

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,
МИНЕРАЛОВ,
ГОРНЫХ ПОРОД
И
ПРИРОДНЫХ РАСТВОРОВ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МОСКОВСКОЕ ОБЩЕСТВО ИСПЫТАТЕЛЕЙ ПРИРОДЫ
СЕКЦИЯ ПЕТРОГРАФИИ

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,
МИНЕРАЛОВ,
ГОРНЫХ ПОРОД
И ПРИРОДНЫХ РАСТВОРОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

Москва 1982



3817

В сборнике затрагивается весьма сложная и актуальная проблема — кислотно-основные свойства природных образований. Авторы обсуждают различные свойства как простых (химические элементы), так и сложных по строению и составу минералов и горных пород, рассматривают закономерности кислотно-основной эволюции минерализующих растворов и магматических расплавов. Много внимания в сборнике уделяется данным новейших физико-химических и физических расчетов и экспериментов для определения кислотно-основных характеристик природных образований.

Книга представляет интерес для широкого круга петрологов, минералогов, геохимиков, а также геологов, изучающих месторождения полезных ископаемых.

Ответственные редакторы:

член-корреспондент АН СССР А.А. МАРАКУШЕВ,
кандидат геолого-минералогических наук А.Д. ПРАКЧЕЕВ

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ,
МИНЕРАЛОВ, ГОРНЫХ ПОРОД И ПРИРОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Утверждено к печати Московским обществом испытателей природы

Редактор издательства *В.П. Большаков*

Художественный редактор *С.А. Литвак*. Технический редактор *С.М. Бякерева*
Корректор *Т.И. Шеполова*

ИБ № 24283

Подписано к печати 02.08.82. Т — 12527. Формат 60 x 90 1/16
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная. Усл.печ.л. 13,5 + 0,2 вкл.
Усл.кр.-отт. 13,8. Уч.-изд.л. 16,6. Тираж 1100 экз. Тип. зак. 1531. Цена 2 р. 50 к.

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая работа затрагивает весьма сложную и актуальную проблему — кислотно-основные свойства природных образований. В ней рассматриваются свойства как простых (химические элементы), так и весьма сложных по строению и составу природных веществ.

Работа состоит из двух больших частей. В первой разбираются кислотно-основные характеристики химических элементов, минералов и горных пород, во второй — кислотно-основные свойства природных растворов и магматических расплавов. Каждая из частей имеет определенную методическую направленность.

Первую часть открывает статья А.А. Маракушева, в которой анализируются кислотно-основные свойства химических элементов. Автор строит свой разбор на основе расчета электросродства элементов, которое вычислялось с использованием их средних потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону. Такой подход позволил охватить всевозможные степени окисления элементов, выяснить их экстремальные окислительные состояния и выработать расширенный вариант их периодической системы.

Статья А.А. Годовикова касается связи кислотно-основных свойств химических элементов с их электроотрицательностью. При этом автор рекомендует измерять ее величинами орбитальных и обратных орбитальных радиусов, а также специальных энергетических характеристик, отвечающих кулоновскому взаимодействию отрываемого электрона с атомом или с атомным остовом соответствующего заряда.

В статье В.А. Жарикова описываются критерии и методы оценки кислотно-основных свойств минералов и среды минералообразования. Здесь сначала рассматриваются некоторые понятия и определения, а затем способы оценки кислотности-основности минералов и их парагенезисов. Предлагается общая энергетическая кислотно-основная характеристика минералов и соединений — условный потенциал ионизации. Для более разностороннего анализа режима кислотности-основности среды минералообразования рекомендуется использовать эффективный химический потенциал иона водорода как показатель кислотности в водной среде и эффективный химический потенциал иона кислорода как показатель основности в расплавах.

В статье А.Д. Ракчеева обращается внимание на зависимость состава, физических свойств и кислотно-основных характеристик рудных минералов от химизма (основности) вмещающих пород. В качестве наилучшего параметра, пригодного для характеристики кислотно-основных свойств как твердых кристаллических, так и жидких веществ, предлагается электрохимический потенциал, который может быть рассчитан или определен экспериментально. Этот параметр, будучи величиной интенсивной, может выравниваться в каждой фазе равновесной системы, и по этой причине его одновременно можно использовать и в качестве критерия минеральных равновесий. Автор приводит данные по сопоставлению расчетных и экспериментальных характеристик, уделяя много внимания новым способам расчета величин электронного сродства и электрохимического потенциала кристаллических веществ. С помощью предлагаемого способа определения кислотно-основных свойств минералов, пород и руд, по мнению автора, можно объяснить многие явления и особенности процессов рудообразования.

В статье М.Б. Эпельбаума и др. говорится об экспериментальном использовании рентгено-электронных спектров минералов для характе-

ристики их кислотно-основных свойств. По данным авторов, наблюдается некоторая корреляция полученных величин с энергией химической связи вещества, хотя полученные ими энергетические величины (500 и более эВ) на два с лишним порядка превосходят величины энергий кислотно-основных взаимодействий между твердыми фазами и растворами: кислотно-основные свойства их определяются в основном внешними (валентными) и квазисвободными электронами, а энергия удаления последних обычно не превышает первых электронвольт.

В статье Н.Ф. Челищева излагаются результаты экспериментальных исследований по взаимодействию алюмосиликатов с растворами разной кислотности. Установлено, что характер такого взаимодействия в значительной степени определяется отношением кремния к алюминию в кислородных тетраэдрах алюмосиликатов: чем ниже это отношение в алюмосиликатах, тем они более кислотоустойчивы. Дается характеристика ионообменных свойств ряда минералов, что имеет большее прикладное значение.

Много внимания в работе уделено рассмотрению закономерностей формирования различных метасоматитов как при региональном, так и локальном околорудном метаморфизме. Условия проявления кислотного выщелачивания и метасоматоза позднещелочной стадии в метаморфических породах разной глубинности характеризуются в статье В.А. Глебовицкого и С.А. Бушмина. На основе анализа региональной метасоматической зональности показано различие в рядах относительной подвижности компонентов в условиях разных глубин.

В статье Е.И. Венцловайте описываются (с привлечением термодинамических расчетов и данных по экспериментальному синтезу минералов) физико-химические, в частности кислотно-основные, условия образования околорудных метасоматитов одного из колчеданно-полиметаллических месторождений Рудного Алтая.

Вторая часть работы открывается рассмотрением эволюции кислотно-основных изменений восходящих гидротермальных растворов. В.Н. Румянцев и И.Г. Ганеев показывают, что одним из основных механизмов эволюции кислотности—щелочности гидротермальных растворов является пространственная дифференциация последних.

В работах приводятся также данные по характеру и закономерностям изменения кислотно-основных свойств природных растворов при формировании месторождений полезных ископаемых (статьи Н.В. Петровской и М.И. Новгородовой, Л.К. Яхонтовой) и метаморфических толщ (статья В.М. Кастрыкиной и С.О. Фирсовой), а также по экспериментальному моделированию различных метасоматических колонок в условиях меняющейся кислотности—основности метаморфизирующих растворов (статья Г.П. Зарайского).

Особый раздел составляют статьи А.Д. Кузнецова, М.Б. Эпельбаума, А.М. Батановой, О.И. Яковлева и О.В. Парфеновой, рассматривающие кислотно-основные свойства силикатных расплавов, которые отвечают тем или иным горным породам, и закономерности кристаллизации расплавов с разными добавками летучих компонентов и в условиях вакуума.

Предлагаемый сборник по замыслу авторов должен облегчить понимание и изучение многих явлений и процессов кислотно-основного взаимодействия при образовании магматических и метаморфических горных пород, околорудных метасоматитов и руд. Решение вопросов, затронутых в статьях сборника, будет способствовать дальнейшему развитию и совершенствованию научных основ петрологии, минералогии, геохимии и учения о полезных ископаемых.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ
ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, МИНЕРАЛЫ
И ГОРНЫЕ ПОРОДЫ

УДК 549.623.7.001.5

А.А. Маракушев

**КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И ИХ ЭКСТРЕМУМЫ**

В геохимических процессах кислотно-щелочные свойства химических элементов не проявляются непосредственно, а отражают сложные процессы взаимодействия атомов с образованием простых и комплексных ионов и других химических соединений. В числе последних главное значение имеют окислы, являющиеся ангидридами кислот и оснований. Однако представляют интерес и непосредственные кислотно-щелочные свойства элементов, обусловленные их атомным строением. Они позволяют судить о том вкладе в кислотно-щелочные свойства химических соединений, который может быть приписан непосредственно данному элементу. Этот вклад обычно значителен, так что кислотно-щелочные свойства элементов и их окислов находятся в определенном соответствии.

Корреляционные зависимости непосредственных кислотно-щелочных свойств химических элементов интересны еще и тем, что они отражают эволюцию электронной структуры атомов, способствуя более полному раскрытию фундаментальных периодических закономерностей [11, 12].

Показатели непосредственных кислотно-щелочных свойств химических элементов — их потенциалы ионизации и сродство к электрону [6]. В этом качестве потенциалы ионизации употреблялись многими авторами [1, 2, 7, 8, 16 и др.]. В настоящем исследовании потенциалы ионизации используются совместно с величинами сродства элементов к протону, при этом выводится характеристика, определяющая общее отношение атомов к электронам (их тенденцию к положительной или отрицательной ионизации).

Кислотно-щелочные свойства элементов зависят от степени их окисления или валентности, причем возрастание положительной валентности обычно коррелируется с усилением их кислотных свойств ($Tl^+ - Tl^{3+}$, $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ и т.д.). Поэтому кислотно-щелочные свойства элементов могут рассматриваться лишь применительно к их конкретному валентному состоянию.

