ реальгар		$As_2S_3$ аурипигмент
$Cu_3As$ домейкит		$Cu_{12}As_4S_{13}$ теннантит		$Cu_3AsS_4$ энаргит
$Ag_3As$ арсенаргентит				$Ag_3AsS_3$ прустит
		О л о в о		
SnS герценбергит		$Sn_2S_3$ оттеманнит		$SnS_2$ берндтит

## Су р ь м а

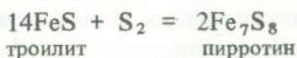
FeSbS  
гудмундит  
CuSb(Cu<sub>6</sub>Sb)  
горсфордит  
Ag<sub>3</sub>Sb  
дискразит

Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>  
тетраэдрит

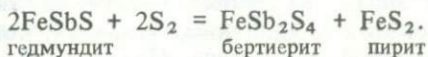
FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
бертьерит  
Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>  
фаматинит  
Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>  
пираргирит

Каков же механизм реакций сульфидизации? Он может быть весьма разнообразным.

1. *Непосредственное присоединение серы*, которое может осуществляться как из газовой фазы в эндогенных геохимических процессах, где наряду с высокотемпературным гидролизом  $\text{FeS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$  происходит (в зависимости от температуры и давления) диссоциация сероводорода (обратимая реакция)  $2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2 + \text{S}_2$  и за счет паров серы происходит явление сульфидизации

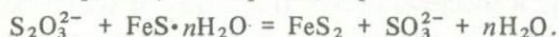


или



В низкотемпературных условиях, на примере алабандина — гауэрита, присоединение серы к моносulfиду марганца происходит за счет восстановления гипса органическим веществом с переводом его в карбонат кальция. Выделившаяся за счет восстановления сульфата сера (возможно, в момент выделения) присоединяется к алабандину, образуя гауэрит  $\text{MnS}_2$ , встречающийся в парагенезисе с гипсом и самородной серой. Этот пример любопытен в том отношении, что органическое вещество (обычно в присутствии соответствующих бактерий), восстанавливающее сульфат, одновременно способствует своеобразному "сульфидному окислению" марганца.

2. *Образование более сульфидных минералов в результате передачи им серы более богатыми ею соединениями.* Классическим примером служит интересный процесс, изученный И.И. Волковым [6]. В морских бассейнах с сероводородным заражением при рН морской воды 8,2—8,8 находящиеся в виде золь гидроксиды железа восстанавливаются сероводородом и в виде значительно более труднорастворимого (чем  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) гидротроилита  $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  осаждаются на дно бассейна. На границе соприкосновения с зоной свободного кислорода происходит окисление сероводорода до элементарной серы, которая далее окисляется до сернокислых солей, последние нормально должны окисляться до сульфата. Однако, находясь на контакте с элементарной серой, из которой они произошли, сернистокислые соли взаимодействуют с ней, образуя тиосульфаты ("гипосульфиты")  $\text{SO}_3^{2-} + \text{S} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Тиосульфаты свою избыточную серу передают гидротроилиту, превращая его в пирит (или марказит) и переходя при этом снова в сульфиты:



Сульфиты снова, растворив в себе серу, повторяют этот процесс, т.е. действуют как своеобразный химический катализатор. Вторым примером этого рода может служить реакция более богатого серой энаргита  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  с моносulfидом железа на определенной стадии эндогенного процесса, приводящая к образованию такого распространенного в природе парагенезиса, как пирит и блеклая руда (теннантит):

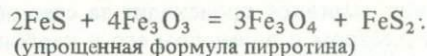


3. *Образование более сульфидных минералов за счет обменных ионных реакций.* Этот процесс базируется на устойчивом парагенезисе энаргит + тетраэдрит. Следовательно, парагенезис фаматинита с теннантитом неустойчив и в результате обменной реакции рассматриваемого типа

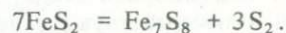


приводит к устойчивой природной парагенетической ассоциации. В ряде случаев эти реакции примыкают к предыдущему типу реакций.

4. *Увеличение сульфидизации за счёт участия окисных (богатых кислородом) соединений.* Иллюстрацией этого типа процессов может служить вышеприведенная реакция, протекающая в эндогенных условиях, которая (в зависимости от температуры, давления и других факторов) может значительно смещаться в ту или иную сторону:



Хотя в различных генетических условиях последовательность сульфидизации будет различной, постараемся рассмотреть некоторые общие тенденции на основе реально наблюдаемых парагенетических ассоциаций минералов и условий их образования. Наиболее распространенными в земной коре, как показали элементарные расчеты [3], являются сульфиды железа, связывающие собой примерно 3/4 всей сульфидной серы земной коры. Поэтому они служат основополагающими для большинства сульфидных систем, за исключением конечно тех, где сульфиды железа играют ничтожную роль или почти совершенно отсутствуют, как, например, в случае глубоко прошедшего процесса гидротермальной дифференциации. К сожалению, до сих пор отсутствуют подсчеты относительной распространенности в земной коре пирита и пирротина. Если первый заметно преобладает в зоне гипергенеза и в гидротермальных процессах, то в магматических и многих метаморфических породах, как правило, преобладает пирротин, особенно на значительных глубинах. Это объясняется термической диссоциацией пирита, которая при атмосферном давлении начинается при  $650^\circ\text{C}$ :



В этом случае пирит может играть роль донора серы во втором из рассмотренных выше механизмов сульфидизации. Парагенезисы пирита  $\text{FeS}_2$  с линнеитом  $\text{Co}_3\text{S}_4$  и миллеритом  $\text{NiS}$  (например, на месторождении Кенигсцуг, Дилленбург [7], или в Норвегии на месторождении Эвие

[7], где также наблюдается парагенезис линнеита с миллеритом) достаточно отчетливо указывают на последовательность перехода менее сернистых минералов в более сернистые, которая для этих трех металлов устанавливается в следующем виде:

максимум Fe — Co — Ni — минимум.

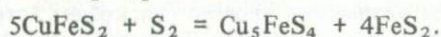
Одновременно следует отметить и другую тенденцию: окисно-сульфидные равновесия, и в данном случае присутствие миллерита ( $\text{NiS}$ ) или линнеита ( $\text{Co}_3\text{S}_4$ ) с окисными соединениями железа ( $\text{FeCO}_3$ ) в сидеритовых жилах или магматических месторождениях пирротина с пентландитом ( $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ ), образовавшихся в породах, сложенных магниезалино-железистыми силикатами, говорят о том, что железо, образуя окисные соединения, охотно отдает дефицитную серу кобальту и особенно никелю, как это было показано в начале статьи в ряду относительного возрастающего сродства к сере.

Иную тенденцию в процессе сульфидизации проявляют эти металлы, если они находятся в виде антимонидов. Прежде всего, железо свободного антимонида, видимо, в природе не образуется, а встречается в виде антимонидо-сульфида  $\text{FeSbS}$  — минерала гудмундита, по свидетельству П. Рамдора [7], значительно более распространенного в природе минерала, чем можно было ожидать. Минерал костибит  $\text{CoSbS}$  обнаружен был очень недавно [8] и, видимо, является очень редким минералом, а ульманит  $\text{NiSbS}$  значительно более редок, чем брейтгауптит  $\text{NiSb}$ . Парагенезис брейтгауптита с пираргиритом  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  свидетельствует о том, что минерал дискразит  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  сульфидируется предпочтительнее, чем брейтгауптит (еще охотнее  $\text{Ag}_3\text{As}$  переходит в  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ). Редкость антимонида меди (вместо  $\text{Cu}_3\text{Sb}$  — основы медно-сурьмяных сульфосолей — образуется горсфордит  $\text{Cu}_6\text{Sb}$ ) и очень широкая распространенность тетраэдрита  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  свидетельствует о том, что антимонид меди сульфидируется еще охотнее, чем антимонид серебра (дискразит встречается сравнительно часто). В то же самое время мышьяковая блеклая руда легче, чем тетраэдрит, превращается в сравнительно распространенный энаргит  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ . Фаматинит  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  более редок, чем энаргит, и с теннантитом не образует устойчивой ассоциации, тогда как энаргит с тетраэдритом встречается достаточно часто. Следует подчеркнуть, что бертьерит  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  не способен к дальнейшей сульфидизации (с образованием сульфида пятивалентной сурьмы), арсенопирит  $\text{FeAsS}$  (а равно  $\text{CoAsS}$ ,  $\text{NiAsS}$ ,  $\text{NiSbS}$  и  $\text{CoSbS}$ ) не способен к дальнейшей сульфидизации, хотя бы с образованием аналогов бертьерита. Это может быть объяснено с позиций теории кристаллического поля. Образование арсенопиритового аналога у меди — минерала лаутита  $\text{CuAsS}$  — происходит в значительно более мышьяковой среде, чем минералов приведенного выше ряда: домейкит—теннантит—энаргит.

Существование реальгара  $\text{As}_2\text{S}_2$ , более бедного серой, чем это требуется нормальной валентностью мышьяка, и отсутствие в природе минерала, соответствующего тиомышьяковому ангидриду  $\text{As}_2\text{S}_5$ , объясняются очень сильными поляризационными (выражаясь старыми понятиями) свойствами мышьяка.

Только в сульфосолях (теннантит, энаргит), где медь (халькофильный катион) играет роль очень сильного деполаризатора, о чем в свое время отмечал А.Е. Ферсман в III томе "Геохимии", минералы приобретают стабильность. Если для железа моноарсенид не известен, то с увеличением порядкового номера в триаде железа тенденция к образованию моноарсенида возрастает, и никелин NiAs, широко распространенный в природе, ассоциирует уже с минералами в достаточной степени сульфидированными (пираргирит  $Ag_3SbS_3$  вместо дискразита  $Ag_3Sb$ , кобальтин  $CoAsS$  и др.), и только в более богатой серой среде он переходит в герсдорфит  $NiAsS:NiAs + S = NiAsS$ . Несколько особое положение занимают сульфиды олова и не вписываются в общую последовательность сульфидизации. Берндтит  $SnS_2$ , оттеманнит  $Sn_2S_3$  и герценбергит  $SnS$ , встречающиеся в сульфидно-касситеритовом месторождении Серро де Потоси в Боливии, по свидетельству открывших их авторов [9], представляют собой продукт изменения (разложения при выветривании) минерала станина  $Cu_2FeSnS_4$ . И наконец, важнейшая система с точки зрения процессов сульфидизации представлена железом, медью и серой, охватывающая самые распространенные в природе сульфиды — пирит, пирротин, халькопирит, борнит, халькозин, в свое время экспериментально изученная и рассмотренная многими авторами [10–12].

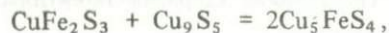
Не касаясь общеизвестных реакций сульфидизации низших сульфидов меди ( $Cu_2S$ ) и железа ( $FeS$ ), рассмотрим более сложные случаи для этой системы. Так, высокотемпературный минерал кубанит  $CuFe_2S_3$  может рассматриваться как результат химической реакции  $CuFeS_2 + FeS = CuFe_2S_3$  и, следовательно, представляет собой продукт низшей сульфидизации. С другой стороны, борнит  $Cu_5FeS_4$ , как показали исследования П.Б. Бартона и П. Тулмина [13], может рассматриваться как соединение, возникающее при воздействии на халькопирит паров элементарной серы при температурах 350–500°C:



С другой стороны, борнит часто встречается в ассоциации с магнетитом и гематитом, т.е. представляет тот упомянутый выше случай, когда степень сульфидности сочетается с окисными соединениями, в данном случае железа. Таким образом, с одной стороны, борнит следует рассматривать как минерал высшей сульфидизации, а с другой — он образуется в парагенезисе с окислами железа при недостатке серы, которая могла бы их перевести в сульфиды с образованием халькопирита. Такая реакция существует и нами уже рассматривалась [12], но она протекает с серой в виде сероводорода, являющегося восстановителем и возвращающим борнит в халькопирит:



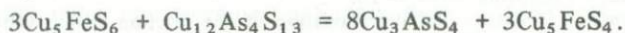
"Окисленный" характер борнита проявляется и в том, что он может рассматриваться и как продукт реакции кубанита с дигенитом более сульфидированным соединением меди, чем халькозин  $Cu_2S$ :



хотя в то же время обычной реакцией образования борнита в зоне цементации халькопиритовых месторождений является присоединение  $\text{Cu}_2\text{S}$  к "нормально-сульфидированному" соединению — халькопириту. Непосредственно присоединение двух атомов серы к борниту или соединение халькопирита с наиболее сульфидированным соединением меди — ковеллином — приводит к образованию редкого минерала — идаита:  $\text{CuFeS}_2 + 4\text{CuS} = \text{Cu}_5\text{FeS}_6$ , который, реагируя с кубанитом, сульфидирует его до халькопирита:



а с теннанитом образует высокосульфидированную ассоциацию энаргит + борнит:



В зоне окисления японского рудника Ханава в префектуре Акита обнаружен необыкновенно сульфидированный минерал — фукучилит  $\text{Cu}_3\text{FeS}_8$ , который может рассматриваться как соединение пирита с тремя химическими молекулами свободно не встречающегося в природе дисульфида меди.

### Выводы

1. Подобно минералам различной степени окисленности, может быть представлен большой список минералов различной степени сульфидизации.
2. Если по степени окисленности все минералы могут быть построены в непрерывный стройный ряд, то для минералов разной степени сульфидизации этого сделать нельзя из-за различия генетических условий и различия механизма сульфидизации.
3. Сульфидизация распространяется не только на самородные металлы и низшие сульфиды, но также и на арсениды и антимониды, причем "борьба за серу" определяется (как и в случае сульфидов) природой металла, образующего сульфид, арсенид или антимонид. Однако соотношения здесь более сложные и ряды сульфидизации различны для сульфидов, арсенидов и антимонидов.
4. Рассмотренные выше геохимические процессы открывают обширную область химических реакций земной коры, ожидающих более глубокого и всестороннего изучения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина В.В. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов. — Докл. АН СССР, 1939, 22, № 8.
2. Щербина В.В. Парагенезис гипергенных минералов в зависимости от степени окисленности. — Тр./Ин-т геол. наук АН СССР, 1940, вып. 39, № 8.
3. Щербина В.В. К геохимии сульфидной серы: взаимосвязь сульфидов и окислов. — Геохимия, 1969, № 5.
4. Shcherbina W.W. Oxidation-reduction processes in magma. In: Internat. Geol. Congress, XXIV session, Canada. Montreal. Abstracts, 1972, p. 323.

5. *Morimoto N., Gyobu A.* The composition and stability of digenite. — *Amer. Miner.*, 1971, 56, N 11/12.
6. *Волков И.И.* О сероводороде и некоторых продуктах его превращений в осадках Черного моря: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1960.
7. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
8. *Cabri L.J., Harris D.C., Stewart J.M.* Costibite (CoSbS), a new mineral from Broken Hill, N.S.W. Australia. — *Amer. Miner.*, 1970, 55, N 1/2.
9. *Moh G.H.; Berndt F.* Two new natural sulfides  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  and  $\text{SnS}_2$ . — *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1964, 3.
10. *Merwin H.E., Lombard R.H.* The system Cu-Fe-S. — *Econ. Geol.*, 1937, 32, N 2.
11. *Cabri L.J.* New data on phase relations in the Cu-Fe-S system. — *Econ. Geol.*, 1973, 68, N 4.
12. *Щербина В.В.* О химических реакциях в природных сульфидных системах меди, железа и мышьяка. — *Геохимия*, 1974, № 10.
13. *Barton P.B., Toulmin P.* Experimental determination of the reaction chalcopyrite + sulfur = pyrite + bornite from 350 to 500°C. — *Econ. Geol.*, 1964, 59, N 5.