Элементы в одновалентном состоянии

Кислотно-щелочные свойства одновалентных элементов, рассматриваемых изолированно (вне химических соединений), характеризуют величины их электросродства (Z^{K+A}), которое, по Р.С. Малликену [20], оценивается полусуммой сродства атомов к электрону (Z^A) и первого потен-

Таблица 1

Потенциалы ионизации, средство к электрону и электросредство химических элементов в одновалентном состоянии [5, 6, 14]

Поряд- ковый №	Элемент	Z^K , ккал	Z^A , ккал	Z^{K+A} ккал	Поряд- ковый №	Элемент	Z^K , ккал	Z^A , ккал	Z^{K+A} , ккал
1	H	314	17	165	54	Xe	280	-10	135
2	He	544	-12	266	55	Cs	90	5	47
3	Li	124	13	68	56	Ba	134	-11	61
4	Be	215	-4	105	57	La	129	13	71
5	B	191	7	99	58	Ce	126	(11)	68
6	C	260	27	143	59	Pr	125	(7)	69
7	N	335	5	170	60	Nd	127	(4)	65
8	O	314	34	174	61	Pm	128	(3)	65
9	F	402	80	241	62	Sm	130	(-3)	63
10	Ne	497	-22	237	63	Eu	131	(-7)	62
11	Na	118	8	63	64	Gd	142	(14)	78
12	Mg	176	-5	85	65	Tb	135	(12)	73
13	Al	138	5	71	66	Dy	137	(3)	70
14	Si	188	31	109	67	Ho	139	(4)	71
15	P	243	18	130	68	Er	141	(6)	73
16	S	239	48	143	69	Tm	142	(0)	71
17	Cl	300	83	191	70	Yb	144	(-8)	68
18	Ar	363	-23	170	71	Lu	125	(10)	67
19	K	100	7	53	72	Hf	127	15	71
20	Ca	141	(-33)	(53)	73	Ta	178	19	98
21	Sc	151	-5	73	74	W	184	28	106
22	Ti	158	9	83	75	Re	181	33	107
23	V	155	15	85	76	Os	201	33	117
24	Cr	156	19	87	77	Ir	212	45	128
25	Mn	171	(27)	99	78	Pt	207	49	128
26	Fe	182	24	103	79	Au	213	(47)	(130)
27	Co	181	24	102	80	Hg	241	-4	118
28	Ni	176	30	103	81	Tl	141	20	80
29	Cu	178	28	103	82	Pb	171	24	97
30	Zn	216	(-8)	(104)	83	Bi	168	22	95
31	Ga	138	9	73	84	Po	189	42	115
32	Ge	182	33	107	85	At	212	64	138
33	As	226	25	125	86	Rn	248	(-11)	(118)
34	Se	225	47	136	87	Fr	92	(6)	(49)
35	Br	273	78	175	88	Ra	122	(-5)	(58)
36	Kr	323	-10	156	89	Ac	118	(3)	(60)
37	Rb	96	6	51	90	Th	140	(1)	(70)
38	Sr	131	(-24)	(53)	91	Pa	136	(-1)	(67)
39	Y	147	7	77	92	U	143	(-3)	(70)
40	Zr	158	10	84	93	Np	143	(-5)	(69)
41	Nb	159	15	87	94	Pu	140	(-8)	(66)
42	Mo	164	27	95	95	Am	138	(-11)	(63)
43	Tc	167	31	99	96	Cm	140	(4)	(72)
44	Ru	170	32	101	97	Bk	145	(1)	(73)
45	Rh	172	33	102	98	Cf	148	(-2)	(73)
46	Pd	192	24	108	99	Es	150	(-3)	(73)
47	Ag	175	30	102	100	Fm	153	(-4)	(74)
48	Cd	207	-6	100	101	Md	155	(-8)	(73)
49	In	133	17	75	102	No	158	(-13)	(72)
50	Sn	169	25	97	103	Lr	(145)	(-2)	(71)
51	Sb	199	22	110	104	Ku	(147)	(2)	(74)
52	Te	208	46	127	105	Ns	(192)	(5)	(98)
53	I	241	71	156					

циала ионизации (Z^K). По физическому смыслу это понятие близко к понятию электроотрицательности, введенному в 1932 г. Л. Полингом. Электроотрицательность элементов оценивалась Л. Полингом косвенно по энергиям диссоциации химических соединений. Расчет электросродства и исходные данные [6] приводятся в табл. 1, в которой величины, определенные приблизительно, заключены в скобки,

Сопоставление элементов по величине электросродства производится на рис. 1 и 2. Ряд галогенов отвечает очень высокому электросродству и сродству к электрону, что отражает очень сильные окислительные свойства элементов и особенно хлора, на который, как видно на графике (рис. 2), приходится максимум сродства к электрону. В общем же электросродство одновалентных элементов монотонно понижается в такой последовательности (исключая метастабильные мало распространенные окислительные состояния): F—Cl—Br—I—At—Au—Cu—Ag—Tl—In—Li—Na—K—Rb—Cs—Fr.

Из этих соотношений видно, что таллий и индий в одновалентном состоянии относительно близки к щелочным металлам. Это особенно важно по отношению к таллию, который наиболее стабилен в одновалентном состоянии. Позицией этого элемента на диаграмме объясняется ряд особенностей его геохимии и, в частности, вхождение этого элемента в калийные соли и в щелочные полевые шпаты. Давно уже обращало на себя внимание совместное накопление в солях рубидия и таллия, что, как подчеркивалось Г. Бергом, "привело в первое время после открытия таллия к ошибочному мнению о его щелочной природе" [3, с. 51]. Как следует из приводимых данных, это мнение является довольно оправданным по отношению к одновалентному таллию, который значительно отличается по своим щелочным свойствам от других халькофильных рудных металлов, обычных в одновалентном состоянии (медь, серебро, золото).

Периодичность изменения электросродства химических элементов намечается на диаграмме (см. рис. 2), на которой это свойство элементов коррелируется относительно их порядковых номеров. Поскольку величина электросродства вычислялась по первым потенциалам ионизации (и сродству к первому электрону), рассматриваемые величины показывают одновалентное состояние элементов. Поэтому графиком (рис. 2) характеризуется структура первой группы периодической системы элементов. На графике видно, что максимумы электросродства приходятся на галогены, что коррелируется с максимальным проявлением их кислотных свойств. Пологие максимумы соответствуют таким группам элементов: Fe—Cu, Rh—Ag, Ir—Au. Минимальные позиции занимают щелочные металлы (нижний ряд минимумов), а также таллий, индий, галлий, алюминий, бор (верхний ряд минимумов). Некоторый незакономерный разброс точек на графике отражает неточность определения электросродства элементов главным образом за счет недостаточности данных по сродству к электрону (приблизительные величины в табл. 1, как уже отмечалось заключены в скобки). Обращает на себя внимание заниженное значение электросродства серебра. Теоретически, исходя из общей периодичности (рис. 2), электросродство серебра должно несколько превышать электросродство палладия (по аналогии с соотношением платина—золото). В общем же соотношения элементов по электросродству закономерны: максимальные и минимальные их позиции вполне определяют это важное геохимическое свойство

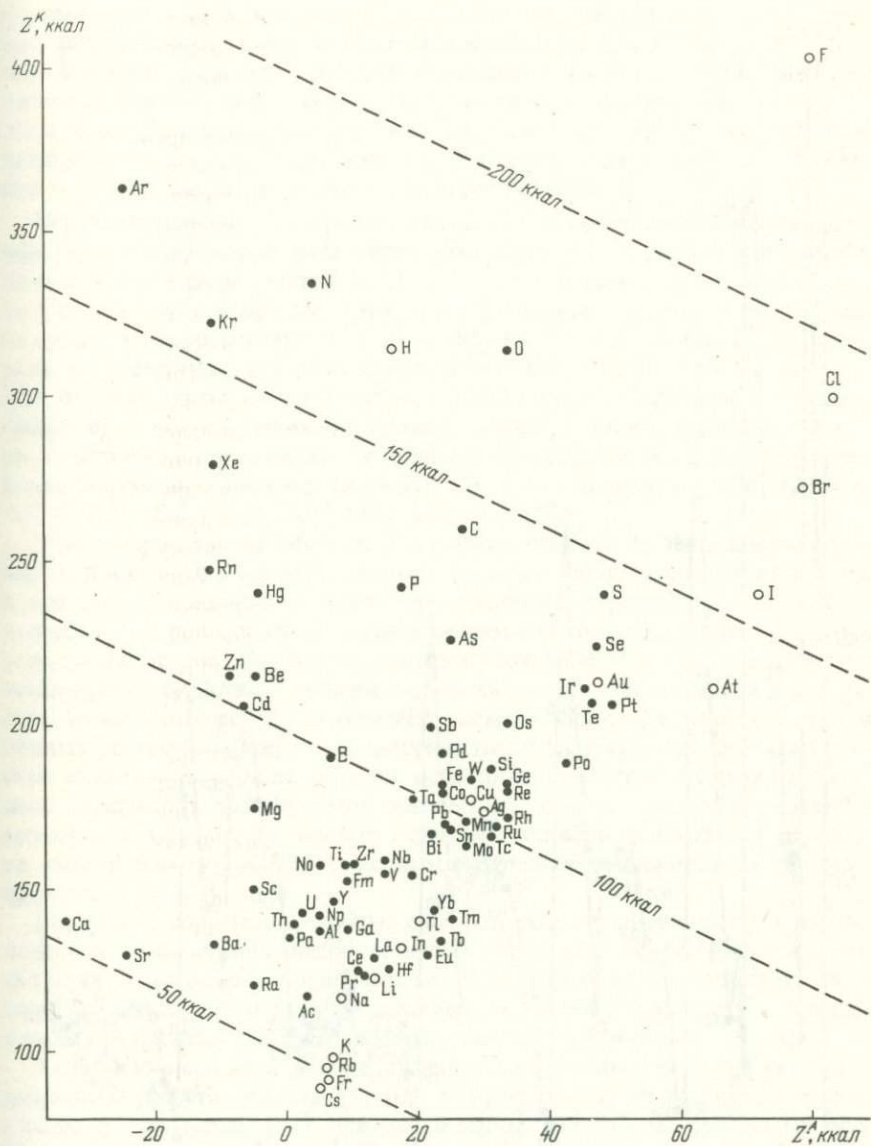


Рис. 1. Потенциалы ионизации (Z^K), сродство к электрону (Z^A) и общее электро-сродство (Z^{A+K} — пунктирные линии) одновалентных элементов
Светлыми кружками обозначены элементы, стабильные в одновалентном состоянии

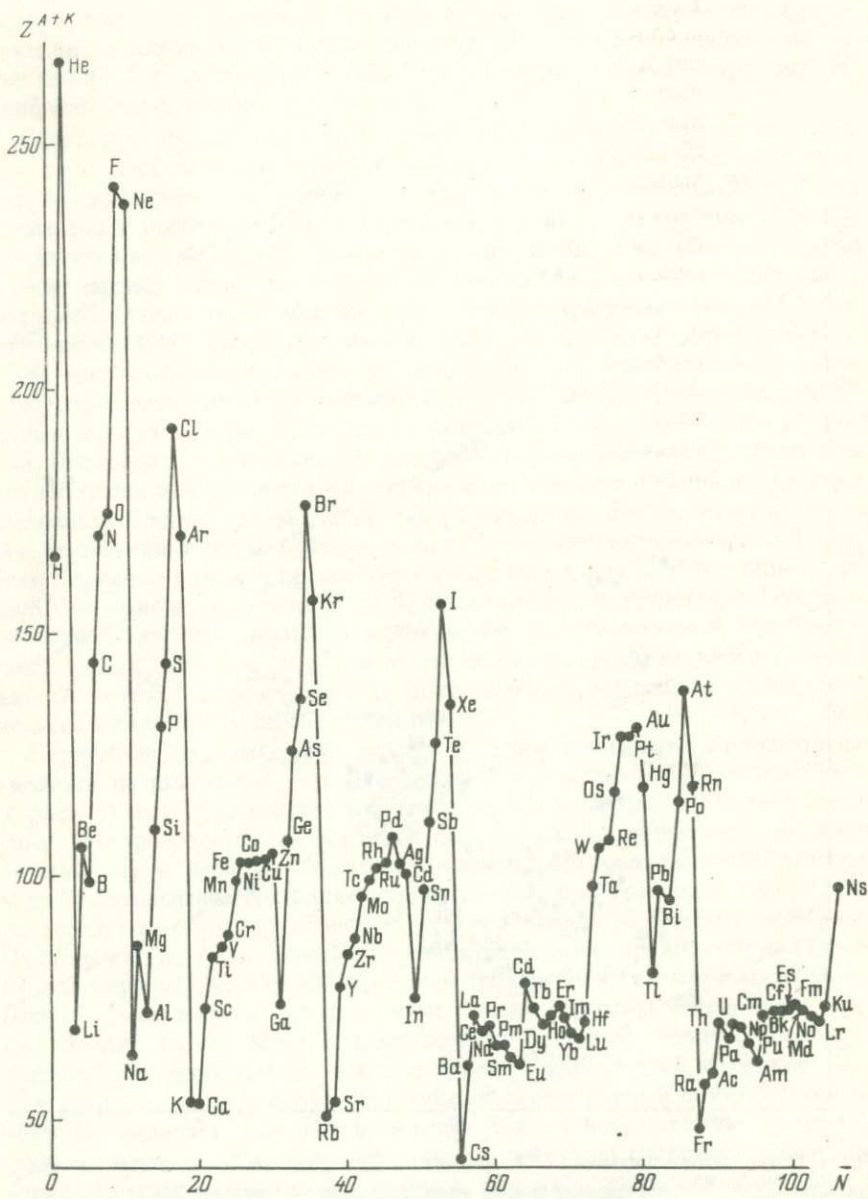


Рис. 2. Периодичность изменения электросродства одновалентных химических элементов

N – порядковые номера элементов

всех других элементов, находящихся в неэкстремальной позиции. График позволяет сопоставлять элементы по кислотным свойствам, которые прямо коррелируются с их электросродством. Увеличение электросродства отражает понижение способности элементов к положительной ионизации и нарастание тенденции к приобретению отрицательного заряда. Однако геохимическое значение выявленных закономерностей ограничено: они относятся к элементам в одновалентном состоянии, которое для большинства элементов в обычных условиях метастабильно (стабильные одновалентные элементы выделены на рис. 1 светлыми кружками).

Перейдем к анализу диаграммы рис. 2. Представленная на ней изовалентная (групповая) корреляция определяет структуру первой группы периодической системы элементов [11,12]. С учетом отмеченной выше неточности в положении серебра эта структура характеризуется двумя рядами минимумов электросродства: Li-Na-K-Rb-Cs-Fr и B-Al-Ga-In-Tl, которым соответствуют два ряда максимумов: F-Cl-Br-I-At и Cu-Ag-Au. Они отвечают главным подгруппам первой группы. Остальные (неэкстремальные) элементы занимают промежуточные позиции, причем величины их электросродства изменяются монотонно в пределах между минимумами и максимумами, например (в ккал): Ga⁺ (147, минимум) - Ge⁺ (215) - As⁺ (251) - Se⁺ (272) - Br⁺ (351, максимум).

Электросродство химических элементов, отражая их тенденции к ионизации, в какой-то мере характеризует их кислотно-щелочные свойства: чем выше электросродство, тем сильнее тенденция к отрицательной ионизации и слабее - к положительной, что в общем отвечает понижению основных свойств элементов. Однако в реальных геохимических процессах кислотно-щелочные свойства элементов проявляются не сами по себе, а в результате электролитической диссоциации химических соединений (обычно в водных растворах). Из этих соединений особый интерес представляют простые окислы (ангидриды кислот и оснований), свойства которых наиболее непосредственно характеризуют химические элементы в рассматриваемом аспекте. Этот раздел в основном посвящен сопоставлению электросродства химических элементов с данными изучения основности их простых окислов.

Поскольку кислотно-щелочные свойства веществ проявляются в их равновесиях с растворами, наиболее непосредственные характеристики этого свойства выводятся с привлечением термодинамических констант, относящихся к продуктам растворения веществ (ионов). Это предусматривает переход от простых систем к сложным электрохимическим.

Химическое сродство к протону является основным мерилом кислотно-щелочных свойств веществ [9, 10]. Соответственно из различных теорий кислот и оснований [17] для целей настоящей работы приемлема протонная теория, разработанная Дж. Бронстедом (J. Bronsted) и Т. Лоури (T. Lowry). Согласно этой теории к кислотам относятся вещества, стремящиеся отдавать протоны (ионы водорода), а к основаниям - вещества, пытающиеся присоединять их. Из этого определения видна относительность понятий "кислота" и "основание", так как одно и то же вещество в одной среде может стремиться отдавать протоны (проявлять кислотные свойства), а в другой - их присоединять, т.е. вести себя как основание. Поэтому в анализе кислотно-основных свойств важно определить среду, в которой

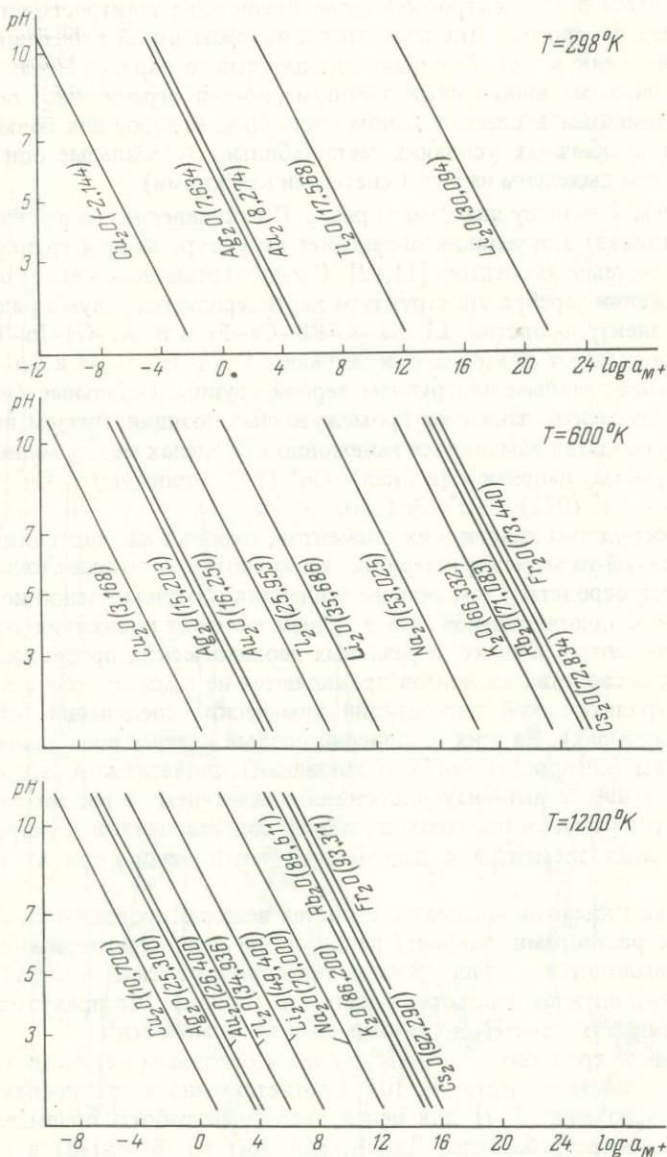


Рис. 3. Соотношения между показателями основности окислов одновалентных металлов и величинами pH и $\log a_{M^+}$ (по табл. 2)

В скобках приводятся значения $\Delta Z_T^{H_2O}$ окислов в ккал

Таблица 2

Основность окислов одновалентных металлов

Окисел	Т, К	$\Delta Z_T^{H_2O}$, ккал	$\log a_{M^+}$		
			pH = 3	pH = 7	pH = 10
Ag ₂ O	298	7,634	2,6	-1,4	-4,4
	600	15,203	2,5	-1,5	-4,5
	1200	25,300	1,6	-2,4	-5,4
Cs ₂ O	298	61,928	42,4	38,4	35,4
	600	72,834	23,5	19,5	16,5
	1200	92,290	13,8	9,8	6,8
K ₂ O	298	56,388	38,3	34,3	31,3
	600	66,332	21,2	17,2	14,2
	1200	86,200	12,7	8,7	5,7
Au ₂ O	298	8,274	3,07	-0,93	-3,93
	600	16,250	2,9	-1,1	-4,1
	1200	26,400	1,8	-2,2	-5,2
Li ₂ O	298	30,094	19,0	15,0	12,0
	600	35,886	10,1	6,1	3,1
	1200	47,700	5,7	1,7	-1,3
Na ₂ O	298	44,910	29,9	25,9	22,9
	600	53,025	16,3	12,3	9,3
	1200	70,000	9,7	5,7	2,7
Rb ₂ O	298	60,002	41,0	37,0	34,0
	600	71,083	22,9	18,9	15,9
	1200	89,611	13,0	9,0	6,0
Cu ₂ O	298	-2,144	-4,6	-8,6	-11,6
	600	3,168	-1,6	-5,8	-8,8
	1200	10,700	-1,1	-5,1	-8,1
Fr ₂ O	298	62,774	43,0	39,0	36,0
	600	73,440	23,7	19,7	16,7
	1200	93,311	14,0	10,0	7,0
Tl ₂ O	298	17,568	9,9	5,9	2,9
	600	25,953	6,5	2,6	-0,5
	1200	34,936	3,4	-0,6	-3,6

находятся вещества (правильно выбрать растворитель). Согласно петрологическим данным последних лет, процессы петрогенезиса (магматизм, метаморфизм) развиваются под воздействием флюидов глубинного происхождения, в которых существенную роль играет H₂O. Основные свойства веществ в дальнейшем рассматриваются по отношению к этому компоненту (в газообразном стандартном состоянии).