### О ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ В ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДНЫХ СИСТЕМАХ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА И МЫШЬЯКА\*

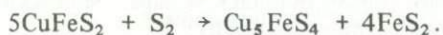
Химические реакции, протекающие между сульфидами меди, железа и мышьяка, характеризуются следующими особенностями: они протекают между соединениями, обладающими значительно большей ковалентностью связи, чем у обычных солей, меньшей растворимостью в водных растворах. Их окислительно-восстановительные реакции характеризуются величиной  $p_s$  — упругостью паров серы над тем или иным сульфидным соединением. Сульфидные соединения в отличие от кислородных солей, повидимому, не подвергаются "гидролитическому" разложению сероводородом, тогда как настоящий гидролиз сульфидов перегретыми водными парами, безусловно, имеет место, когда сульфиды превращаются в окислы, способные при понижении температуры снова прореагировать с образованным ими сероводородом. Можно говорить о различной силе сульфокислот и сульфооснований (термины, употреблявшиеся В.И. Вернадским) и об обменных реакциях, протекающих между сульфосолями, ведущих к сочетанию более сильного сульфооснования с более сильной сульфокислотой, а более слабого — с более слабой кислотой. Однако следует сразу же оговориться: если более слабая сульфокислота образует с сульфооснованием в перегретых минерализованных водных растворах более труднорастворимое соединение, то реакция будет протекать в сторону образования более труднорастворимого соединения, как это наглядно показал П. Рамдор [1] на примере серебряных сульфосолей мышьяка и сурьмы. Комплексные соединения в группе сульфосолей менее распространены, чем среди кислородных соединений, но тем не менее, безусловно, они существуют.

В природной физико-химической системе Cu-Fe-S взаимоотношения между компонентами значительно сложнее, чем в аналогичной системе Ag-Sb-S, где серебро фигурирует только в виде компонента  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а сурьма — только в виде  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . В данном случае медь может быть и в виде

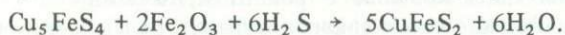
\* *Геохимия*, 1974, № 10, с. 1435—1439.

$\text{Cu}_2\text{S}$  (ее обычная эндогенная форма), и в виде  $\text{CuS}$  и, наконец, в найденном в Японии минерале фукучилите  $\text{Cu}_3\text{FeS}_8$  — в неожиданной "пиритной" форме — в виде  $\text{CuS}_2$ . То же самое можно сказать и о железе, которое может встречаться и в виде троилита  $\text{FeS}$ , и в виде пирротинов с колеблющимися небольшими избытками серы, и в виде  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  — соединения, которое получается при воздействии растворимых сульфидов на растворы солей трехвалентного железа, и существование  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  мы вынуждены допустить в минерале грейгите  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  (сульфидной шпинели), в рагините  $\text{TiFeS}_2$ , а также в халькопирите  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$  [2]. Принятие последней формулы, содержащей  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  (что доказывается исследованиями методом Мессбауэра), хорошо объясняет состав борнита  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , который может рассматриваться как состав халькопирита  $\text{CuFeS}_2$ , к которому присоединились две частицы  $\text{Cu}_2\text{S}$ , или, иначе, как  $5\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ . Наконец, для железа очень характерной является пиритная форма нахождения в природе, в которой железо двухвалентно, а сера имеет "перекисный" характер  $\text{Fe} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ | \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix}$ . В то же время пирит не является таким переносчиком

серы, каким служат неорганические перекиси в отношении кислорода. В свете сказанного если борнит и пирротин представляют собой неустойчивую "запрещенную" ассоциацию [3], потому что при их взаимодействии образуется халькопирит, то борнит с пирритом прекрасно уживаются, являясь продуктом химической реакции халькопирита с элементарной серой

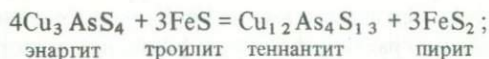


Это экспериментально было показано П.Б. Бартоном и П. Тулминым [4]. Таким образом, пирит с его двумя атомами серы по отношению к борниту не является таким реагентом, как  $\text{FeS}$  или, точнее  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , хотя вместо последнего может фигурировать и  $\text{FeS}$ , замещающий серу из окружающей среды. Моносульфид железа является важным сероотнимающим реагентом. Парагенезис борнита с пирритом тем более парадоксален, что борнит вместо халькопирита образуется в обедненной серой среде: в парагенезисе с магнетитом, гематитом или сидеритом, которые (в частности, в простейшем случае гематит) в присутствии сероводорода реагирует с борнитом с образованием халькопирита по реакции



Образование борнита с пирритом из халькопирита под воздействием паров элементарной серы может рассматриваться как своеобразная окислительная реакция и, наоборот, переход, борнита и окислов железа под воздействием сероводорода в халькопирит может рассматриваться как своеобразная восстановительная реакция. Реакционная способность  $\text{FeS}$  проявляется в том, что он, присоединяясь к халькопириту, образует кубанит  $\text{FeS} + \text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{CuFe}_2\text{S}_3$  (высокотемпературная реакция). Казалось бы, она определяет собой невозможность сосуществования троилита и халькопирита, но достаточно троилиту приобрести ничтожное количество серы, как, перейдя в пирротин, вместе с халькопиритом он создает одну из распространеннейших минеральных парагенетических ассоциаций. Очень интересна роль моносульфида железа как сильного восстановителя,

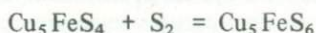
способного мышьяк из катионной формы (тиоарсенаты и тиоарсениты) переводить в анионную форму. Эти реакции рассмотрены в статье У. Петерсена [5], которые с некоторыми уточнениями (состав теннантита) приводятся ниже:



или, суммируя обе реакции, можно написать, как это пишет У. Петерсен:



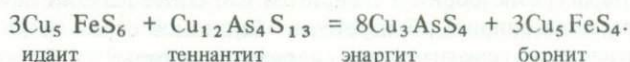
Образование халькопирита в результате воздействия восстановителя FeS еще раз свидетельствует о "восстановительной" природе CuFeS<sub>2</sub> в отличие от "окисленного" характера борнита. Халькопирит можно рассматривать и как продукт присоединения Cu к FeS<sub>2</sub>. Но в системе Cu-Fe-S между борнитом и элементарной серой существует в природе еще один минерал — идаит Cu<sub>5</sub>FeS<sub>6</sub>, более богатый серой, чем борнит, и который можно рассматривать как "сульфидированный" борнит



или как халькопирит, к которому присоединились четыре "молекулы" ковеллина (наиболее богатого серой соединения меди):



Высокая сульфидирующая способность идаита наглядно вырисовывается из его реакции с теннантитом, в результате которой образуется такая устойчивая и широко распространенная в природе ассоциация, как энаргит и борнит:

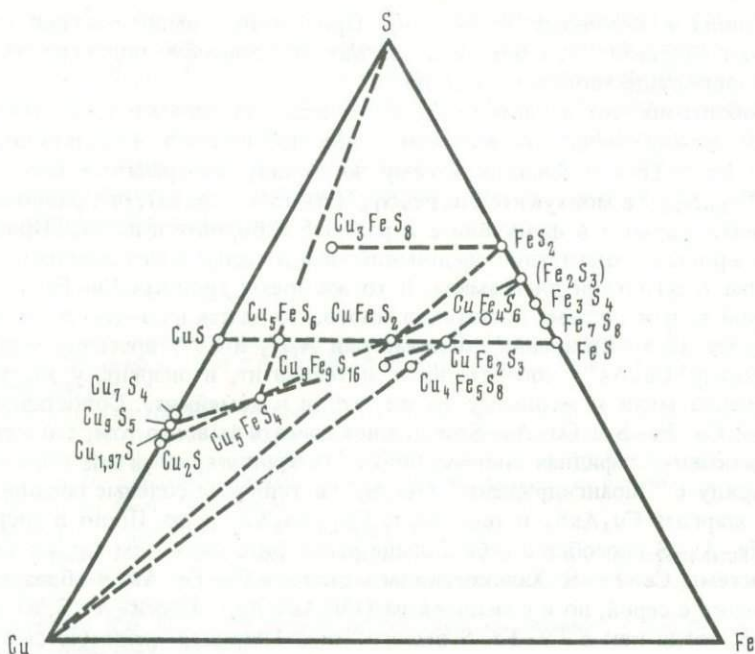


И хотя идаит в трехкомпонентной системе Cu-Fe-S (см. рисунок) лежит на прямой, соединяющей ковеллин с троилитом, но между идиатом и троилитом располагаются еще халькопирит и кубанит, делающие своим присутствием ассоциацию идаита с троилитом строго запрещенной, так же как и ассоциация идаита с кубанитом не может быть устойчивой из-за протекающей между ними реакции



Ассоциация в природе идаита с борнитом и халькопиритом [6] полностью подтверждает его положение в системе Cu-Fe-S.

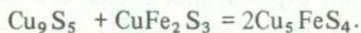
Главная линия химических составов минералов системы Cu-Fe-S, характеризующаяся 50 ат. % серы, нами, таким образом, рассмотрена; на ней располагаются химические составы пяти минералов: 1) ковеллина CuS, 2) идаита Cu<sub>5</sub>FeS<sub>6</sub>, 3) халькопирита CuFeS<sub>2</sub>, 4) кубанита CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и 5) троилита FeS. О прямых FeS<sub>2</sub>-CuFeS<sub>2</sub>-Cu и Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>-Cu<sub>5</sub>FeS<sub>6</sub>-S



Взаимоотношения природных соединений в системе Cu-Fe-S

коротко было упомянуто, так же как и о реакции  $\text{Cu}_2\text{S}$  с  $\text{CuFeS}_2$  (крайние природные соединения этой прямой), приводящей к образованию промежуточного по составу между ними борнита.

Остается рассмотреть еще одну очень интересную прямую: 1) дигенит  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , 2) борнит  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  и 3) кубанит  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ . Любопытно, что соединение эквимолекулярных количеств дигенита и кубанита приводит к образованию борнита



Примечательно, что и в системе Cu-As-S прямая, начинающаяся  $\text{As}_2\text{S}_3$  и проходящая через теннантит  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , приводит нас не к халькозину  $\text{Cu}_2\text{S}$ , а к дигениту  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , "избыточная" сера которого может объяснять "избыточную" серу теннантита (13 атомов серы вместо 12, которые соответствовали бы учетверенной старой формуле этого минерала —  $\text{Cu}_3\text{AsS}_3$ ). Реакция  $\text{As}_2\text{S}_3$  с дигенитом изображается так:



Таким образом, не халькозин, а именно дигенит лежит в начале прямой, на которых располагаются такие широко распространенные минералы, как теннантит и борнит. Это очень важно, особенно в связи с тем, что в 1948 г. Д.П. Григорьеву на страницах трудов УФАНа и "Записок Всесоюзного минералогического общества" [7, 8] пришлось выдержать борьбу с авторитетным ученым, справедливо доказывая, что дигенит представляет собой самостоятельный минеральный вид, а не примесь

ковеллина к обычному халькозину. Приведенные выше реакции образования борнита и теннантита служат прекрасным подтверждением реальности существования дигенита.

Любопытно, что в системе Cu—Fe—S мало предпочтительных соотношений между медью и железом; оно наблюдается в халькопирите (Cu : Fe = 1) и в близких к нему по составу минералах: в талнахите  $Cu_{18}Fe_{18}S_{32}$ , в моихуките  $Cu_9Fe_9S_{16}$  (того же состава), оно равно 0,5 в кубаните, равно 3 в фукучилите и равно 5 в борните и идаите. Причина этого кроется в отсутствии соединений между медью и железом на Cu—Fe стороне треугольной диаграммы. В то же время тройных Cu—Fe—S соединений в этой системе достаточно много, тогда как в Cu—As—S системе главным (с точки зрения стехиометрии  $AsH_3$  и  $Cu^+$ ) арсениду меди — домейкиту  $Cu_3As$  — соответствуют и теннантит, и энаргит, у которых отношение меди к мышьяку то же, что и в домейките. Сопоставление систем Cu—Fe—S и Cu—As—S позволяет сделать вывод о том, что медно-мышьяково-сульфидная система более "гетерополярна", в ней образуются наряду с "тиоангидридами" ( $As_2S_3$ ) и типичные солевые соединения типа энаргита  $Cu_3AsS_4$  и теннантита  $Cu_{12}As_4S_{13}$  и др. Пирит в системе Cu—Fe—As—S способен в себе больше растворить меди, чем тот же пирит из системы Cu—Fe—S. Халькогениды в системе Cu—Fe—As—S образуются не только с серой, но и с мышьяком ( $Cu_3As$  и др.), а также и с S, и с As—CuAsS, тогда как в Cu—Fe—S вместо "тиоангидридов" образуются халькогениды железа, и медно-железные сульфиды носят характер двойных сульфидов (часто тиошпинелидного типа), а не солеобразных соединений. И одной и другой системе присущи разные степени сульфидизации: низкая — арсениды меди, лаутит, реальгар, отчасти теннантит, халькозин, а в железной — халькозин, троилит, пирротин, кубанит — и высшая: ковеллин, энаргит, аурипигмент в мышьяковой и ковеллин, фукучилит  $Cu_3FeS_8$ , идаит  $Cu_5FeS_6$  и пирит в железной. Любопытно, что минералы этих двух противоположных тенденций лежат на одной прямой с 50 ат. % серы, делящей диаграмму пополам. Справа — троилит — выразитель низшей сульфидизации, а слева — ковеллин, отражающий своим составом высшую степень сульфидизации, к нему примыкает идаит, тогда как кубанит также представляет собой минерал низшей сульфидизации. Расположенный между кубанитом и идаитом халькопирит служит своего рода нейтральной точкой, может быть именно поэтому он является наиболее распространенным сульфидным минералом меди. Необходимо подчеркнуть, что различная степень сульфидизации выражает не только избыток или дефицит серы, но и температуру образования месторождения. Хорошо известны многочисленные экспериментальные исследования, показавшие при достаточно высоких температурах переход пирита в пирротин с освобождением элементарной серы:  $7FeS_2 \rightarrow Fe_7S_8 + 3S_2$ .