Принятие простых катионных форм для всех металлов раскрывает возможность оценки кислотно-щелочных свойств соединений различной химической природы по общей шкале их химического сродства к протону исходя из реакций такого типа (в расчете на один протон): катионы⁺ + 1/2 H₂O = кислородное соединение + H⁺, где катионы⁺ — сумма катионов в количестве, отвечающем суммарному единичному заряду; кислород-

Таблица 3

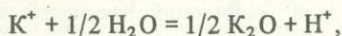
Основность окислов и гидридов одновалентных элементов

Порядко- вый №	Элемент	Электросрод- ство, ккал	Окисел и гидрид	Основность, ккал
1	H ⁺	165	H ₂ O	0
2	He ⁺	266	—	—
3	Li ⁺	68	Li ₂ O	30, 1
5	B ⁺	99	—	—
9	F ⁻	241	HF	-12,4
11	Na ⁺	63	Na ₂ O	44, 9
13	Al ⁺	71	—	—
17	Cl ⁻	191	HCl	-20,4
19	K ⁺	53	K ₂ O	56, 4
25	Mn ⁺	99	—	—
27	C♯	102	—	—
29	Cu ⁺	103	Cu ₂ O	(2;8)
31	Ga ⁺	73	—	—
35	Br ⁻	175	HBr	-21,9
37	Rb ⁺	51	Rb ₂ O	60, 0
43	Tc ⁺	99	—	—
45	Rh ⁺	102	—	—
47	Ag ⁺	102	Ag ₂ O	7,5
49	In ⁺	75	—	—
53	I ⁻	156	HI	-23,4
55	Cs ⁺	47	Cs ₂ O	61, 9
75	Re ⁺	107	—	—
77	Ir ⁺	128	—	—
79	Au ⁺	130	Au ₂ O	(-1,5)
81	Tl ⁺	80	Tl ₂ O	17, 6
85	At ⁻	138	HAt	(-24,0)
87	Fr ⁺	49	Fr ₂ O	62, 8

*Здесь и в других таблицах пропущенные номера соответствуют элементам, данное валентное состояние для которых не характерно.

ное соединение — окисел или силикат, мольное количество которого отвечает половине атома кислорода, что соответствует одному протонному эквиваленту (т.е. освобождению в результате реакции одного протона).

Чем выше основность соединения, тем в соответствии с теорией кислот и оснований Бронстедта и Лоури [17] — выше его химическое сродство к протону, что равносильно смещению реакции указанного типа влево. Мерой этого смещения служат приращения ΔZ_T^0 , которые, таким образом, являются прямым показателем основных свойств веществ ($\Delta Z_T^{H_2O}$). Величина $\Delta Z_T^{H_2O}$ находится в прямой зависимости от pH раствора, равновесного с минералами, что, однако, не означает тождественности этих величин, связанных такой зависимостью, например, для окисла калия



$$\Delta Z_T^{H_2O} = 2,303 RT [\log a_{K^+} + pH].$$

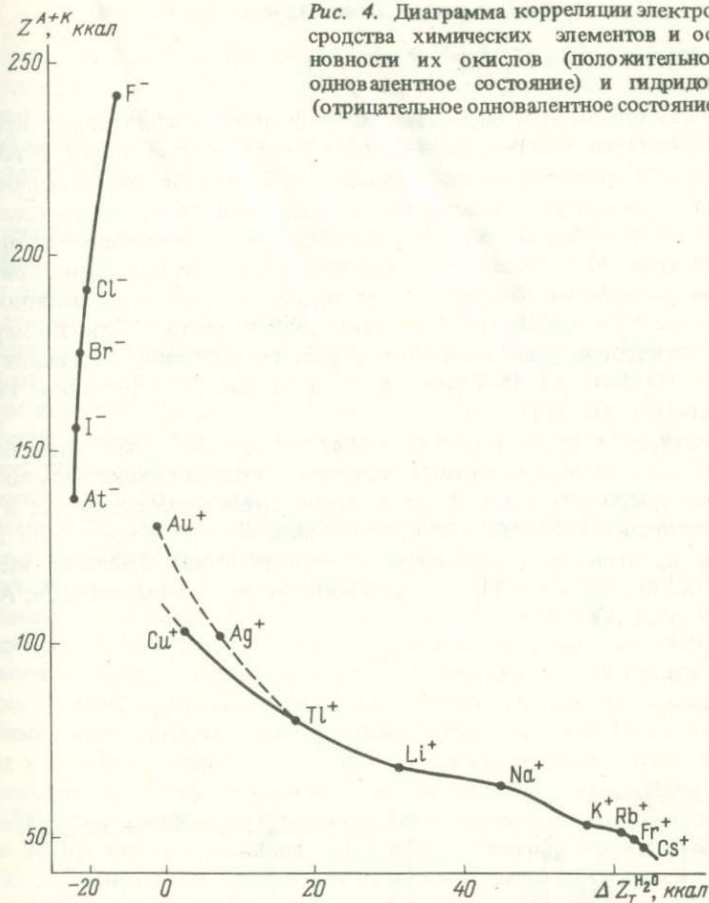


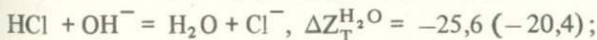
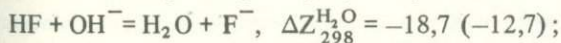
Рис. 4. Диаграмма корреляции электро-
сродства химических элементов и ос-
новности их окислов (положительное
одновалентное состояние) и гидридов
(отрицательное одновалентное состояние)

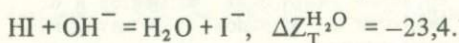
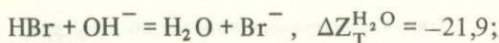
Эта формула определяет соотношение между рН и химической активностью ионов калия в растворе, отвечающем основности окисла калия ($\Delta Z_T^{H_2O}$).

Эти соотношения для окислов одновалентных металлов приводятся в табл. 2 и на рис. 3. Вычисленная таким образом величина рН или $\log a_{K^+}$

является величиной условной (одна отвечает условию постоянства другой величины). Показатель же основности $\Delta Z_T^{H_2O}$, устанавливающий связь между этими величинами, определяет общую основность веществ, ограничиваясь только условиями температуры и давления.

Отрицательное валентное состояние элементов проявляется в гидридах, основность которых характеризуется реакциями типа (в ккал)





В скобках приводятся варианты расчетов на основании иных справочных данных, которые для гидридов фтора и хлора не однозначны. В табл. 3 сопоставляется электросродство химических элементов, рассчитанное применительно к их одновалентному состоянию, и основность их окислов и гидридов (для газообразного состояния воды). Корреляционный график этих величин (рис. 4) отражает строгую корреляцию между ними, причем для окислов намечается обратная, а для гидридов прямая корреляция основности с электросродством соответствующих элементов. Так, по мере понижения электросродства элементов нарастают основность окислов Cu_2O — Li_2O — Na_2O — K_2O — Rb_2O — Fr_2O — Cs_2O и кислотная функция гидридов HF — HCl — HBr — HI — HAt .

Структура 1-й группы этой системы, определяющая закономерности изменения свойств одновалентных элементов, которая выявилась по величинам электросродства (рис. 2), в главных чертах прослеживается и по кислотно-щелочным свойствам их простых окислов и гидридов (рис. 5): максимумы щелочности (минимумы электросродства) отвечают элементам Li, Na, K, Rb, Cs, Fr и Tl, In, Ga, а минимумы — элементам Cu, Ag, Au и H, F, Cl, Br, I, At.

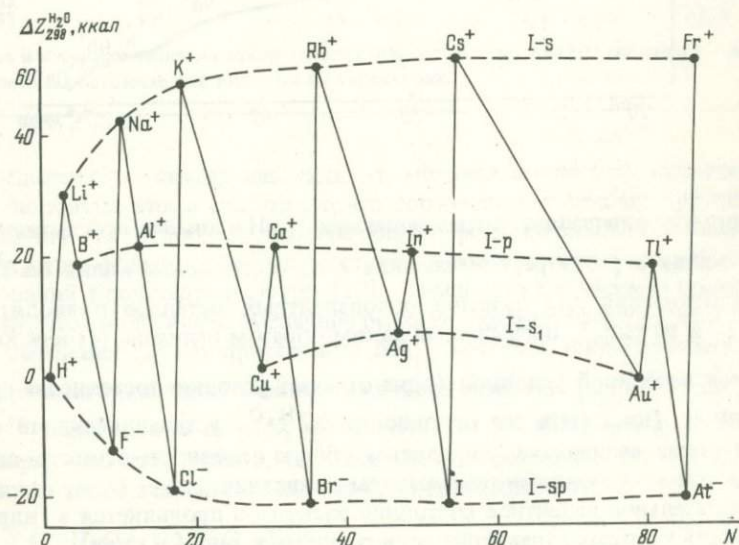


Рис. 5. Периодичность изменения основности одновалентных элементов, определенной по их окислам и гидридам (I группа периодической системы)

N — порядковые номера элементов

Нелегко отобразить непосредственные свойства элементов. Трудности еще более возрастают с переходом к элементам в степени окисления больше единицы. С повышением степени окисления элементов их кислотные свойства резко усиливаются. Так, повышение валентности таллия с 1 до 3 сближает его свойства с алюминием, который замещается таллием в силикатах.

Потенциалы ионизации (первый, второй и т.д.) для выражения непосредственных свойств элементов переменной валентности использовались в геохимии еще В.М. Гольдшмидтом [18, 19], который ввел так называемые приведенные потенциалы ионизации элементов, рассчитанные на единицу валентности. Приведенные потенциалы ионизации в какой-то мере характеризуют кислотно-щелочные свойства химических элементов [2]. Дальнейшим шагом на пути отображения непосредственных свойств химических элементов переменной валентности явилось введение Д.С. Коржинским [8] средних потенциалов ионизации. Они рассчитываются как среднеарифметические величины из двух, трех, четырех и т.д. потенциалов ионизации, характеризующих соответственно двухвалентное, трехвалентное, четырехвалентное и т.д. состояние химических элементов.