То же можно сказать и о ковеллине, вместо которого в гидротермальных месторождениях охотнее образуется халькозин. Таким образом, минералы высшей и низшей сульфидизации этих двух систем являются несовместимыми и между ними происходят химические реакции, как это было показано на примере теннантита и идаита, при взаимодействии которых образуются энаргит и борнит. Существенно различаются реакции,

протекающие в сульфидных расплавах (образуются пирротин, кубанит, халькопирит, борнит и др.) и в гидротермальных растворах, где, кроме температуры, концентрации  $H_2S$  (или  $SH$ -ионов), степени минерализации среды и ее pH существенную роль играют гидролитические процессы с регенерацией сульфидов при дальнейшем понижении температуры. Таким образом, в этих двух тройных системах (железо-арсенидная не рассматривается) могут иметь место многочисленные химические реакции, приводящие к образованию устойчивых парагенетических ассоциаций сульфидных рудных месторождений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: Изд-во иностр. лит. 1962.
2. Kay D., Chandra K., Puri S.P. Mössbauer studies of chalcopyrite. — J. Phys. Soc. Japan, 1968, 24, N 1.
3. Gilbert G. The antipathy of bornite and pyrrhotite. — Econ. Geol., 1925, 20, p. 364.
4. Barton P.B., Toulmin P. Experimental determination of the reaction chalcopyrite + sulfur = pyrite + bornite from 350°C to 500°C. — Econ. Geol., 1964, 59, N 5.
5. Petersen U. Application of saturation (solubility) diagrams to problems in ore deposits. — Econ. Geol., 1965, 60, N 5.
6. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
7. Григорьев Д.П. Синтез и исследование дигенита в связи с экспериментальными исследованиями по минералогии колчеданных месторождений. — В кн.: Тр. Горно-геол. ин-та УФ АН СССР, 1948, вып. 14.
8. Григорьев Д.П. Еще о дигените и "кубическом халькозине". — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1949, 78, № 4.

#### АНОМАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЦИНКА\*

Мы часто не задумываемся и не обращаем внимания на некоторые особенности химических элементов просто потому, что мы к ним привыкли и они не кажутся нам противоречивыми. А между тем таких необычных аномальных особенностей бывает достаточно много; в том или ином виде в курсах химии они преподносятся как существующий факт, часто без объяснения тех причин, которые лежат в их основе. Одним из ярких представителей таких элементов с аномальными свойствами является цинк. В отличие от меди и серебра, которые химически, кристаллохимически и геохимически совершенно не похожи на своих соседей первой группы Периодической системы, лежащих не в побочной подгруппе, а в основной, т.е. на натрия и калия, цинк по своим кристаллохимическим свойствам в ионных соединениях больше тяготеет к магнию и даже к бериллию, чем к рядом стоящей меди, но, повторяю, в ионных, потому что в сульфидах со значительно выраженной степенью ковалентности связи цинк иногда образует с медью изоморфные смеси.

Данная геохимическая история цинка начинается с этапов магматической кристаллизации, где в силикатах он изоморфно замещает магний (в оливине, пироксенах, биотите, хлорите и т.д.). Это логично и не встречает возражений. Однако чистый ортосиликат цинка — минерал виллемит

\* Геохимия, 1970, № 8, с. 998–1000.

$Zn_2SiO_4$  — обладает кристаллической структурой не оливина, а фенакита  $Be_2SiO_4$ . Подражание бериллию наблюдается и в окиси цинка — в минерале цинките  $ZnO$ , который изоструктурен с  $BeO$ , но не с  $MgO$ . Только при давлении в 95–105 *кбар* и 300–400°C  $ZnO$  приобретает структуру  $MgO$ . Обладая ионным радиусом (по разным авторам), равным 0,83 Å, т.е. большим, чем у магния, цинк ведет себя подобно элементу со значительно меньшим радиусом, образуя изоструктурные соединения с бериллием, ионный радиус которого равен 0,34 Å. Проявление ковалентных свойств, характерных для тиофильного цинка, вряд ли может объяснить эту его особенность, потому что при этом цинк должен был бы имитировать элементы не с меньшим, а с большим размером своих ионов.

По некоторым химическим свойствам цинк также ближе к бериллию, чем к магнию. Известно, что в щелочных растворах гидроокись магния нерастворима, тогда как гидроокись бериллия легко растворяется, образуя щелочные бериллаты типа  $K_2BeO_2$ . Гидроокись цинка ведет себя аналогично гидроокиси бериллия, но не магния, образуя  $K_2[Zn(OH)_4]$ . Однако в ряду карбонатов (смитсонит  $ZnCO_3$ ), алюминатов (цинковая шпинель — ганит  $ZnAl_2O_4$ ), сульфатов (госларит  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) цинк проявляет сходство с магнием, но не с бериллием. Цинк также не образует щелочных силикатов, характерных для бериллия, типа эйдидимита-эпидимита  $NaBe[Si_3O_7](OH)$  или чкаловита  $Na_2BeSi_2O_6$ .

Особое положение занимает сульфид цинка — сфалерит (или его диморфная разность — вуртцит)  $ZnS$ , который в отличие от  $MgS$  и  $MnS$ , кристаллизующихся в структуре хлорида натрия, и в отличие от  $FeS$ , кристаллизующегося в структуре  $NiAs$ , образует свою алмазоподобную, сфалеритовую структуру с координационным числом, равным 4, а из слабых растворов образуется гексагональная модификация — вуртцит  $ZnS$ , в обычных природных условиях монотропно переходящая в сфалерит, и только при 880–1020°C сфалерит переходит в вуртцит.

Следует отметить ряд своеобразных особенностей сульфида цинка, отличающего его от многих других сульфидов.

1. Свежеосажденный сульфид цинка — белый в отличие от черных или темно-бурых сульфидов других тяжелых металлов. Такую же белую окраску имеют соседи цинка, стоящие в том же ряду Периодической системы — галлий и германий. Почти безжелезистые сфалериты бывают прозрачны и слабо окрашены в серовато-желтоватые или бледно-зеленоватые тона. Такая светлая окраска объясняется слабым поляризующим воздействием иона цинка на ион серы, и отсюда понятна изоморфная смешимость цинка с магнием, также оказывающим на анионы слабое поляризующее действие.

2. Сульфид цинка — сфалерит — обладает очень широкими возможностями к изоморфным замещениям. При этом цинк замещается не только своим тяжелым аналогом — кадмием, но только элементами, образующими белые сульфиды, — галлием и германием, а также и аналогами галлия — индием и таллием, но главными его заместителями являются железо (сульфид которого кристаллизуется в структуре  $NiAs$ ) и марганец ( $MnS$  имеет структуру  $NaCl$ ), что противоречит закону Гримма — это тоже аномалия.

В соответствующих металлогенических провинциях (месторождения Словакии) цинк в сфалерите замещается также небольшими количествами кобальта и даже ртути. Своеобразным кристаллохимическим полимером сфалерита служит халькопирит  $\text{CuFeS}_2$ , который можно рассматривать как удвоенную формулу сфалерита, в которой один цинк заменен медью, а второй — железом, и аналогичным образом в удвоенном халькопирите, заменив одно железо на олово, будем иметь станнин  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ . Однако эти два минерала по сравнению со сфалеритом обладают неизмеримо меньшей изоморфной емкостью.

3. Своеобразной кристаллохимической аномалией цинка является то, что его окись и сульфид — вуртцит — имеют один и тот же тип кристаллической решетки, тогда как окислы всех других тяжелых металлов, переходя в сульфиды, существенно изменяют свою кристаллическую структуру, в большинстве случаев переходя от более симметричных структур к менее симметричным.

4. Если большинство низковалентных сульфидов тяжелых металлов, таких, как  $\text{PbS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , а также  $\text{FeS}$  и  $\text{MnS}$ , охотно образуют с  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{GeS}_2$  многочисленные сульфосоли, то у  $\text{ZnS}$  эта способность почти не проявлена.

Как исключение цинк в заметных количествах встречается в медно-мышьяковой блеклой руде — теннантите, которую при высоком содержании цинка называют медзянкитом. Почти полное отсутствие способности у  $\text{ZnS}$  к образованию с  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и т.д. сульфосолей — одна из его многочисленных аномалий. Объяснение этой особенности цинка приходится искать в том, что сильно поляризующие катионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , взаимодействуя в гидротермальных растворах с сильно поляризованными анионами типа  $\text{SbS}_3^-$ ,  $\text{AsS}_2^-$ ,  $\text{GeS}_6^{8-}$  и т.д., приводят к их деполаризации и, по А.Е. Ферману, даже к контрполяризации, объясняя тем самым устойчивость образующихся соединений. Что же касается цинка, то, не обладая таким поляризующим действием (белая окраска его сульфида), он не в состоянии компенсировать поляризуемость анионов сульфосолей и потому соединений с ними, как правило, не образует.

Использование констант нестойкостей искусственных комплексных соединений цинка как критерия его кристаллохимических особенностей показывает, что некоторые из них (цианидные, роданидные, аммиачные) обусловлены халькофильными (или иначе тиофильными) особенностями цинка, степенью ковалентности его соединений, тогда как такие комплексные соединения, как  $[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{OH})_2]^{2-}$ , обусловлены кажущейся уменьшенностью размера иона цинка. Кажущееся уменьшение против нормы размера иона цинка обусловлено тетраэдрической конфигурацией структур его соединений, которая для полноионных соединений (с кислородом) соответствует ионным радиусам от 0,29 до 0,53 Å (у цинка — 0,83 Å). Стремление цинка к тетраэдрической конфигурации с позиции квантовой химии обусловлено  $sp^3$ -гибридизацией его орбиталей. Все перечисленные аномальные кристаллохимические особенности цинка связаны с его внешними электронными оболочками, но не связаны с ядром; у цинка отсутствует аномальная радиоактивность (вроде, например, калия) и на кривой распространённости химических элементов в земной коре цинк занимает нормальное положение.

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В ГЕОХИМИИ. ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ. ГИПЕРГЕНЕЗ****ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ  
СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ\***

Геохимическая эволюция зоны окисления сульфидных месторождений является одним из наиболее сложных этапов в общем геохимическом цикле элементов земной коры. Эта эволюция характеризуется наложением друг на друга очень разнородных геохимических процессов: процессов образования вмещающих пород, развивающихся в них околожильных метасоматических изменений, накладывающихся на них процессов гипергенеза и нейтрализации кислых сульфатных растворов. Процесс нейтрализации идет до ощелачивания и дальнейшего окисления (образование  $MnO_2$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Tl_2O_3$ ,  $VO_3^{3-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ) или восстановления органическими либо сернистыми соединениями или соединениями двухвалентного железа. Наряду с этим происходит образование и разрушение неорганических комплексных соединений типа гетерополикислот молибдена и вольфрама, устойчивых в кислой и неустойчивых в щелочной среде.

Физико-химические условия благоприятствуют широкому развитию коллоидно-химических процессов (образование зелей и их коагуляция, адсорбционные соосаждения и т.д.). Естественно, все это вызывает сложные сопряженные химические реакции.

Наличие нескольких налагающихся друг на друга геохимических процессов и существующее многообразие химических реакций мобилизуют очень большое число элементов, характерных только для вмещающих пород (титан, ванадий, фосфор, хром, цирконий), а также для сульфидных жил (медь, серебро, сурьма, висмут, кадмий, селен, теллур), и преимущественно для нерудных жильных минералов (барий, фтор, карбонатный углерод, отчасти марганец), заимствованных из атмосферы — воды, части углекислоты, части кислорода. Ряд химических элементов для нескольких процессов является общим для всех рассматриваемых образований, участвующих в большинстве химических реакций, как, например, железо.

Каждый из этих элементов в разной степени и по-разному участвует в перечисленных процессах; условия их миграции, формы переноса и условия отложения различны для разных элементов, что и объясняет далеко идущие процессы распределения химических элементов. А так как эти геохимические процессы протекают в определенной последовательности, то данная хронологическая последовательность выражается в отчетливой

\* Международный геологический конгресс, XXI сессия. Докл. совет. геологов. Проблема 1. Геохимические циклы. Госгеолтехиздат, 1960, с. 78–83.

геохимической стадийности и соответственно в зональности самой зоны окисления, поскольку процессы окисления, начинающиеся в выходах месторождений на поверхности, продвигаются на глубину. Скорость этого продвижения, выражающая эволюцию зоны окисления, определяется химико-минеральным составом руд, их текстурно-структурными особенностями, геологическими условиями месторождения (степень трещиноватости пород и руд, глубина уровня грунтовых вод) и климатическими (температура и влажность) условиями.

Естественно, что чем старше окисляющееся сульфидное месторождение, тем, при прочих равных условиях, эволюция достигает более поздних стадий, вплоть до полного окисления месторождения (особенно небольшого), и устанавливается общий парагенезис минералов, наиболее устойчивых в этих условиях (например, лимонит, пиролюзит, хризокolla, пироморфит и гипс или корочки вторичного карбоната кальция). Таким образом, геологический возраст играет большую роль в развитии процессов зоны окисления.

Бесспорно, самым распространенным из всех сульфидов является пирит, присутствующий, за немногими исключениями, почти во всех сульфидных месторождениях. В отличие от галенита, сфалерита, аргентита, халькопирита, дающих при окислении соответствующие сульфаты без образования свободной серной кислоты, пирит при окислении (в присутствии влаги) превращается в сульфат закиси железа и свободную серную кислоту. Аналогичным образом свободная серная кислота образуется при окислении арсенопирита и его аналогов, а также при окислении сульфидов Mo, As, Sb, Bi, Sn<sup>4+</sup>, сульфаты которых очень легко гидролизуются с образованием свободной серной кислоты. Чем суше климат, чем меньше обводненность месторождений, чем больше FeS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и т.д., тем выше концентрация серной кислоты и интенсивнее реакция рудничных вод с другими сульфидами и нерудными минералами жил и вмещающих пород.

Следует напомнить, что под действием кислых растворов происходит растворение таких сульфидных минералов, как пирротин, сфалерит и некоторых других; сульфат железа, окислившийся из двух- в трехвалентный, способствует окислению таких минералов, как аргентит, галенит (особенно в присутствии хлор-ионов), уранинит и ряд других.

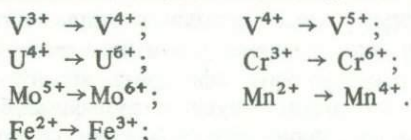
Раствор сульфата меди, как известно, реагирует с халькопиритом с образованием борнита, при дальнейшем воздействии на борнит образуется ковеллин и, наконец, халькозин. Получается ряд, напоминающий собой ряды породообразующих минералов реакционного принципа Боуэна:



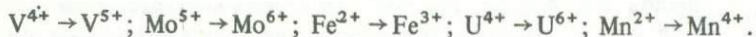
Однако надо подчеркнуть, что скорость и последовательность окисления сульфидов очень сильно зависят от их состава, потому что при этом возникают сложные системы из гальванических элементов и разложение (растворение) одних сульфидов ускоряется, а других сильно замедляется. Так, в медноколчеданных месторождениях пирит окисляется гораздо раньше халькопирита: в зоне окисления иногда можно видеть слабо

окисленный халькопирит в парагенезисе с лимонитом, образующим псевдоморфозы по пириту. Однако наряду с этим, например, на одном из южноуральских месторождений меди свежие, почти неизменные пентагон-додекаэдры пирита ассоциируют с сульфатом меди — халькопиритом. Таким образом, эта первая стадия эволюции сульфидного месторождения достаточно сложна и обусловлена разнотипными химическими реакциями, протекающими с разной скоростью и часто неодновременно и даже последовательно, так что и в этой стадии наблюдается своя стадийность процессов.