Приведенные потенциалы ионизации В.М. Гольдшмидта [19] и средние потенциалы ионизации Д.С. Коржинского [8] учитывают только энергии положительной ионизации атомов, не принимая во внимание энергии отрицательной ионизации (сродство атомов к электрону). Эта важная характеристика элементов вносит значительный вклад в величины непосредственных химических свойств одновалентных элементов (рис. 1) и существенно влияет на свойства элементов в более высоких степенях окисления. Отрицательный заряд изолированного атома не может превышать единицы. В химических соединениях эффективные отрицательные заряды атомов также не превышают единицы. Например, в кварце эффективный заряд кремния равен 1,97, а на каждый атом кислорода приходится 0,98. Поэтому в расчетах электросродства химических элементов любой валентности сродство к электрону целесообразно учитывать только по отношению к первому потенциалу ионизации, в который эта величина вносит поправку в меру энергии отрицательной ионизации атомов. Соответствующие поправки к остальным потенциалам ионизации (второму, третьему, четвертому и т.д.) будем считать пренебрежимо малыми. Исходя из этих предположений, ниже рассчитывается электросродство элементов применительно к их различным валентным состояниям, как среднеарифметическое из суммы первого потенциала ионизации и сродства к электрону (электросродство по шкале Малликена)

$$Z^{K+A} = \frac{Z_I^K + Z_I^A}{2}, \text{ второго } (Z_{II}^K), \text{ третьего } (Z_{III}^K) \text{ и т.д. (n) потенциалов}$$

ионизации:

$$Z_n^{K+A} = \frac{Z_I^{A+K} + Z_{II}^K + Z_{III}^K + \dots + Z_n^K}{n}$$



Таблица 4

Основность окислов и гидридов двухвалентных элементов

Порядковый №	Элемент	Электросродство, ккал	Окисел и гидрид	Основность, ккал
2	He ²⁺	760	—	—
4	Be ²⁺	262	BeO	4,8
6	C ²⁺	352	—	—
8	O ²⁻	492	H ₂ O	0
10	Ne ²⁺	592	—	—
12	Mg ²⁺	216	MgO	13,7
14	Si ²⁺	243	—	—
16	S ²⁻	341	H ₂ S	-2,8
18	Ar ²⁺	403	—	—
20	Ca ²⁺	163	CaO	21,2
21	Sc ²⁺	185	—	—
22	Ti ²⁺	198	TiO	(5,5)
23	V ²⁺	206	VO	(5,3)
24	Cr ²⁺	233	—	—
25	Mn ²⁺	230	—	—
26	Fe ²⁺	238	FeO	6,7
27	Co ²⁺	247	CoO	8,0
28	Ni ²⁺	261	NiO	7,5
29	Cu ²⁺	285	CuO	(4,0)
30	Zn ²⁺	259	ZnO	6,9
32	Ge ²⁺	237	GeO	6,4
34	Se ²⁻	316	H ₂ Se	-3,5
36	Kr ²⁺	361	—	—
38	Sr ²⁺	153	SrO	26,9
41	Nb ²⁺	203	—	—
42	Mo ²⁺	228	—	—
44	Ru ²⁺	242	—	—
45	Rh ²⁺	234	—	—
46	Pd ²⁺	278	PdO	-4,3
47	Ag ²⁺	298	AgO	-2,4
48	Cd ²⁺	234	CdO	9,5
50	Sn ²⁺	217	SnO	(-0,2)
52	Te ²⁻	280	H ₂ Te	-6,4
56	Ba ²⁺	146	BaO	28,3
63	Eu ²⁺	160	EuO	24,3
78	Pt ²⁺	278	PtO	-7,3
80	Hg ²⁺	275	HgO	0,6
82	Pb ²⁺	222	PbO	7,7
84	Po ²⁻	281	H ₂ Po	-6,4
88	Ra ²⁺	146	RaO	28,9

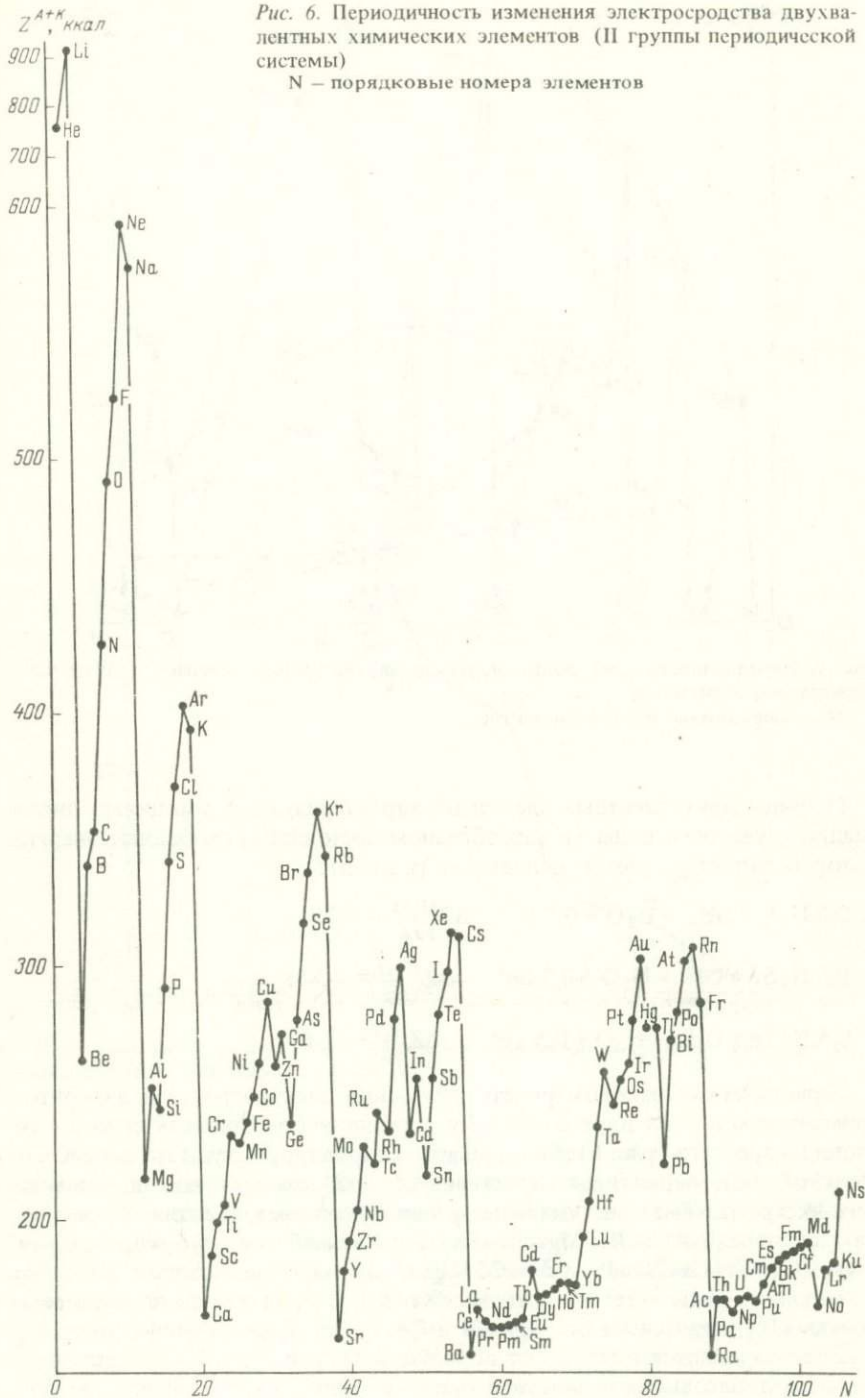
Величины электросродства элементов применительно к двухвалентному состоянию определяются соответственно по формуле:

$$Z^{K+A} = \frac{Z_I^{A+K} + Z_{II}^K}{2}$$

В табл. 4 они сопоставляются с величинами основности окислов (положительное валентное состояние) и гидридов (отрицательное валентное состояние).

Рис. 6. Периодичность изменения электросродства двухвалентных химических элементов (II группы периодической системы)

N — порядковые номера элементов



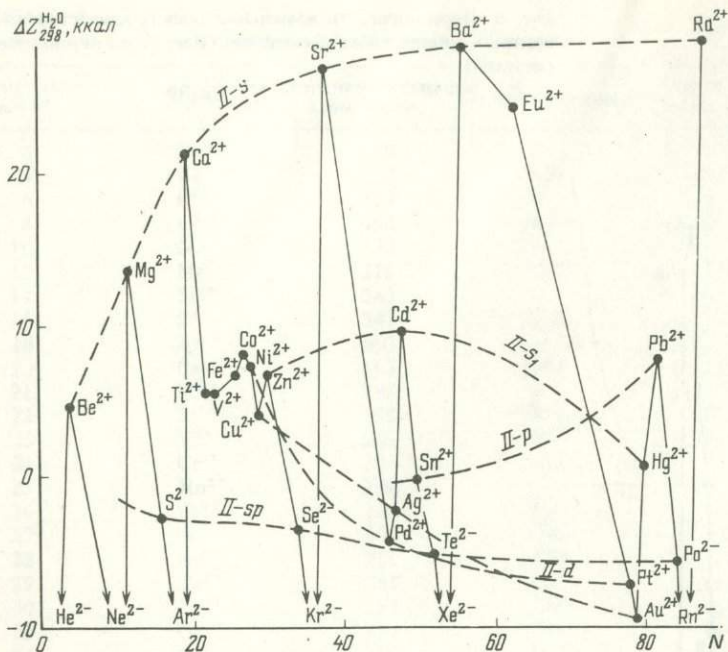
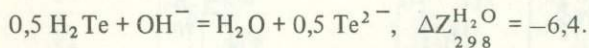
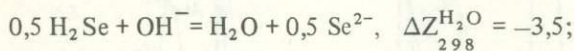
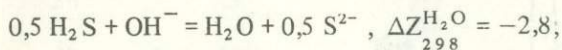


Рис. 7. Периодичность изменения основности двухвалентных элементов (II группа периодической системы)

N — порядковые номера элементов

Гидриды двухвалентных элементов характеризуются реакциями диссоциации с участием воды (в газообразном состоянии), свободные энергии которых характеризуют их основность (в ккал):