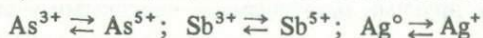
Перешедшие в раствор ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Mo^{5+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  как из рудных минералов, так и из минералов вмещающих пород в результате сернокислотного выщелачивания под влиянием кислорода воздуха переходят в более высокие степени окисления соответственно их окислительно-восстановительным потенциалам, при этом для слабоокислого, нейтрализующегося раствора в соответствии с окислительно-восстановительными потенциалами наблюдается такая последовательность реакций:



Эти реакции сильно зависят от степени кислотности или щелочности раствора, например последовательность окисления в щелочной среде такова:



Среди перечисленных окислительно-восстановительных реакций не упомянуты имеющие место в зоне окисления и такие реакции:



и в частности реакция переотложения золота



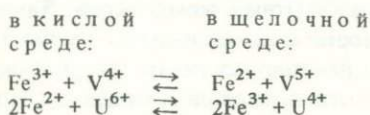
требующая присутствия хлоридов. И здесь в окислении ионов наблюдается такая же определенная последовательность отдельных реакций.

Окисленные рудничные сульфатные воды, опускаясь ниже, до уровня сульфидов, начинают с ними взаимодействовать, окисляя их и снова восстанавливаясь:  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ;  $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$  (урановая регенерированная чернь);  $Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$  (ильземанит). Что же касается ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^{+}$  и т.п., то они, взаимодействуя с сульфидами, дают сульфиды зоны цементации:  $Cu_2S$ ,  $Ag_2S$  и т.д.

Если в зоне сульфидных руд преобладают окислительно-восстановительные реакции и в меньшей степени — реакции нейтрализации за счет жильных карбонатов, то взаимодействия сульфатных рудничных вод с вмещающими породами в основном являются реакциями нейтрализации кислотных растворов такими основаниями вмещающих пород, как  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  и т.д. Эти реакции сопряжены с реакциями гидролиза и в меньшей степени — с реакциями образования труднорастворимых соеди-

нений, например пироморфита  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  за счет  $(PO_4)^{3-}$ -ионов, поступивших в кислый раствор при воздействии на апатит вмещающих пород. В большей степени при дальнейшей эволюции растворов приобретает значение и кремнекислота, образующая труднорастворимые гидросиликаты рудных элементов: меди (хризокolla), цинка (каламин), никеля.

Взаимодействие рудных растворов с вмещающими породами очень зависит от химико-минерального состава, структуры породы и степени ее трещиноватости. При благоприятных условиях (например, в случае известняков) кислые растворы способны не только полностью нейтрализоваться, но даже ощелачиваться, приобретая тем самым новые свойства и сильно изменяя свой состав. Появление в них карбонатных и бикарбонатных ионов способствует транспортировке таких элементов, как  $Mn$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn$ , отчасти  $Cu$ , в виде бикарбонатов или образованию легкорастворимых карбонатных комплексных соединений (уран, редкие земли, скандий). С изменением кислой среды в щелочную очень многие окислительно-восстановительные реакции меняют свое направление, например:



Такие химические реакции, как окисление  $Mn^{2+}$  в  $Mn^{4+}$  (образуется  $MnO_2$ ), могут протекать только в щелочной среде, потому что окислительно-восстановительный потенциал этой реакции в кислой среде (+1,35 В) выше, чем потенциал разложения воды (+1,23 В) с выделением свободного кислорода, тогда как в щелочной среде потенциал реакции  $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2 = -0,005 В$ , а реакции разложения воды в щелочной среде = +0,401 В. Естественно, что черные окислы марганца появляются после того, как начинают образовываться корочки вторичного кальцита.

Многие комплексные соединения с переходом из кислых растворов в щелочные перестают быть устойчивыми и, наоборот, возникает возможность существования других комплексных соединений, например  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ . Однако самым главным в этом процессе является рост рН среды и обусловленное этим выпадение большинства рудных элементов в результате гидролиза, так как они начинают гидролизываться при рН около 4 и при 6—8 уже почти все находятся в осадке.

При постепенной нейтрализации раствора, содержащего ионы рудных элементов, эти элементы могут выпадать из слабокислых растворов в виде труднорастворимых фосфатов, арсенатов, молибдатов и т.д. еще задолго до установления той степени нейтрализации раствора, при которой начинаются процессы гидролиза.

Изучение зональности в расположении этих минералов на месторождении позволяет судить о степени их растворимости и последовательности выделения из нейтрализующегося раствора. Для анионов наблюдается такая последовательность: а) арсенаты и фосфаты; б) сульфаты и гидроокис-

лы; в) гидроокислы, окислы и карбонаты; г) гидросиликаты; д) молибдаты; ванадаты и хроматы. Для катионов, дающих более сложную картину и повторяемость, может быть намечен следующий ряд, соответствующий порядку приведенных выше анионов: железо, свинец, цинк, никель, кобальт, кальций, зависящий от количественных соотношений. К сожалению, недостаточное число известных данных о произведениях растворимостей этих соединений лишает возможности произвести количественные расчеты наблюдаемой в природе последовательности выделения минералов зоны окисления.

Образование комплексных соединений, и в частности неорганических комплексов, значительно повышает миграционную способность многих химических элементов и нарушает обычную последовательность выделения элементов из растворов в виде их соединений. Это существенный корректив в изучении явлений стадийности процессов зоны окисления.

Так, несколько лет назад нашими совместными с Л.И. Игнатовой исследованиями была доказана возможность переноса меди в щелочных растворах (рН 10,5) в форме фосфатно-карбонатных комплексов. Таким образом, помимо изменения растворимости с изменением кислотности, помимо знания величин произведения растворимости труднорастворимых соединений, для изучения стадийности процессов и последовательности выделения элементов в виде их минералов зоны окисления необходимо знание констант устойчивости комплексных соединений.

Наконец, при изучении процессов зоны окисления сульфидных месторождений огромное значение имеют коллоидно-химические явления: взаимная коагуляция зелей; процессы соосаждения для веществ, не достигших еще своего порога растворимости; очень большое значение имеют адсорбционные явления, учитывая, что во всех случаях сорбция всегда избирательна и элементы, сорбируемые, например, лимонитом (фосфатный, ванадатный, молибдатный ионы, уран, индий, никель и т.д.), отличны от элементов, сорбируемых пиролюзитом (вольфрам, барий, кобальт, таллий, торий, медь и т.д.). То же самое можно сказать и о многих других землистых минералах зоны окисления, которые в большинстве являются хорошими сорбентами.

Рассмотренные процессы показывают всю сложность этого этапа геохимического цикла, который может быть охарактеризован в самом общем виде такой последовательностью явлений: 1) окисление и растворение сульфидов; 2) переход ионов в высшую степень окисления и обратные реакции части растворов в зоне сульфидных руд; 3) взаимодействие с вмещающими породами; 4) постепенная нейтрализация растворов с одновременным последовательным выпадением труднорастворимых соединений; 5) ощелачивание растворов и изменение направления окислительно-восстановительных реакций; 6) отложение относительно легкорастворимых соединений, таких, как гипс и др.

Последовательность этих явлений отражается в зональности не полностью окисленных сульфидных месторождений.

## ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА\*

При проведении геохимических поисков приходится иметь дело преимущественно с зоной гипергенеза. Если геохимическое поведение большей части обычных элементов в зоне гипергенеза более или менее известно, то этого нельзя сказать про элементы, находящиеся в экзогенных породах и минералах в рассеянном состоянии. Во-первых, в их гипергенной геохимии все еще остается много неясного, а во-вторых, редкие и рассеянные элементы встречаются намного реже, чем обычные. Процессы рассеяния присущи большинству элементов, но некоторые элементы встречаются в природе преимущественно в рассеянном состоянии. Рассмотрим поведение в зоне гипергенеза десяти элементов — скандия, ванадия, кадмия, галлия, индия, таллия, германия, рения, селена и теллура. Среди них имеются существенно литофильные элементы — скандий, ванадий и, возможно, рений; халькофильные катионы, иногда с сильно выраженными литофильными свойствами, — галлий, индий, таллий, германий, кадмий; халькофильные анионы — селен и теллур.

Поведение редких рассеянных элементов в зоне гипергенеза неразрывно связано с их предысторией, с поведением в эндогенных процессах и с нахождением в эндогенных минералах. Рассеянное состояние элементов обусловлено изоморфным вхождением менее распространенного элемента в кристаллическую решетку минерала, содержащего более распространенный, кристаллохимически сходный элемент. Таково замещение сульфидной серы селеном, молибдена рением, окисного железа трехвалентным ванадием или закисного железа скандием, алюминия галлием и т.д. Однако наряду с изоморфно замещенными существуют и так называемые аномальные смешанные кристаллы, отличающиеся от истинных тем, что примесь располагается на определенных плоскостях в кристалле. Например,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  расположен в галените по плоскостям октаэдра, что обуславливает наличие у висмутсодержащих галенитов не свойственной им октаэдрической спайности, т.е. по принципу микророзпитаксических сростаний кристаллов.

Не исключена возможность, что отличающиеся от  $\text{ZnS}$  по своей химической формуле  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  и  $\text{In}_2\text{S}_3$  таким же образом входят в структуру  $\text{ZnS}$ .

Наконец, для ряда элементов существует так называемая интерстициальная, или межблочная, форма нахождения, когда примесь кристаллохимически отличного вещества располагается в нарушениях (дислокациях) кристалла между блоками ненарушенных частей его решетки. Не нарушая кристаллической решетки минерала-хозяина и не переводя его в раствор, интерстициальную (межблочную) примесь можно извлечь действующими только на нее растворителями. Характерным примером является интерстициальное нахождение малых количеств окислов урана в полевопшате. Кипячением с раствором углекислого аммония уран удается извлечь на 60–70% (по данным Л.В. Таусона), не растворив при этом полевопшата. При такой форме нахождения рассеянных элементов

\* Сов. геология, 1962, № 6, с. 94–103.

для перевода их в раствор не требуется растворение минерала-хозяина, т.е. она благоприятствует миграции рассеянных элементов. К сожалению, экспериментальных данных для рассеянных элементов, подтверждающих это, еще нет. Носителями повышенных концентраций рассеянных элементов являются следующие минералы.

**С к а н д и й** в количествах до 0,03%, по А.С. Дудыкиной [1], присутствует в моноклинных пироксенах, в количествах до 0,05% — в роговых обманках, до 0,07% — в биотитах, до 0,1% — в мусковитах, цирконах, бериллах при среднем содержании скандия в земной коре 0,0006% [2].

**В а н а д и й**, подобно скандию, присутствует в фемических минералах, но в отличие от скандия замещает не двухвалентное, а трехвалентное железо. Ванадий в количестве до 0,5–0,6% присутствует в титаномагнетитах, около 0,1% — в роговых обманках и биотитах, в несколько меньших количествах — в моноклинных пироксенах, хотя в эгиринах содержание ванадия достигает 0,5% (0,72%  $V_2O_3$ ). Среднее содержание ванадия в земной коре 0,018% [3], по Б. Мейсону [4] — 0,011%.

**Р е н и й** в основном концентрируется в молибденитах, где его содержание выражается тысячными, а для более низкотемпературных молибденитов — даже сотыми долями процента, кроме того, он встречается в борнитах [5]. Кларк рения  $1 \cdot 10^{-7}\%$  [3, 4].

**Г а л л и й** в силикатах, изоморфно замещая алюминий, содержится в виде примеси в таких минералах, как мусковит и лепидолит, где его содержание часто превышает 0,01%. Несколько меньше (0,001–0,005%) содержание галлия в биотите, в полевых шпатах галлия содержится 0,001–0,002%, в нефелине — первые сотые доли процента, в амфиболах — чаще всего 0,001–0,003%, в пироксенах — обычно менее 0,001%. Из сульфидов главным носителем галлия является сфалерит, в котором содержание галлия достигает 0,01–0,06% и в отдельных случаях — 0,09% [6]. Главная масса галлия в земной коре заключена в алюмосиликатных минералах. Кларк галлия  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$  [4].

**И н д и й** в главной своей массе сосредоточен в сфалеритах, где его содержание достигает 0,1%, или в оловянных минералах (касситеритах и сульфостаннатах). Кларк индия  $1 \cdot 10^{-5}\%$ .

**Т а л л и й**, замещая собой калий, встречается как в полевых шпатах (содержание таллия  $1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}\%$ , до 0,03% в амазоните), биотитах (0,001–0,006%, мусковитах  $1,9 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}\%$ ), лепидолитах (в среднем 0,015%), так и в сфалеритах, где его содержание обычно от 0,001–0,002 до 0,005%, и в галенитах — обычно 0,0005 — 0,002% [7]. Самостоятельные таллиевые минералы очень редки. Кларк таллия  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$  [7].

**Г е р м а н и й** в силикатных горных породах накапливается преимущественно в гранитах, особенно в грейзенах (в топазах и касситеритах — десятки и сотни граммов на тонну), в обычных силикатах — несколько граммов на тонну, в некоторых магнетито-гематитовых рудах — до десятков граммов на тонну и в сульфидах гидротермального генезиса, где содержание германия 0,03–0,06 и до 0,1–0,3%. Кларк германия  $2 \cdot 10^{-4}\%$  [4].

К а д м и й, основным носителем которого являются сфалериты, содержится в них в количествах, составляющих целые проценты. По Санделлу и Голдичу [8], в гранитоидных породах содержание кадмия  $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}\%$ . Кларк кадмия  $2 \cdot 10^{-5}\%$ .

С е л е н и т е л л у р находятся главным образом в сульфидах, теллур значительно чаще, чем селен, встречается в самостоятельных минералах. Содержание селена и теллура в колчеданных и полиметаллических рудах выражается тысячными долями процента. По Б. Мейсону [4], кларк селена  $9 \cdot 10^{-6}\%$ , теллура  $2 \cdot 10^{-7}\%$ . Более высокие значения кларков принимают Н.В. Петровская и Н.Г. Клименко [9] (Se —  $6 \cdot 10^{-5}\%$ , Te —  $1 \cdot 10^{-6}\%$ ). По Н.Д. Синдеевой [10], кларк селена  $1,36 \cdot 10^{-5}\%$ .

Миграция редких рассеянных элементов в зоне гипергенеза определяется скоростью выветривания минералов-носителей и характером той среды, в которой происходит выветривание этих минералов: кислой — сульфатной в случае окисления и разложения сульфидных руд и щелочно-карбонатной — при выветривании силикатных и окисных минералов в аридных условиях. В гумидных условиях под влиянием разлагающихся органических остатков создается кислая среда.

В таежно-болотных условиях под влиянием почвенных органических кислот происходит своеобразное выветривание с образованием растворимых органических комплексных соединений некоторых из рассматриваемых элементов. В поверхностной зоне, куда проникает кислород атмосферы, происходит окисление низших форм окисления до высших. Из рассматриваемых элементов скандий, галлий, индий, кадмий и, возможно, германий находятся в одной степени окисления и в окислительно-восстановительных реакциях не участвуют. Остальные же элементы, встречающиеся в зоне гипергенеза в разных степенях окисления, в зависимости от валентности ведут себя различно. Так, пентавалентный ванадий образует слабую кислоту, а четырехвалентный ванадий является слабым основанием. Шести- и семивалентный рений образует кислоты, обладающие различной "силой" и различной растворимостью их солей.