Периодическая закономерность изменения электросродства элементов применительно к их двухвалентному состоянию представлена на корреляционном графике (рис. 6). Он определяет структуру второй группы периодической системы, которая характеризуется наборами элементов, занимающих экстремальные (минимальные и максимальные) позиции. В минимумах здесь находятся Be—Mg—Ca—Sr—Ba—Ra (наиболее глубокие минимумы), (C)—Si—Ge—Sn—Pb и Zn—Cd—Hg. Максимальные позиции занимают благородные газы (He)—Ne—Ar—Kr—Xe—Rn. Второй и третий ряды максимумов приходятся на Cu—Ag—Au и Ga—In—Tl. Перечисленные ряды химических элементов определяют подгруппы второй группы периодической системы, обрисовывая ее общую структуру. Положение в этой системе всех других (неэкстремальных) двухвалентных элементов характеризует их не-

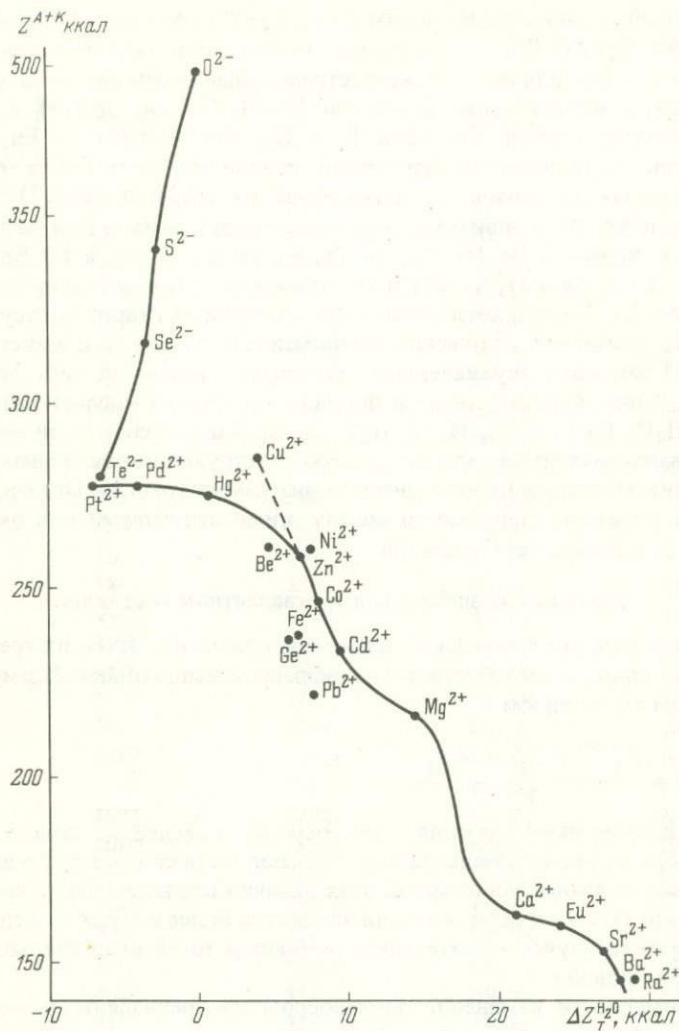


Рис. 8. Диаграмма корреляции электросродства химических элементов с основностью их окислов и гидридов (двухвалентное состояние)

посредственные химические свойства относительно свойств элементов, находящихся в экстремумах. Так, между кальцием (минимум) и медью (максимум) располагается следующий ряд элементов: Sc-Ti-V-Cr, Mn-Fe-Co-Ni, в котором последовательно повышается электросродство и нарастают их халькофильные (сульфуофильные) свойства. Аналогичные закономерности изменения свойств элементов прослеживаются в ряду Sr (минимум) -Y-Zr-Nb-Mo, Tc-Ru, Rh-Pd-Ag (максимум). На основе приведенных построений устанавливается подгрупповая принадлежность гелия, который по электросродству соответствует другим благородным

газам второй группы, занимающим в ее структуре максимальные позиции: He—Ne—Ar—Kr—Xe—Rn.

На рис. 6 проявляются также экстремальные соотношения в позициях элементов с порядковыми номерами 57—71 (редкие земли) и 89—103. Максимальные позиции занимают La и Gd, минимальные — Eu, Yb, No. Аналогична периодичность изменения основности окислов и гидридов двухвалентных элементов, представленная на графике (рис. 7): максимумы щелочности (минимумы электросродства) приходится на щелочно-земельные элементы Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, на Zn, Cd, Hg и Pb, Sn, а минимумы — на Cu, Ag (Pd), Au (Pt) и по-видимому, также на благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, хотя данные по свойствам их гидридов отсутствуют. Околоэкстремальное положение (минимальное на рис. 7 и максимальное на рис. 6) занимают двухвалентные элементы — кислород, сера, селен, теллур и полоний, перечисленные в порядке нарастания кислотности их гидридов: H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te, H₂Po. Корреляция основности окислов и гидридов двухвалентных металлов с соответствующими величинами электросродства элементов производится на диаграмме (рис. 8). Она отображает характер обратной зависимости между этими величинами для окислов и прямой зависимости для гидридов.

Химические элементы в трехвалентном состоянии

Электросродство химических элементов применительно к их трехвалентному состоянию в соответствии с приведенной выше общей формулой определяется выражением

$$Z^{A+K} = \frac{Z_I^{A+K} + Z_{II}^K + Z_{III}^K}{3}.$$

Вычисленные по нему значения электросродства сведены в табл. 5, в которую для сравнения включены данные по основности соответствующих окислов. Обратная взаимозависимость этих величин представлена на рис. 9. Она не является такой строгой, как для элементов более низких степеней окисления, характеризуясь значительным разбросом точек относительно корреляционной кривой.

Закономерности изменения электросродства трехвалентных элементов отображаются графиком (рис. 10). Он показывает, что минимальные позиции в третьей группе периодической системы элементов занимают В—Al—Sc—Y—La—Ac (наиболее глубокие минимумы) и (N, P)—As—Sb—Bi, а также Gd—Lu—Cm—Lr. Почти не прослеживается теоретически вероятный ряд минимумов Ga—In—Tl. Максимальные позиции заняты щелочными металлами Li—Na—K—Rb—Cs—Fr, а также Zn(Cu)—Cd(Ag)—Hg(Au). В скобках указаны элементы занимающие по величине электросродства в третьей группе околоэкстремальное положение, хотя более вероятной представляется их максимальная позиция. По-видимому, имеющиеся данные по электросродству в данном случае недостаточно представительны в отображении соотношения свойств Cu и Zn, Ag и Cd, Au и Hg в их трехвалентном состоянии. Как будет показано в дальнейшем, Zn, Cd и Hg экстремальную (максимальную) позицию занимают в четвертой группе.

В целом графиком намечаются наиболее общие закономерности измене-

Таблица 5

Основность окислов трехвалентных элементов

Порядковый №	Элемент	Электро- средство, ккал	Оксид	Основность, ккал
5	B ³⁺	518	B ₂ O ₃	-2,0
13	Al ³⁺	387	Al ₂ O ₃	3,3
21	Sc ³⁺	314	Sc ₂ O ₃	6,7
23	V ³⁺	366	V ₂ O ₃	1,3
24	Cr ³⁺	394	Cr ₂ O ₃	2,9
25	Mn ³⁺	(412)	Mn ₂ O ₃	-1,3
26	Fe ³⁺	394	Fe ₂ O ₃	-0,9
31	Ga ³⁺	418	Ga ₂ O ₃	0,4
33	As ³⁺	403	As ₂ O ₃	-2,0
39	Y ³⁺	277	Y ₂ O ₃	9,8
42	Mo ³⁺	380	Mo ₂ O ₃	-0,6
49	In ³⁺	385	In ₂ O ₃	2,0
57	La ³⁺	259	La ₂ O ₃	13,7
58	Ce ³⁺	259	Ce ₂ O ₃	13,0
59	Pr ³⁺	249	Pr ₂ O ₃	12,8
60	Nd ³⁺	263	Nd ₂ O ₃	12,1
61	Pm ³⁺	280	Pm ₂ O ₃	12,6
62	Sm ³⁺	(284)	Sm ₂ O ₃	11,0
63	Eu ³⁺	(288)	Eu ₂ O ₃	10,9
64	Gd ³⁺	(280)	Gd ₂ O ₃	10,8
65	Tb ³⁺	271	Tb ₂ O ₃	9,5
66	Dy ³⁺	(293)	Dy ₂ O ₃	9,4
67	Ho ³⁺	285	Ho ₂ O ₃	10,6
68	Er ³⁺	293	Er ₂ O ₃	8,7
69	Tm ³⁺	299	Tm ₂ O ₃	9,2
70	Yb ³⁺	(284)	Yb ₂ O ₃	9,9
71	Lu ³⁺	(293)	Lu ₂ O ₃	8,0
79	Au ³⁺	477	Au ₂ O ₃	-1,5
81	Tl ³⁺	413	Tl ₂ O ₃	-2,6
83	Bi ³⁺	377	Bi ₂ O ₃	1,0
90	Th ³⁺	(338)	Th ₂ O ₃	5,7
92	U ³⁺	(345)	U ₂ O ₃	4,8

ния непосредственных химических свойств трехвалентных элементов. Так, последовательное усиление кислотных свойств прослеживается в следующем ряду элементов: скандий (минимум) — титан — ванадий — хром — марганец — железо — кобальт — никель — медь. В этой же последовательности (с удалением от минимума) в общем падает стабильность их трехвалентного состояния. Кислотно-основные свойства окислов трехвалентных элементов также находятся во взаимном соответствии, отражающем периодические закономерности (рис. 11), свойственные III группе периодической системы (см. рис. 10).