То же самое можно сказать о кислотах селеновой и селенистой, о теллуровой и теллуристой. Это следует учитывать в том случае, когда окисление четырехвалентного рения или трехвалентного ванадия, а также селенидов и теллуридов не достигло высшей ступени.

Если одновалентный галлий является аналогом щелочных металлов, но в значительно меньшей степени обладает щелочными свойствами, то трехвалентный галлий представляет собой очень слабое основание, соли которого легко гидролизуются. Четырехвалентный германий является преимущественно кислотообразующим элементом, тогда как двухвалентный (существование которого в природных соединениях еще экспериментально не доказано) обладает свойствами основания, отчетливо выраженного катиона.

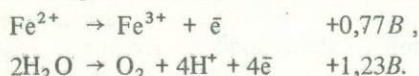
Величины окислительно-восстановительных потенциалов, показывающие последовательность и интенсивность реакций окисления, для рассматриваемых элементов в порядке возрастания окислительного потенциала

при pH 1,0, по В. Латимеру [11], образуют такой ряд:

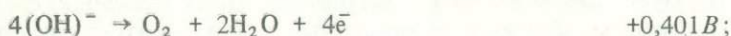
		Eh, B
H <sub>2</sub> Te.	→ Te + 2H + 2ē	- 0,72
H <sub>2</sub> Se	→ Se + 2H + 2ē	- 0,40
Ge <sup>2+</sup>	→ Ge <sup>4+</sup> + 2ē	- 0,3
V <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O	→ VO <sup>2+</sup> + 2H + ē	+ 0,36
ReO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	→ ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> + 4H + 3ē	+ 0,51
Te + 2H <sub>2</sub> O	→ TeO <sub>2</sub> <sub>крист.</sub> + 4H + 4ē	+ 0,53
Te + 2H <sub>2</sub> O	→ TeO <sub>2</sub> H <sup>+</sup> + 3H + 4ē	+ 0,56
Se + 3H <sub>2</sub> O	→ H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + 4H + 4 ē	+ 0,74
VO <sup>2+</sup> + 3H <sub>2</sub> O	→ V(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 2H + ē	+ 1,00
TeO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O	→ H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> <sub>крист</sub> + 2H + 2ē	+ 1,02
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	→ SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sup>+</sup> + 2ē	+ 1,15
Tl <sup>+</sup>	→ Tl <sup>3+</sup> + 2ē	+ 1,25

(ē – электрон)

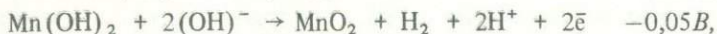
Для сопоставления приведем потенциалы реакции окисления закисного железа и разложения воды с выделением кислорода:



Реакция разложения воды показывает, что в кислых водных растворах одновалентный таллий окислиться до трехвалентного не может (так же как и двухвалентный марганец до четырехвалентного). Обе эти реакции могут иметь место только в щелочных растворах, где потенциал разложения воды равен



тогда как



т.е. эти реакции могут протекать в щелочной среде. В кислой среде и при одинаковых концентрациях в присутствии ионов закисного железа устойчивы только левые части уравнений с потенциалом выше 0,77 B и неустойчивы соединения правых частей уравнения, а в присутствии окисного железа все реакции, потенциал которых ниже +0,77 B, будут протекать вправо; окисное железо, раскисляясь в закисное, будет играть роль окислителя.

Что же касается форм соединений, в виде которых осуществляется перенос рассматриваемых элементов в зоне гипергенеза, то они могут быть в виде сульфатов: Cd, Sc, Ga, In, Tl; хлоридов: Cd, Sc, Ga, In; бикарбонатов: Cd, Tl; щелочно-карбонатных комплексов: Sc, частично Ga; свободных кислот: Se, Te, Re, отчасти V и Ge; легкорастворимых солеобразных соединений со щелочами: V, Ga, Ge, In, Re, Se, Te; комплексных

соединений с органическими почвенными кислотами: Sc, Ga, In, V и, возможно, некоторых других.

В данном случае речь идет не столько о гуминовых кислотах, дающих со многими элементами труднорастворимые соединения, сколько об изученных И.В. Тюриным [12], а также С.М. Манской и Т.В. Дроздовой [13] фульвокислотах (креновые и апокреновые кислоты почв) и таких простых по составу кислот, как молочная  $C_2H_4(OH)CO_2H$ , щавелевая  $(COOH)_2$  и другие кислоты, обнаруженные в почвах. Эти кислоты образуют с указанными металлами комплексные анионы, а роль катиона комплексных солей обычно играют щелочные металлы.

Вопрос о количественной оценке миграционной способности элементов на основе общих положений Б.Б. Польшова разработан А.И. Перельманом [14]. Он предложил ввести "коэффициент водной миграции", представляющий собой частное от деления величины содержания данного элемента в сухом остатке речной воды на величину его содержания в горных породах, дренируемых рекой и ее притоками:

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x},$$

где  $K_x$  — коэффициент водной миграции элементов  $x$ ;  $m_x$  — содержание элемента  $x$  в речной воде (в г/л);  $a$  — сумма минеральных веществ, содержащихся в воде данной реки (в г/л);  $n_x$  — среднее содержание (в %) элемента  $x$  в горных породах бассейна рассматриваемой реки.

Коэффициент водной миграции позволяет учитывать интенсивность миграции элементов в растворенном состоянии, не принимая во внимание миграцию во взвешенном состоянии. Для рассматриваемых элементов (особенно для Re, Se, Cd, Te) величина  $m_x$  находится обычно за пределами чувствительности анализа, поэтому охарактеризовать миграционную способность этих элементов можно лишь качественно, на основании их гипергенной геохимии. Так, можно говорить о слабой миграционной способности кадмия и таллия, о средней миграционной способности индия и теллура, о несколько большей миграционной способности скандия и селена, о еще большей способности мигрировать у галлия и германия и о большой миграционной способности ванадия и рения. Дальнейшие специальные исследования смогут изменить эту приблизительно намечающуюся закономерность.

Выпадение рассматриваемых элементов в осадках происходит в результате следующих химических реакций:

- 1) гидролиза с выпадением в осадок труднорастворимых гидроокисей  $Ga(OH)_3$ ,  $In(OH)_3$ ,  $Tl(OH)_3$ ,  $Cd(OH)_2$ ,  $Sc(OH)_3$  и отчасти  $Ge(OH)_4$ ;
- 2) образования труднорастворимых солей — выпадение в осадок ванадатов, селенитов и теллуридов тяжелых металлов, карбоната кадмия, фосфатов галлия, скандия и других солей;
- 3) разложения комплексных анионов (под влиянием изменения pH, окисления органических составляющих и т.д.) легкостворимых комплексных соединений — выпадение в осадок соединений скандия, галлия, индия, ванадия;

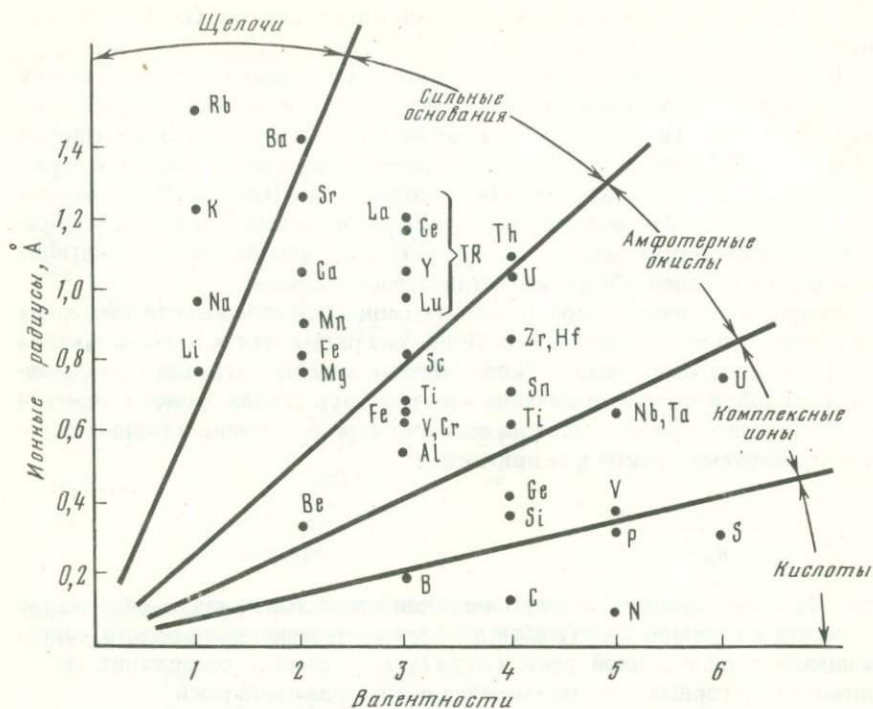


Рис. 1. Химический характер элементов в зависимости от отношения валентности к радиусу иона

4) осаждения в результате восстановительных реакций [15] с переходом в соединения более низких валентностей или осаждения в виде сульфидов — ванадия, германий, селен, теллур и, возможно, рений;

5) соосаждения из ненасыщенных растворов с осадками чуждых соединений: рений с сульфидами меди, молибдена и с органическими соединениями; германий с железными рудами и каоустобиолитами; селен с уранованадиевыми рудами (в месторождениях США), а также с гидроокислами железа [11]; галлий с соединениями алюминия и окисного железа и т.д.;

6) селективной сорбции различными природными сорбентами; практически в той или иной степени эта реакция свойственна всем перечисленным элементам (например, сорбция таллия двуокисью марганца, ванадия гидроокисью железа, скандия бурыми углями и т.д.);

7) концентрации элементов биогенным путем (ванадия, германия, селена, возможно, отчасти галлия);

8) концентрации в результате испарения и выпадения в осадок (кристаллизация) с легкорастворимыми солями щелочей, магния и отчасти кальция; таллия (одновалентный) вместе с рубидием в карналлите; ванадия (в виде ванадатов кальция) в некоторых гипсах.

Необходимо проверить, нет ли рения в хроматах месторождений се-

литры. Химические процессы минералообразования в осадочных породах более подробно рассмотрены нами в ранее изданной статье [16]. Что же касается гидролиза солей, то это явление связано со степенью основности (щелочности) или кислотности иона, определяемых ионным потенциалом — величиной, пропорциональной отношению валентности к ионному радиусу (рис. 1). Чем ниже валентность и больше размер иона, тем "щелочнее" его свойства, и чем выше валентность и меньше размер иона (а это взаимосвязано), тем "кислотнее" его свойства. Чем "кислотнее" свойства катиона, тем легче он, гидролизуясь, выпадает в осадок в виде гидроокиси. Элементы с 18-электронными оболочками обладают менее щелочными свойствами, чем с 8-электронными оболочками. С величиной ионного потенциала связана способность элементов к образованию комплексов (рис. 2). Гидролиз солей редких рассеянных элементов определяется величиной рН, при которой происходит это явление, и величиной ионного произведения. Чем меньше эта величина, тем ниже рН гидролиза. Приведем имеющиеся в литературе немногочисленные данные о величинах рН гидроокисей и их константах, например, для  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ :

$$K_{\text{Sc}(\text{OH})_3} = \frac{[\text{Sc}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{Sc}(\text{OH})_3]} = \sim 10^{-27};$$

Гидроокись	рН	К
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	8,0–9,5	$2,4 \cdot 10^{-13}$
$\text{Sc}(\text{OH})_3$	6,1	$10^{-27}$
$\text{In}(\text{OH})_3$	Около 4,2	$1 \cdot 10^{-33}$
$\text{Ga}(\text{OH})_3$	3,5	$5 \cdot 10^{-37}$
$\text{Tl}(\text{OH})_3$	Около 0,8 (?)	$5 \cdot 10^{-44}$
Другие данные		$1,4 \cdot 10^{-53}$

Для сравнения приведем соответствующие величины для гидроокисей распространенных элементов:

$\text{Mn}(\text{OH})_2$	7,9–9,4	$1,3 \cdot 10^{-14}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	7,4–8,8	$4,8 \cdot 10^{-16}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6,7–8,3	$3,3 \cdot 10^{-17}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	4,6–5,6	$5,4 \cdot 10^{-31}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	3,8–4,8 (4,1)	$1,5 \cdot 10^{-34}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2,2–3,2 (2,48)	$3,8 \cdot 10^{-38}$

Если  $\text{Al}(\text{OH})_3$  существует в пределах рН 4,15–10,6 (выше 10,6 образует алюминаты), то для  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  эти пределы 3,4–9,7. Рениевые и селеновые кислотные соединения, а также теллуровая кислота обладают хорошей или значительной растворимостью; теллуристая кислота и особенно ванадиевые кислоты малорастворимы. Например, в 100 частях воды при 0° растворяется 25,4 части  $\text{TlOH}$ , а при 100° — 148,3 части. Для  $\text{GeO}_2$  принимается растворимость 0,405 части в 100 частях воды, а для гексагональной формы — 0,455 части на 100 частей воды. Ниже приводятся величины

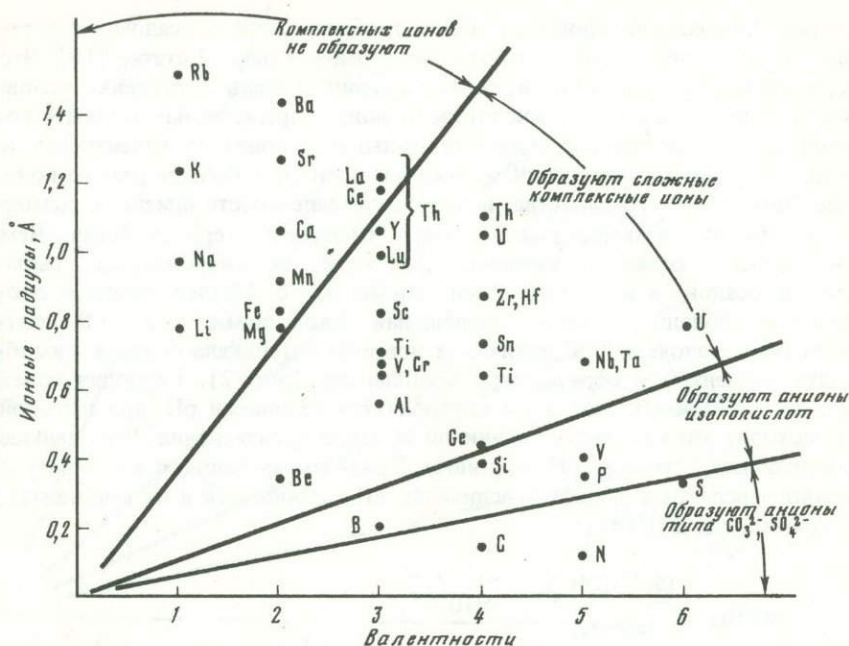


Рис. 2. Положение элементов, образующих сложные комплексы на диаграмме ионных потенциалов

pH и соответствующие им по строению ванадатные анионы:

Строение иона	pH	Строение иона	pH
$\text{VO}_2^+$	0–0,8	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	5,7–6,2
$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,8–2,3	$\text{VO}_3^-$	6,2–9,4
$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	2,3–3,7	$\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$	9,4–12,3
$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	3,7–5,7	$\text{VO}_3^-$	12,3–14

Растворимость в воде селенистой кислоты выражается десятками граммов на 100 г воды, тогда как для  $\text{TeO}_2$  приводится растворимость 0,00067 части в 100 частях воды, а для  $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —19,7 части в 100 частях воды. Значительно меньше данных имеется о растворимости труднорастворимых солей редких и рассеянных элементов. Трудно растворимы селениты меди, свинца, никеля и т.д., ванадаты меди, окисного железа, свинца и других тяжелых металлов; по образованию труднорастворимых соединений галлий очень сходен с алюминием; труднорастворимые соединения скандия сходны с таковыми для иттрия. Для кадмия известна растворимость его карбоната  $\text{CdCO}_3$ , равная  $1,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л, она несколько менее растворимости его гидроокиси, равной  $3,9 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Малой растворимостью своих галонидных солей характеризуется таллий. Так, растворимость  $\text{TlCl}$  при  $0^\circ$  в 100 частях воды составляет всего лишь 0,17 части.

Разложение комплексных ионов может осуществляться различными путями. В частности, при понижении щелочности карбонатного раствора, содержащего  $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{CO}_3)_3]$ , происходит разложение этого карбонатного

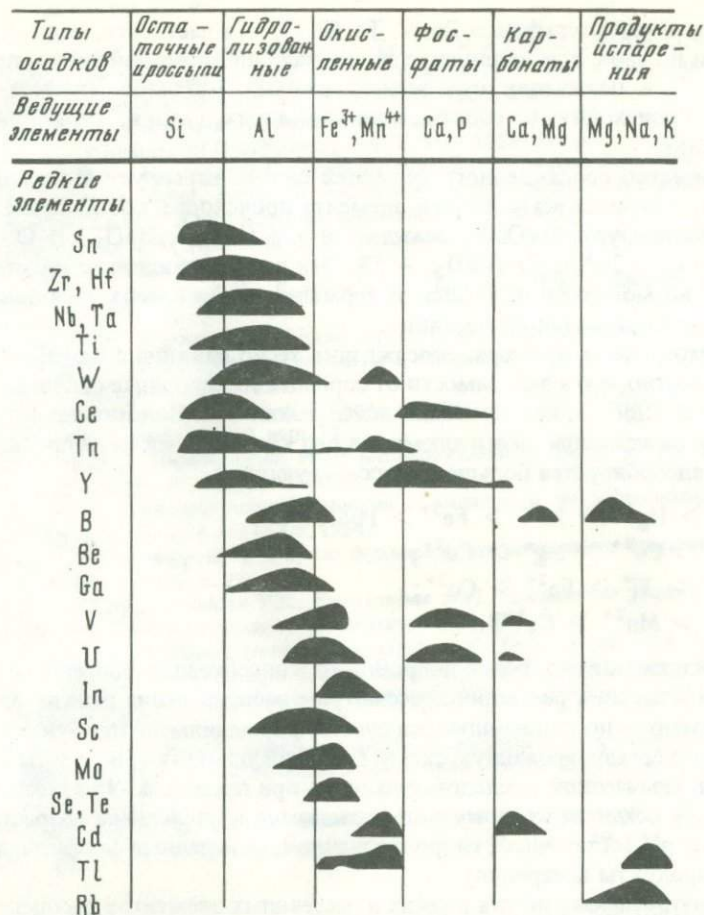


Рис. 3. Распределение редких и рассеянных элементов по различным типам осадочных образований

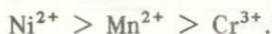
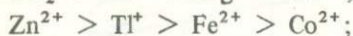
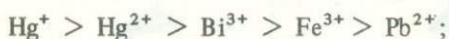
соединения и при этом осаждается гидроокись скандия  $Sc(OH)_3$ . Это комплексное соединение может быть разрушено и такими отнимающими карбонатные ионы катионами, как медь, отчасти свинец и кальций, которые образуют труднорастворимые карбонаты. Легкорастворимые комплексные соединения редких элементов, образованные с органическими составляющими, при окислении разрушаются, и соединения редких элементов осаждаются в виде гидроокисей или карбонатов (кадмий, скандий).

Зеличины окислительно-восстановительных потенциалов приведены выше. Однако, помимо прямого восстановления до низших степеней окислений ( $ReO_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $GeO$  и т.д.) или до элементарного состояния ( $Se$ ,  $Te$ ), восстановительная среда может влиять косвенно, а именно восстанавливая сульфатный ион до сульфидного, который при этом способен

осаждать в виде сульфидов Re, V, Te, Ge (?) и, в частности, кадмий, который сам по себе, под влиянием только восстановительной среды, не осаждается. При осаждении сульфидов тяжелых металлов (железа, меди и др.) происходит и соосаждение сернистых галлия, германия, таллия, рения.

Количество соосажденного германия сильно варьирует в зависимости от того, с гидроокисью какого элемента происходит соосаждение. Так, по Краускопфу, с  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  осаждается 95%  $\text{GeO}_2$ , с  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — 69%, с  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — 24%, с  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  — 5%. Эти данные свидетельствуют о различной возможности накопления германия в осадочных гидроокисных рудах железа, алюминия, марганца.

Рассмотренные примеры соосаждения тесно связаны с явлением сорбции. Известно, что в зависимости от сорбента сорбционные свойства ионов меняются. Однако, как показали исследования В.Л. Золотавина [17], изучившего на активной окиси алюминия ряд катионов, каждый предыдущий катион адсорбируется больше, чем последующие:



Не останавливаясь более подробно на концентрации биогенным путем и путем испарения растворов, рассмотрим распределение редких рассеянных элементов по главнейшим осадочным формациям, используя для этого несколько детализированную схему В.М. Гольдшмидта (рис. 3). Эта схема отвечает химической последовательности при процессах образования или выпадения осадков, которые сопровождаются постепенным возрастанием величины рН (остаточные, гидролизованные, окисленные фосфаты, карбонаты и продукты испарения).

Рассматриваемые десять редких и рассеянных элементов распределяются следующим образом: в глинах и бокситах — галлий, ванадий, скандий, возможно, индий; в бурых железняках (различного генезиса) — ванадий, индий, скандий, селен, теллур; в бурых железняках зоны окисления сульфидных месторождений — германий, кадмий и частично трехвалентный таллий; в марганцевых рудах (пирролюзиты и вады) — таллий, кадмий; в фосфоритах — ванадий, селен, немного галлия (кадмий, вопреки ожиданиям, не обнаружен); в карбонатах — кадмий; в каолинолитах — германий, ванадий, селен, возможно, рений; в осадочных сульфидах — рений, таллий, кадмий (?), германий (?); в гипсах — изредка селен (шести-валентный); в карналлитах — таллий.

Содержание в указанных осадочных образованиях рассматриваемых редких рассеянных элементов обусловлено металлогеническими особенностями областей сноса, палеогеографической обстановкой, характером протекавших гипергенных геохимических процессов и фациально-литологическими условиями осадкообразования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дудыкина А.С. К геохимии скандия. — Тр. ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
2. Гольдшмидт В.М., Петерс К. К геохимии скандия. — В кн.: Сборник статей по геохимии редких элементов. М.; Л.: ГОНТИ, 1938, с. 53.
3. Ферсман А.Е. Геохимия. Л.: Госхимтехиздат, 1939, т. 4, с. 33.
4. Mason V. Principles of Geochemistry. Ed. 2, N.Y., 1958. 310 p.
5. Хрущов Н.А., Круглова В.Г., Пенсионерова В.М., Панкова В.Е., Розовская Г.В. Распределение рения, селена и теллура в молибденовых месторождениях Советского Союза. — В кн.: Минерал. сырье. М., 1960, вып. 1.
6. Вершковская О.В., Краснова В.С., Салтыкова В.С., Первухина А.Е. Галлий. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 147 с.
7. Иванов В.В., Волкин В.Ю., Краснов А.А., Лизунов Н.В. Галлий. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 156 с.
8. Санделл Э.Б., Голдин С.С. Редкие металлы некоторых американских изверженных пород. — В кн.: Редкие элементы в изверженных породах и минералах. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, с. 183.
9. Петровская Н.В., Клименко Н.Г. Селен и теллур. — В кн.: Требования к качеству минерального сырья, 1960, вып. 71.
10. Синдеева Н.Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 257 с.
11. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М.: Изд-во АН СССР, 1954.
12. Тюрин И.В. К вопросу о природе фульвокислот почвенного гумуса. — Тр. Почвенного ин-та, 1940, с. 23.
13. Манская С.М., Дроздова Т.В., Емельянова М.П. Связывание урана гуминовыми кислотами и меланоидинами. — Геохимия, 1956, № 4.
14. Перельман А.И. Очерки геохимии ландшафта. М.: Географгиз, 1955. 392 с.
15. Щербина В.В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов. — Докл. АН СССР, 1949, 67, № 3.
16. Щербина В.В. Химия процесса минералообразования в осадочных породах. В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1956, кн. 4, с. 27.
17. Золотавин В.Л. Изучение хроматографического ряда катионов. — В кн.: Сборник статей по общей химии. М.: Изд-во АН СССР, 1953, № 1, с. 34.

### КОНЦЕНТРАЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ \*

Окислительно-восстановительные реакции земной коры изучены еще сравнительно мало, несмотря на их огромное участие в минералообразовательных процессах. Изучение этих реакций позволяет объяснить ряд закономерностей минеральных парагенезисов и сделать практически важные выводы об условиях образования месторождений полезных ископаемых. Окисление и восстановление приводят к изменению величины заряда иона; образовавшийся новый ион обладает химическими свойствами, отличными от свойств иона, из которого он произошел, что в первую очередь сказывается на растворимости. При этом возможно или повышение растворимости, что ведет к рассеянию, или уменьшение (часто резкое) растворимости, что приводит к выпадению данного эле-

\* Докл. АН СССР, 1949, 67, № 3, с. 507–510.

мента в осадок в виде его труднорастворимых соединений. Если в таком процессе участвуют большие массы вещества, это приводит к образованию месторождений полезного ископаемого.

В окислительно-восстановительных реакциях земной коры принимают участие следующие 34 элемента: H, C, N, O, P, S, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Se, Mo, (Ru), Pd, Ag, Sn, Sb, Te, I, Ce, W, Re, (Os), Pt, Au, Hg, Pb, Bi, U.

Встречающиеся в природе соединения разной степени окисленности будут представлены:

а) ионами низкой валентности, устойчивыми преимущественно при высоких температурах и встречающимися в минералах изверженных горных пород (в скобках даются валентности): Ti, V(3), Mo(4), Se, Te(2), As(3);

б) ионами, входящими в состав минералов как глубинных, так и поверхностных образований. Это наиболее распространенные в природе ионы, а именно Fe(2, 3), Ti(4), Cu(3), Mn(2), Ni(2), Co(2), Cu(0, 1, 2), Pb(2), U(4, 6), S(2<sup>-</sup>, 0, 6) и др.;

в) ионами высокой валентности, неустойчивыми в высокотемпературной магматической обстановке, но устойчивыми в условиях земной поверхности и преимущественно в обстановке нейтральных или щелочных растворов: V(5), Mn(4), Mo(5), Cr(6), Co и Ni(3), Se и Te(4), Pb(4) и др.;

Такое распределение ионов по степени их окисленности соответственно охватывает четыре большие группы природных минеральных образований, в которых протекают все окислительно-восстановительные реакции земной коры, а именно: 1) глубинные горные породы, 2) поверхностные неорганические ассоциации литофильных элементов, 3) сульфидно-арсенидные руды, 4) органические почвообразовательные продукты и природные каустобиолиты.

Наиболее распространенным среди химических элементов земной коры, встречающихся в разных степенях окисления, является железо. Поэтому естественным "нулевым уровнем" окисленной и восстановленной обстановки является среда, где количества ионов закисного и окисного железа равны между собой. Обстановку принято считать окислительной, если присутствуют ионы пентавалентного ванадия, шестивалентного хрома или двуокись марганца в слабокислой среде, окисляющие закисное железо до окисного, и восстановительной, если отсутствуют ионы трехвалентного железа и наряду с соединениями двухвалентного железа присутствуют соединения четырех- или трехвалентного ванадия, пяти- или четырехвалентного молибдена, трехвалентного хрома, четырехвалентного урана и т.д.

Последовательность окисления или восстановления отдельных ионов определяется рядом величин окислительно-восстановительных потенциалов. При этом всякий, выше стоящий в этом ряду элемент способен из низшей формы окислиться в высшую только после того, как нижестоящие ионы будут находиться в высшей степени своего окисления. Такая закономерность, построенная на величинах окислительно-восстановительных потенциалов, прекрасно объясняет парагенетические взаимоотноше-

ния природных минералов. Так, пиролюзит или ванадинит не могут быть в парагенезисе с мелантеритом и, наоборот, с ярозитом могут ассоциировать соли не только пентавалентного, но и четырехвалентного ванадия. Однако закономерности, выводимые из стандартных таблиц окислительно-восстановительных потенциалов, полученные для слабокислых или нейтральных растворов, не применимы к щелочной среде, где для ряда ионов величины потенциалов значительно и различно для разных ионов снижаются.

Такое снижение обуславливает их более легкую окисляемость в щелочной среде (как кислородом, так и многими другими окислителями), но в то же время меняет и последовательность окисляемости. Так, если в кислой среде последовательность окисляемости для ряда элементов выражается рядом одновалентная медь — четырехвалентный уран — двухвалентное железо — пентавалентный молибден — четырехвалентный ванадий — двухвалентный марганец, то для щелочной среды этот ряд будет выглядеть так: легче всего будет окисляться четырехвалентный ванадий, затем пентавалентный молибден, затем закисное железо, четырехвалентный уран, двухвалентный марганец и, наконец, одновалентная медь. Этот второй ряд наглядно показывает, как резко меняются взаимоотношения в зависимости от щелочности или кислотности среды, что необходимо иметь в виду при изучении парагенетических ассоциаций разной степени окисленности или условий концентрации и рассеяния под влиянием окисления или восстановления.

Наконец, надо помнить и тот термодинамический закон, что с повышением концентрации повышается окислительная способность, и наоборот, тем сильнее действия восстановителя, чем ниже его концентрация. Таким образом, специфика окислительно-восстановительных реакций земной коры определяется:

- а) количественным соотношением химических элементов земной коры, встречающихся в разных степенях окисления;
- б) одновременным совместным присутствием многих из них, что обуславливает сопряженные окислительно-восстановительные реакции;
- в) преобладанием щелочной среды, в которой протекают природные процессы;
- г) внешними геологическими факторами.