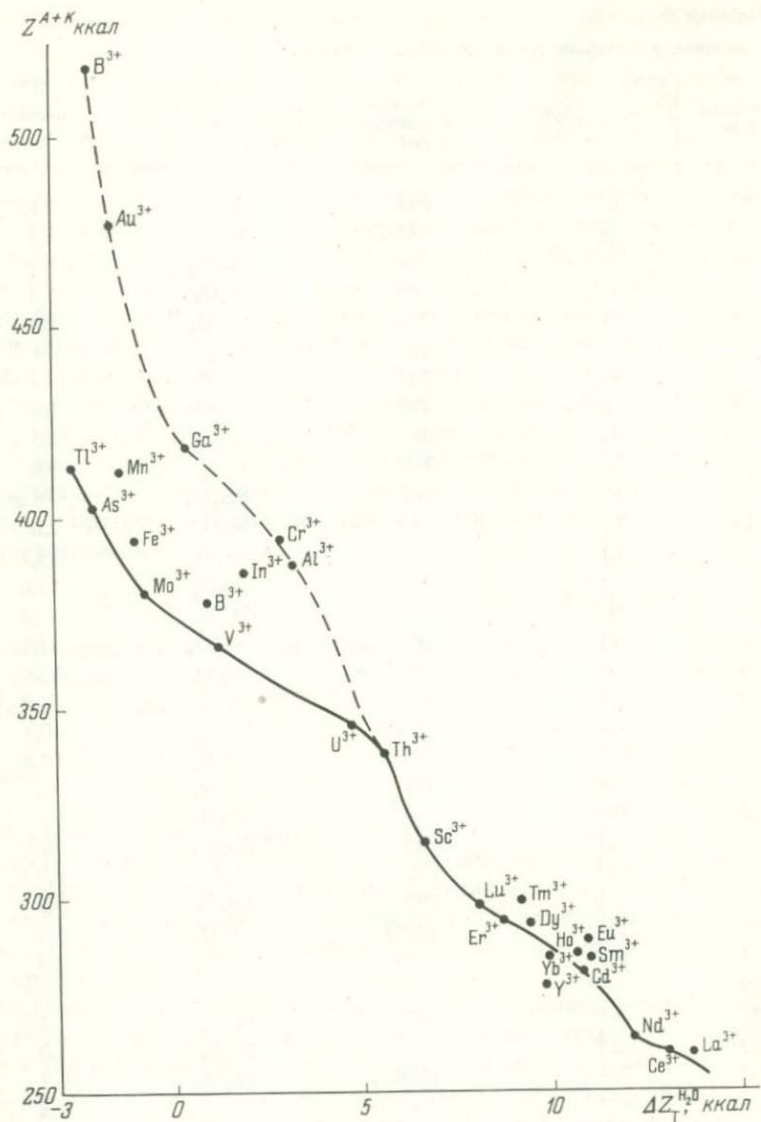
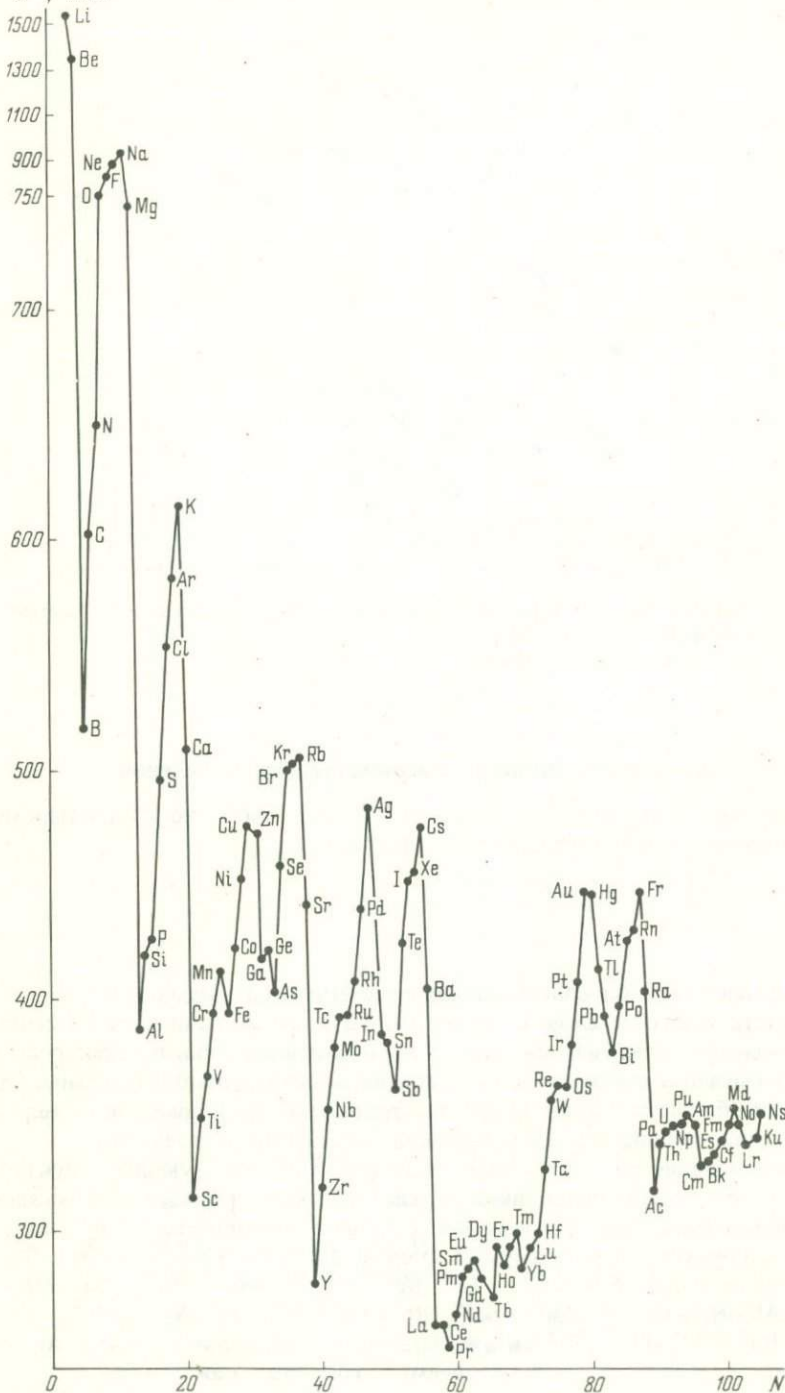


Рис. 9. Диаграмма корреляции электросродства и основности окислов трехвалентных элементов

Рис. 10. Электросродство трехвалентных химических элементов (III группа периодической системы)

N — порядковые номера элементов

Z + K



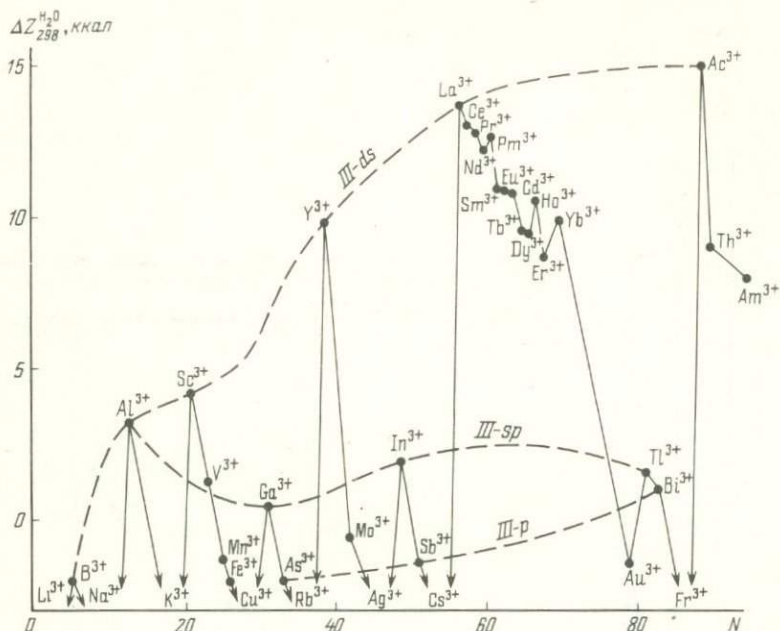


Рис. 11. Периодичность изменения основности окислов трехвалентных элементов (III группа периодической системы)

N — порядковые номера элементов

Химические элементы высоких степеней окисления

Электросродство химических элементов применительно к их четырехвалентному состоянию, вычисленное по формуле

$$Z_{K+A} = \frac{Z_I^{A+K} + Z_{II}^K + Z_{III}^K + Z_{IV}^K}{4},$$

приводится в табл. 6 в сопоставлении с расчетными данными по основности соответствующих окислов. В эту же таблицу сведены данные по элементам более высоких степеней окисления. Все эти данные (как по электросродству элементов, так и по основности их окислов) приближительны. Они получены большей частью путем экстраполяции, но общая закономерная периодичность их изменения устанавливается вполне определенно.

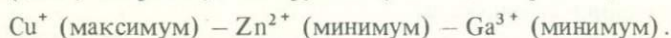
Сопоставление рассмотренных диаграмм, характеризующих структуры первых трех групп периодической системы, обнаруживает общую закономерность смещения экстремумов: с повышением номера группы экстремумы (минимумы и максимумы) смещаются на смежные элементы более высокого порядкового номера: $Li^+ - Be^{2+} - B^{3+}$, $F^+ - Ne^{2+} - Na^{3+}$, $Na^+ - Mg^{2+} - Al^{3+}$, $Al^+ - Si^{2+} - P^{3+}$, $K^+ - Ca^{2+} - Sc^{3+}$, $Rb^+ - Sr^{2+} - Y^{3+}$, $In^+ - Sn^{2+} - Sb^{3+}$, $Br^+ - Kr^{2+} - Rb^{3+}$, $Tl^+ - Pb^{2+} - Bi^{3+}$ и др. Исключение составляют $Cu - Ag - Au$, положение которых на рассматриваемых графиках кажется недостаточно

Таблица 6

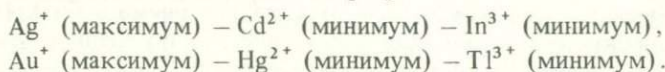
Основность окислов элементов высокой валентности