Антагонистические соотношения между окислением и восстановлением соответствуют таковым в процессах концентрации и рассеяния. Форма переноса элемента обычно отличается от формы его осаждения, потому что из растворимого соединения он должен перейти в нерастворимое. Этот переход в огромном большинстве случаев бывает связан с процессами окисления или восстановления. Поэтому, естественно, элементы, концентрирующиеся при окислении, обычно при восстановлении рассеиваются и, наоборот, некоторые элементы, легко растворимые в виде соединений высшей окисленности, выпадают в осадок при восстановлении.

В результате процессов окисления концентрируются соли тяжелых металлов, образующихся при окислении кислот ванадиевой, молибденовой, хромовой, мышьяковой, селенистой, теллуристой, отчасти серной и

фосфорной, в виде встречающихся в поверхностной зоне ванадинита, фольборгита, вульфенита, повелита, крокоита, скородита, халькоменита, эммонита и др., где процессы окисления достигли своего полного развития.

При окислении легколетучих элементов происходит их концентрация. Водород образует воду, способную, кроме того, входить в состав многих минералов; азот, окисляясь, концентрируется в форме нитратов (месторождения селитры); летучие соединения серы, окисляясь, концентрируются в форме сульфатов (гипс, барит).

У громадного большинства элементов гидролизуеться высокоокисленных соединений больше, чем гидролизуеться низкоокисленных; таковы Fe, Mn, Co, Ni, Ti, Pb, (Ce). Поэтому при окислении в поверхностных условиях они, гидролизуясь, выпадают в осадок и концентрируются.

Наоборот, у таких элементов, как медь, уран, молибден, отчасти ванадий, и хром, рений, соединения высших степеней окисления гидролизуются труднее, чем низших, поэтому эти элементы концентрируются в результате восстановительных реакций, и в в природе их месторождения образуются в восстановительной среде (угленосные или нефтепроизводящие свиты, бассейны с сероводородным заражением и т.д.). Каломель  $HgCl$  также труднее растворима, чем  $HgCl_2$ . Сюда же должен быть отнесен ряд элементов, которые способны восстанавливаться до металла, в форме которого, выпадая в осадок, они концентрируются. Таковы Au, Ag, Cu, Bi, отчасти As и платиновые металлы, которые в форме растворимых соединений (в окисленной зоне сульфидных месторождений) присутствуют редко и в ничтожных количествах. Наконец, к числу этих же элементов должен быть отнесен и углерод, весьма легкоподвижный в форме своей двуокиси и в результате фотохимических реакций и последующей метаморфизации органического вещества концентрирующийся в форме угля или в результате минералообразовательных процессов в форме графита. Резким исключением является ртуть, которая в форме металлической ртути обладает значительно большей подвижностью и способностью к рассеянию, чем киноварь.

Наконец, в восстановительной форме, т.е. в соединении с металлами, концентрируются такие элементы, как сера, селен, теллур, образуя многочисленные сульфиды, селениды и теллуриды.

Из рассмотренных многочисленных примеров видно, что многие элементы образуют месторождения полезных ископаемых только в результате процессов окисления; таковы марганцовые руды, большинство месторождений железных руд (бурые железняки, гематиты, отчасти также и магнетитовые месторождения). С другой стороны, процессы восстановления приводят к образованию месторождений самородных металлов и их сульфидов, к образованию медистых песчаников, к накоплению ванадия и урана в толщах, содержащих органические остатки (песчаники Юта и Колорадо в США), к накоплению молибдена и рения в некоторых битуминозных песчаниках.

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПЕРЕНОС ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА\*

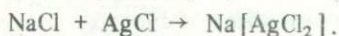
Комплексные соединения играют важную роль в переносе химических элементов в зоне гипергенеза. В результате этого переноса происходит концентрация одних элементов (достигая иногда масштабов промышленных месторождений) и рассеяние — других. Эти комплексные соединения представлены как органическими аддендами (почвенными кислотами), так и неорганическими (карбонатными, фосфатными и т.д.) комплексами. Миграционная способность многих элементов в виде комплексных соединений становится значительно более высокой. Однако комплексные соединения, в виде которых химические элементы значительно расширяют свои геохимические проявления, остаются до настоящего времени еще очень мало изученными.

В 1944 г. В.С. Соболев [1], правильно критикуя злоупотребление понятием "комплексные соединения", дал четкое разграничение между комплексными соединениями и двойными солями на основе величины электрвалентных усилий связи применительно к кристаллам, оговорив, что для растворов существуют иные критерии. В качестве такого критерия существования комплексов мы пользуемся изменением химических свойств комплексного аниона по отношению к элементарному иону.

Многие химические элементы, как окисное железо, титан, цирконий, уран, олово, скандий, серебро, золото и др., в виде простых катионов в нейтральных водных растворах поверхностной зоны, являются неподвижными, и если бы не было других форм переноса, эти элементы не участвовали бы в геохимической миграции. Причиной является легкая гидролизуемость солей этих элементов с выпадением гидроокисей (минералы лимонит, бадделейит, беккерелит и др.) или труднорастворимых солей, а такие элементы, как золото и серебро, переходят в самородное состояние и вследствие этого не мигрируют.

Если же эти катионы образуют сложные комплексные ионы, при этом обычно, переходя в анионы, то их химические свойства резко изменяются. В большинстве случаев увеличивается растворимость, резко изменяются окислительно-восстановительные потенциалы, элементы приобретают большую миграционную способность [2].

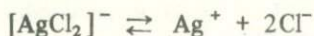
Образуя комплексный анион, многие катионы перестают осаждаться теми ионами, которые с ними образуют труднорастворимые осадки. Например, при воздействии на труднорастворимый  $\text{AgCl}$  (минерал кераргирит) концентрированных растворов хлористого натрия, происходит растворение серебра:



Из этих растворов серебро не осаждается ни  $\text{CO}_3^{2-}$ , ни  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионами. Однако имеются анионы, которые даже из прочно построенных комплексов способны осаждать катион, в данном случае для комплекса  $[\text{AgCl}_2]^-$  таким осадителем является сульфидный анион  $\text{S}^{2-}$ . Объясняется этот процесс тем, что как бы ни был прочен комплексный ион, он всегда в

\* Геохимия, 1956, № 5, с. 54–60.

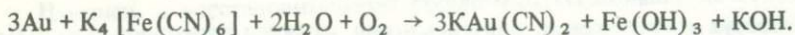
Большой или меньшей степени диссоциирует на простые ионы по схеме.



$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]^2}{[\text{AgCl}_2^-]} = 2,3 \cdot 10^{-6}$$

где  $K$  — постоянная величина, носящая название "константы нестойкости", в данном случае равная  $2,3 \cdot 10^{-6}$ . Чем меньше константа нестойкости, тем прочнее комплекс; увеличение величины этой константы обозначает переход от комплексных соединений к двойным солям (например, карналлит  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Таким образом, наряду с комплексом в растворе всегда присутствует незначительное количество элементарных ионов. Если их концентрация выше, чем концентрация, следующая из произведения растворимости труднорастворимого соединения (для  $\text{Ag}_2\text{S}$  произведение растворимости очень мало и равно  $5,5 \cdot 10^{-57}$ ), то в таком случае происходит выпадение осадка, т.е. серебряно-хлоридный комплекс разлагается сульфидным ионом и осаждается аргентит  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Легкая диссоциация натро-хлоридного серебра заставляет считать, что перенос серебра в зоне гипергенеза происходит преимущественно в виде комплексов с органическими соединениями. Однако тот же сульфидный ион не является осадителем железа, соединяющегося в прочные комплексы с почвенными кислотами, потому что образующаяся за счет их диссоциации концентрация катионов железа ниже, чем концентрация ионов железа, отвечающая произведению растворимости  $\text{FeS} = 3,7 \cdot 10^{-19}$ . Этим, в частности, объясняется, почему в северных болотах, богатых органическими соединениями, несмотря на сильновосстановительную среду, способную восстановить сульфаты до сульфидов, сернистого железа не образуется (если железно находится в растворенном состоянии в форме гуматов). Комплексные соединения играют роль своеобразных растворителей, если образующееся при этом новое комплексное соединение менее диссоциировано, чем предыдущее. Так, устойчивое в отношении кислот металлическое золото растворяется в нейтральном растворе ферроцианида калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , разрушая очень прочный ферроцианидный комплекс и осажая из него гидроокись железа:



Реакции, протекающие по этому принципу, могут иметь значительно большее распространение в природе, чем это в настоящее время известно. Так, например, если гидроокись железа для своего растворения требует достаточно кислой среды (по нашим данным, рН начала гидролиза 0,1 н. раствора  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 2,48$ ), то та же гидроокись железа способна растворяться, например, в нейтральных растворах лимоннокислых солей щелочных металлов с образованием комплексов. По такому же типу, возможно, происходит растворение лимонита под действием щелочных солей органических кислот почв, когда железо с гумусовыми кислотами образует комплексный анион, а роль катиона играют щелочи.

Аналогичные реакции, как показывают исследования, характерны и для гидроокисей алюминия, титана, циркония, урана, меди, возможно,

также молибдена, ванадия и других элементов, способных накапливаться в осадочных горных породах, содержащих органическое вещество. Очень большое значение комплексные соединения имеют для объяснения миграции и распределения малых примесей и редких элементов в почвах, содержание и распределение которых изучались А.П. Виноградовым и его сотрудниками [3].

В 1949 г. Шнейдереном [4] описаны повышенные концентрации титана, ванадия, хрома, молибдена, никеля и некоторых других элементов в осадочных породах; перенос титана в виде золей  $Ti(OH)_4$  вряд ли может объяснить столь повышенное содержание его. Гораздо более вероятно для ряда пород, содержащих органическое вещество, объяснение концентрации этих элементов за счет разложения растворимых гуматных комплексов и за счет сорбции растворимых соединений органическим веществом осадочных пород. Таким образом, благодаря процессам комплексообразования значительно расширяется круг химических реакций зоны гипергенеза и многие кажущиеся непонятными явления в процессах растворения и отложения минералов получают свое объяснение из химии комплексных соединений. Способность химических элементов образовывать комплексные соединения определяется строением электронной оболочки их атомов, величиной валентности и размером радиусов ионов, а также их поляризацией и характером связи.

Ионы халькофильных элементов с 18-электронными внешними оболочками энергичнее образуют комплексы, чем сходные 18-электронные ионы литофильных элементов.

Увеличение валентности и понижение величины ионного радиуса (и то и другое усиливает поляризующее действие катиона) благоприятствует комплексообразованию и в первую очередь отражается на природе химической связи. Зависимость между валентностью и ионным радиусом выражена на диаграмме ионных потенциалов (рис. 1).

Явление образования комплексных ионов с точки зрения энергии кристаллической решетки рассмотрено А.Е. Ферсманом [5].

Если не рассматривать такие анионы, как  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ , то характерными комплексообразователями являются Be, Al,  $Fe^{3+}$ , Ti, Zr,  $Sn^{4+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $U^{6+}$  и в несколько меньшей степени  $-Cr^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ , редкие земли,  $U^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Mo^{6+}$  и возможно, Nb и Ta, которые в этом отношении почти не изучены [6].

Нетрудно видеть, что эти элементы-комплексообразователи занимают средний сектор диаграммы и обладают средними значениями величины ионных потенциалов.

Ионы с очень высокими ионными потенциалами образуют анионы типа  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ , а обладающие низкими значениями этой величины — щелочи, щелочные земли — комплексов не образуют.

У халькофильных элементов поляризационные свойства проявляются значительно интенсивнее; они возрастают с увеличением порядкового номера элемента и соответственно увеличивается их способность к образованию комплексных соединений  $Au > Ag > Cu$ ;  $Hg > Cd > Zn$  и т.д.

При большой близости химических свойств алюминия и галлия способность к образованию комплексов проявлена у последнего более ин-

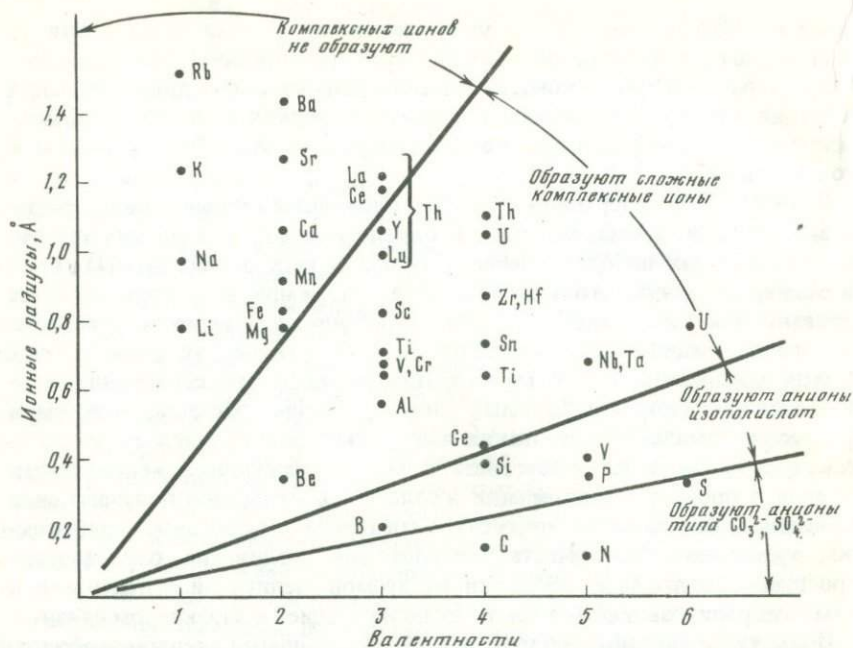


Рис. 1. Положение элементов, образующих сложные комплексы, на диаграмме ионных потенциалов

тенсивно. Она слабее представлена у ионов с  $18+2$ -электронной оболочкой, т.е. у  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Bi^{3+}$ , причем она возрастает от  $Tl^+$  к  $Bi^{3+}$  и в геохимической миграции висмута играет отчетливую роль. Как правильно отмечают химики [7], в Периодической системе элементов (в ее "развернутом" написании) способность к образованию комплексных соединений увеличивается по мере удаления от нулевой группы.

Чем прочнее комплексный ион, тем слабее его гидролизуемость поверхностными нейтральными или слабощелочными водами, а следовательно, тем выше миграционная способность элемента. Чем прочнее комплексный ион, тем ниже концентрация свободных ионов, входящих в состав комплексного аниона, а для элементов с различными степенями окисления это означает понижение окислительно-восстановительного потенциала.

В силу различной прочности комплексов у разных элементов [8] окислительно-восстановительные потенциалы также очень сильно изменяются; окислительно-восстановительные реакции протекают часто в противоположном обычному направлению и в меньшей мере зависят от величины рН среды. Понижение окислительно-восстановительного потенциала с увеличением прочности комплекса можно показать на примере соединений золота. Если окислительно-восстановительный потенциал золота равен  $+1,5B^*$  согласно реакции  $Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^- = 1,50B$ , то для хлораурат-

\*Цифровые данные заимствованы у В. Латимера [9].

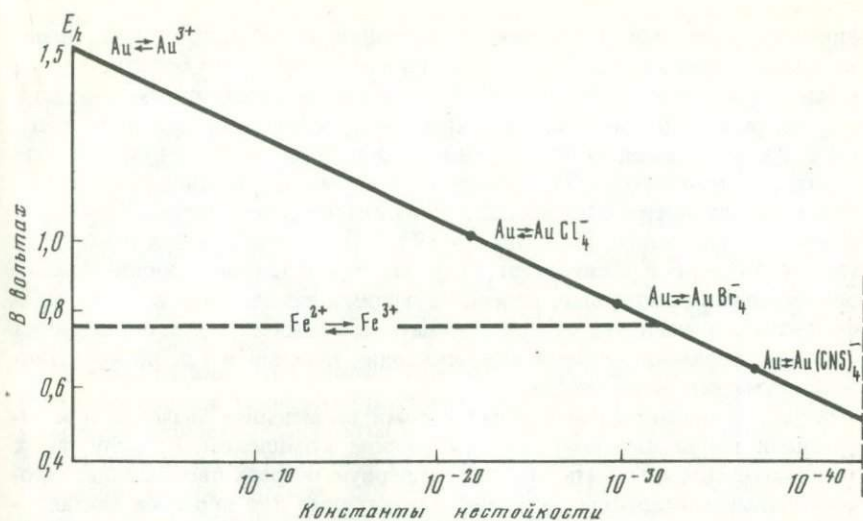


Рис. 2. Уменьшение окислительно-восстановительного потенциала золота с уменьшением прочности его комплексов

ного комплекса он равен  $Au \rightarrow AuCl^- = +1,0B$  и соответственно для бромидного  $+0,82B$ , а для роданидного  $Au \rightarrow Au(CNS)_4 = 0,66B$  (рис. 2).

У золота не исключена возможность образования с какой-либо из многочисленных органических кислот почв комплексов с еще меньшими константами нестойкости, для которых окислительно-восстановительный потенциал будет еще ниже и возможность существования таких комплексов в условиях зоны гипергенеза становится реальной.

Явление обогащения золотом отработанных золотоносных россыпей за счет переноса золота растворами почвенных кислот описано еще в 1930 и 1931 гг. Ф. Фрейзе [10, 11]. Критические замечания по поводу этих статей [12] вряд ли могут быть поддержаны, так как известный факт нарастания кристаллических граней (октаэдры) на окатанных самородках золота в некоторых золотоносных россыпях Урала является наглядным подтверждением возможности переноса золота гуматными растворами. При величине константы нестойкости золото-гуматных комплексов, близкой к таковой золото-роданидных, золото способно окисляться даже свободными ионами трехвалентного железа, переходя в раствор в виде гуматов. Обилие и непостоянство состава почвенных кислот лишают возможности говорить об определенных величинах констант соответствующих комплексов у золота. Заметное обогащение серебром до 20 г/т некоторых нижнекарбонных песчаников, содержащих в своем известково-глинистом цементе остатки органических соединений, может быть также объяснено за счет поступления серебра в виде легкорастворимых органических комплексов и их дальнейшего разложения.

Накопление лимонитов на дне озер в северных областях СССР (болотные руды) за счет разложения гуматов железа, выщелоченного поч-

венными кислотами [13] при образовании подзолистых почв, носит гостолько широкий масштаб, что в старину в России эти болотные руды служили предметом добычи. Наблюдавшийся геологами процесс нарастания граней на окатанных зернах циркона в горючих сланцах легче всего может быть объяснен за счет переноса и переотложения циркония в виде гуматных комплексов. Только за счет гуматных комплексов можно объяснить повышенное содержание в некоторых углях титана, описанное Джонсом и Миллером [14] (до 16–19%  $TiO_2$  в золе!), а для некоторых углей СССР — Н.В. Рентгартен [15]. Наряду с широко проявленными сорбционными процессами, способствующими накоплению в углях многих редких элементов, нельзя отрицать возможность для образования труднорастворимых гуматов или осаждения кальция и т.д. легкорастворимых гуматных комплексов.

Наряду с органическими комплексами не меньшее значение для гипергенной миграции имеют и неорганические комплексы. К числу таких комплексов должны быть отнесены в первую очередь двойные щелочно-карбонатные комплексы, особенно характерные для переноса лантаноидов и актиноидов. Повышенное содержание скандия в некоторых фосфоритах и других осадках, а также химический перенос в карбонатных водах редкоземельных элементов с некоторым обогащением иттриевыми редкими землями приходится объяснить их переносом в виде комплексных соединений типа  $Na_3 [Sc(CO_3)_3]$ .

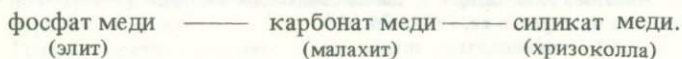
Присутствие в природе комплексных карбонатов шестивалентного урана в виде минералов свартцита, андерсонита, байлеита и шрекингерита является убедительным доказательством гипергенного переноса урана в форме  $Na_4 [UO_2(CO_3)_3]$  с выпадением в осадок труднорастворимых комплексов  $MgCa [UO_2(CO_3)_3] \cdot 12H_2O$  (свартцит) или в виде андерсонита  $Na_2Ca [UO_2(CO_3)_3] \cdot 6H_2O$ , в котором кальцием замещена только половина натрия легко растворимого натриевого урано-карбонатного комплекса.

Несколько иначе с урано-карбонатными комплексами реагируют ионы меди, которые, отнимая карбонатный ион с образованием малахита, разрушают урано-карбонатные комплексы и приводят к выпадению урана в форме тех или иных гипергенных минералов, тесно ассоциирующихся с малахитом. Образование карбонатных растворимых комплексов для тория протекает труднее, чем для шестивалентного урана; они менее стойки, но, однако, только ими могут быть объяснены процессы химического перемещения тория в зоне гипергенеза.

Несмотря на то что 0,1 н. растворы медных солей, по данным Х.Т. Бриттона [16], начинают уже гидролизываться при pH 5,4, некоторые медные минералы, как, например, хризоколл  $CuSiO_3 \cdot H_2O$ , образуются из щелочной среды, следовательно, приходится принять существование форм медных соединений, растворимых в щелочной среде. Такие соединения хорошо известны из химии в виде медно-аммиачных комплексов  $[Cu(4NH_3)]^{2+}$  или в виде легко растворимых в щелочной среде виннокислого соединения меди ("фелингова жидкость"), являющегося модельным соединением, объясняющим перенос меди с органическими кислотами почвы в условиях даже слабощелочной среды.

К числу таких легкорастворимых комплексов меди должны быть отнесены растворы карбоната в растворе бикарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3 = 8-9 \text{ г/л}$ ), а также в растворе фосфата натрия или, что то же самое, фосфата меди в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Эти растворы, полученные автором совместно с Л.И. Игнатовой [17], обладают более глубокой окраской, чем обычные соли меди, напоминая собой по цвету соли четырехвалентного ванадия. При содержании меди  $\text{Cu}^{2+} = 1,1326 \text{ г/л}$  рН этого раствора был 10,51. Окраска раствора и высокое содержание меди при таком высоком значении рН могут быть отнесены только за счет образования комплексных фосфато-карбонатных соединений меди. И хотя в химии известны комплексы (или двойные соли) состава  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{Na}_2\text{CO}_3$ , из этих растворов удавалось осаждать не фосфато-карбонат, а голубой карбонат меди — азурит (?)  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Подтверждение существования фосфато-карбонатных комплексов мы имеем из состава минерала брэдлейита  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)\text{CO}_3$ . Непосредственным воздействием углекислоты на карбонаты меди нам не удавалось получить азурит, но он получался из фосфато-карбонатных комплексных солей меди. Таким образом, для образования азурита, т.е. более богатого углекислотой соединения, чем малахит, видимо, требуется вмешательство некоторого "посредника", каковым являются фосфато-карбонатные соединения меди. Полученный голубой осадок азурита в результате гидролиза переходил в зеленый осадок малахита. Аналогичный процесс наблюдается в природе, но обратный процесс неизвестен. Только за счет реакций в щелочной среде, в которой элементарный ион меди нерастворим, но, как показывают приведенные выше реакции, растворимы комплексные соединения меди, могут быть легко объяснены протекающие в природе замещения в ряду медных минералов



Произведенные нами аналогичные реакции с солями серебра не дали того же эффекта, что с солями двухвалентной меди. Свинец по сравнению с медью обладает меньшей способностью к комплексообразованию, но у висмута стремление к образованию комплексных соединений снова возрастает, объясняя еще почти не изученную миграцию висмута в зоне гипергенеза.

Изложенные данные свидетельствуют о весьма большой роли комплексных соединений в гипергенной миграции химических элементов. Благодаря комплексным соединениям миграционная способность значительно расширяется. Она прекращается либо в результате образования труднорастворимых солей (типа свартцита  $\text{MgCa}[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) или нерастворимых кальциевых солей гуматных комплексов, либо в результате разрушения комплекса как под действием отдельных ионов ( $\text{Cu}^{2+}$  для урано-карбонатных комплексов), так и при разрушении гуматных комплексов в результате окисления их кислородом воздуха. Образование характерных "ржавых" пленок гидроокиси железа (образование лимонита из гуматных комплексов железа) на поверхности воды болот северных районов является яркой иллюстрацией этого процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Соболев В.С.* Кристаллохимия двойных солей и их роль в петрологии и минералогии. — Изв. АН СССР. Сер. геол. 1944, № 5.
2. *Яцимирский К.Б.* Устойчивость комплексных соединений в водных растворах. — Усп. химии, 1953, 22, № 4.
3. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1950.
4. *Schneiderhöhn H.* Das Vorkommen von Ti, V, Cr, Mo, Ni und einigen anderen Spurenelementen in deutschen Sedimentgesteine. — Neues Jahrb. Min. Geol. etc. Abt. A. Monatsh, 1949, N. 1/3, S. 50.
5. *Ферсман А.Е.* Геохимия. Л.: Химтеорет, 1937, т. 3, с. 57, 126–129, 297.
6. *Hein Fr.* Chemische Koordinationslehre. Leipzig, 1954, 17.
7. *Гринберг А.А., Яцимирский К.Б.* Периодический закон Д.И. Менделеева и устойчивость комплексных соединений. — Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1952, № 2.
8. *Яцимирский К.Б.* Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951.
9. *Латимер В.* Окислительные состояния элементов и их потенциалов в водных растворах. М.; Л.: Изд-во иностр. лит., 1954.
10. *Freise F.* Vertrachtung von Lagerstättenbestandteilen durch Huminsäuren. — Metall und Erz., 1930, 27, N 17.
11. *Freise F.* Transportation of gold by organic underground solutions. — Econ. Geol., 1931, 26, N 4.
12. *Fetzer W.G.* Transportation of gold by organic solutions. — Econ. Geol., 1934, 29, N 6.
13. Материалы по изучению органического вещества почв. Тр. Почвенного ин-та АН СССР, 1940, 23, 146 с.
14. *Jones J.H., Miller J.M.* The occurrence of Ti and Ni in the ash from some special coals. — Chem. a. Ind., 1939, 58, N 11.
15. *Ренгартен Н.В.* Новообразования минералов титана в песчаных породах угленосных свит. — В кн.: Совещание по минералогии осадочных образований: Тез. докл. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1955, с. 69.
16. *Бриттон Х.Т.* Водородные ионы. Л.: Госхимиздат, 1936.
17. *Щербина В.В., Игнатова Л.И.* Новые данные по геохимии меди в зоне гипергенеза. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1955, 34, № 3.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	3
Глава 1	
ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. СИЛИКАТЫ . . . . .	5
К геохимии силикатных расплавов . . . . .	5
Окислительные и восстановительные реакции в магме . . . . .	13
О геохимических условиях выделения окисных соединений из силикатов . . . . .	18
Различия геохимических процессов, протекающих с участием калия и натрия . . . . .	26
Новые данные по физико-химии силикатных расплавов . . . . .	34
К геохимии титана . . . . .	40
Геохимия элементов средней распространенности . . . . .	49
Геохимические особенности безглиноземистых силикатов бария . . . . .	54
Глава 2	
ХИМИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ . . . . .	58
Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации . . . . .	58
Значение форм переноса химических элементов в образовании руд . . . . .	69
Нахождение элементов в природе в виде хлоридов или фторидов в зависимости от положения элементов в Периодической системе . . . . .	78
Парагенезис разобщенных элементов . . . . .	82
Факторы, влияющие на эндогенное распределение и концентрацию бериллия и лития . . . . .	88
Геохимические особенности элементов диагонального ряда Периодической системы Ti-Nb-W . . . . .	99
Существуют ли тиосульфаты в гидротермальных растворах? . . . . .	102
О формах переноса тория в гидротермальных растворах . . . . .	105
О влиянии условий среды на образование парадоксальных карбонатных соединений в природе . . . . .	108
О химических реакциях земной коры . . . . .	111
Проблема геохимии редких элементов . . . . .	118
Глава 3	
ИЗОМОРФИЗМ И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ . . . . .	126
К вопросу о компенсационном изоморфизме . . . . .	126
Химические и кристаллохимические факторы устойчивости минералов . . . . .	130
О влиянии давления на изоморфные замещения . . . . .	136
О разделении изоморфных элементов . . . . .	143
Взаимосвязь явлений минералообразования и изоморфизма . . . . .	149
Границы изоморфной смешимости в зависимости от генетических условий . . . . .	159
Причины ограничения изоморфизма . . . . .	166
Изоморфные пути марганца . . . . .	169
Глава 4	
ГЕОХИМИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ . . . . .	180
К геохимии сульфидной серы: взаимосвязь сульфидов и окислов . . . . .	180
Природные химические соединения сульфидной серы . . . . .	185

К кристаллохимии сульфидов . . . . .	191
Химические реакции в природных сульфидных системах . . . . .	197
Геохимическое значение системы Cu-As-S . . . . .	208
Химические соотношения минералов системы $Ag_2S-(FeS, Fe_2S_3)-SnS_2$ . . . . .	220
Сульфидные минералы как геохимические индикаторы . . . . .	227
Степени сульфидизации минералов . . . . .	240
О химических реакциях в природных сульфидных системах меди, железа и мышьяка . . . . .	248
Аномальные особенности цинка . . . . .	253

## Глава 5

<b>ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГЕОХИМИИ. ЗОНЫ ОКИСЛЕНИЯ. ГИПЕРГЕНЕЗ . . . . .</b>	<b>256</b>
Геохимическая эволюция зоны окисления сульфидных месторождений . . . . .	256
Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза . . . . .	261
Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов . . . . .	271
Комплексные соединения и перенос химических элементов в зоне гипергенеза . . . . .	275

Владимир Витальевич Щ е р б и н а

### МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

*Утверждено к печати ордена Ленина Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского*

Редактор издательства И.А. Кли н ц о в а

Художник В.В. Ф и р с о в а. Художественный редактор Н.Н. В л а с и к

Технический редактор Н.М. П е т р а к о в а. Корректор В.Н. П ч е л к и н а

ИБ № 17239

Подписано к печати 31.10.80. Т. — 19309. Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1

Печать офсетная. Усл.печл. 17,8. Уч.-издл. 23,2

Тираж 1350 экз. Тип. зак. 1648. Цена Зр. 60к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука", 199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

3 р. 60 к.

3472