Порядковый №	Элемент	Электро- средство, ккал	Оксид	Основность, ккал
6	C ⁴⁺	824	CO ₂	-2,9
14	Si ⁴⁺	575	SiO ₂	-1,8
22	Ti ⁴⁺	511	TiO ₂	-4,7
34	Se ⁴⁺	590	SeO ₂	-6,7
40	Zr ⁴⁺	434	ZrO ₂	-3,6
42	Mo ⁴⁺	552	MoO ₂	(-3,8)
50	Sn ⁴⁺	551	SnO ₂	-3,9
52	Te ⁴⁺	538	TeO ₂	-3,9
58	Ce ⁴⁺	420	CeO ₂	-3,7
72	Hf ⁴⁺	418	HfO ₂	-2,7
74	W ⁴⁺	469	WO ₂	-4,5
78	Pt ⁴⁺	543	PtO ₂	-5,3
82	Pb ⁴⁺	520	PbO ₂	-3,8
84	Po ⁴⁺	517	PoO ₂	-1,7
90	Th ⁴⁺	470	ThO ₂	0,5
92	U ⁴⁺	482	UO ₂	-2,8
93	Np ⁴⁺	489	NpO ₂	-4,0
94	Pu ⁴⁺	497	PuO ₂	-4,1
95	Am ⁴⁺	504	AmO ₂	-2,0
7	N ⁵⁺	1198	N ₂ O ₅	-6,0
15	P ⁵⁺	792	P ₂ O ₅	-4,5
23	V ⁵⁺	742	V ₂ O ₅	-3,6
33	As ⁵⁺	763	As ₂ O ₅	-4,8
41	Nb ⁵⁺	618	Nb ₂ O ₅	-2,5
73	Ta ⁵⁺	555	Ta ₂ O ₅	-2,3
24	Cr ⁶⁺	960	CrO ₃	-5,7
42	Mo ⁶⁺	861	MoO ₃	-4,6
74	W ⁶⁺	731	WO ₃	(-5,1)
92	U ⁶⁺	760	UO ₃	(-3,9)

представительным. Так, максимальная позиция меди в I группе (см. рис. 2) коррелируется с минимальной позицией соответствующих элементов во II (цинк; см. рис. 6) и III группах (галлий; см. рис. 10):

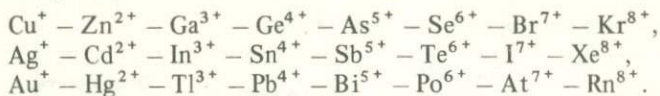


Аналогичны соотношения для серебра и золота:



Поэтому в дальнейшем позиция Cu^+ , Ag^+ и Au^+ в I группе периодической системы будет рассматриваться как минимальная, крайняя в общих рядах

минимумов:



Максимальная позиция меди, серебра и золота принимается в дальнейшем для их трехвалентного состояния.

Наметившиеся закономерности смещения экстремальных позиций на элементы все более высоких порядковых номеров с увеличением номера группы прослеживаются с переходом к группам IV–VIII. Наборы экстремумов (минимумов и максимумов) этих групп намечаются однозначно путем экстраполяции общей закономерности их смещения, которая прослеживается в первых трех группах.

Общая закономерность представлена на объединенной диаграмме (рис. 12). Пунктирными линиями на ней намечены изовалентные корреляции, охватывающие элементы различных валентных состояний — одновалентные (I группа; см. рис. 2), двухвалентные (II; см. рис. 6), трехвалентные (III; см. рис. 10) и т.д. Сплошными линиями на диаграмме намечаются корреляции первого типа (при сопряженном изменении порядкового номера и валентности элементов), охватывающие минимальные и максимальные позиции химических элементов, например: $\text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Sc}^{3+} - \text{Ti}^{4+} - \text{V}^{5+} - \text{Cr}^{6+} - \text{Mn}^{7+} - \text{Fe}^{8+}$ (линия минимумов), $\text{Cl}^- - \text{Ar}^{2+} - \text{K}^{3+} - \text{Ca}^{4+} - \text{Sc}^{5+} - \text{Ti}^{6+} - \text{V}^{7+} - \text{Cr}^{8+}$ (линия максимумов). Эти линии экстремумов фиксируют периоды комплексной системы элементов [11, 12]. Они обозначены символами K, L, M, N, O, P, Q, соответствующими электронным слоям химических элементов.

Минимальные и максимальные позиции элементов в системе экстремальных состояний теоретически выводятся путем анализа их электронного строения [12]. Минимальные позиции соответствуют наиболее стабильному групповому положительному окислительному состоянию, которое отвечает формированию в электронной структуре элементов устойчивых электронных конфигураций. Намечаются две взаимно скоординированные системы подобных экстремальных состояний, объединенных в табл. 7, вкл.

Одна из систем (главная) обусловлена формированием в атомной структуре элементов стабильных конфигураций благородных газов и их комбинаций с завершенными орбиталями f^{14} , d^{10} и полуорбиталями f^7 и d^5 . Соответственно этим конфигурационным основам определяются длины периодов в 8, 7 и 5 элементов. Общая периодичность этих минимальных позиций химических элементов отвечает менделеевской системе в современном ее варианте [4], отличаясь от нее только отсутствием одноклеточных групп ("триад", лантаноидов и актиноидов).

Другая (дополнительная) система минимальных позиций элементов обусловлена формированием в их атомной структуре стабильных конфигураций типа ртути и бериллия и комбинаций их с завершенными орбиталями f^{14} , d^{10} и полуорбиталями f^7 и d^5 . Соответственно, как и в главной системе, длины периодов в ней отвечают числам элементов 8, 7 и 5. С системой дополнительной стабилизации связаны минимальные позиции одновалентного таллия, двухвалентного свинца, трехвалентного висмута и т.д. Подгруппы I min II min, объединяющие такие, казалось бы, различные элемен-

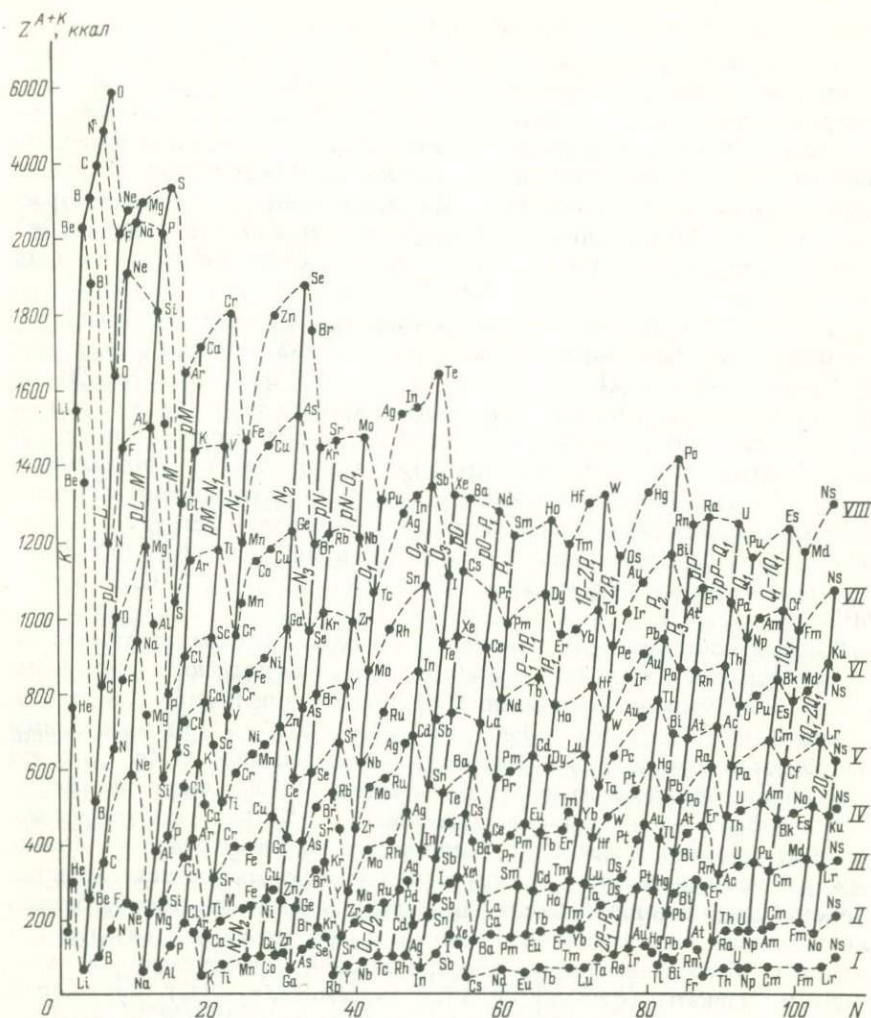


Рис. 12. Общая (комплексная) периодическая система элементов
 N — порядковые номера элементов

ты, как $Li^+ - Na^+ - Cu^+$ или $Be^{2+} - Mg^{2+} - Zn^{2+}$, оправданы сходством элементов по внешнему электронному строению: $Li(2s^1) - Na(3s^1) - Cu(4s^1)$; $Be(2s^2) - Mg(3s^2) - Zn(4s^2)$. Различие входящих в них элементов определяется неодинаковой конфигурационной основой периодов: оболочки благородных газов для Li, Na, Be, Mg и оболочки $3s^2 3p^6 3d^3$ (палладиевый тип) для Cu и Zn. Следовательно, в основе выделения таких подгрупп лежит то же допущение, что и при выделении подгрупп, объединяющих В-Al-Ga (III min); C-Si-Ge (IV min); N-P-As (V min); O-S-Se (VI min); A-Cl-Br (VII min); Ne-Ar-Kr (VIII, min). Приведем для примера данные по элементам подгруппы IV min (в скобках приводится конфигурационная ос-

нова периодов, к которым принадлежат элементы): кислород $2s^2 2p^4$ ($1s^2$) — сера $3s^2 3p^4$ ($2s^2 2p^6$) — селен $4s^2 4p^4$ ($3s^2 2p^6 3d^{10}$) — теллур $5s^2 5p^4$ ($4s^2 4p^6 4d^{10}$) — полоний $6s^2 6p^4$ ($5s^2 5p^6 5d^{10}$). Таким образом, подгруппы этого типа объединяют элементы, сходные по наименованию внешних орбиталей, но различные по конфигурационной основе периодов. Иной тип представляют подгруппы, выдержанные по конфигурационной основе периодов, но в них могут объединяться элементы с различным строением внешних электронных оболочек, например (III min): бор $2s^2 2p^1$ ($1s^2$) — алюминий $3s^2 3p^1$ ($2s^1 2p^6$) — скандий $3d^1 4s^2$ ($3s^2 3p^6$) — иттрий $4d^1 5s^2$ ($4s^2 4p^6$) — лантан $5s^1 6s^2$ ($5s^2 5p^6$).

Некоторые подгруппы типа min охватывают в первых четырех группах относительно неоднородные элементы: (Li, Na) — (Cu, Ag, Au), (Be, Mg) — (Zn, Cd, Hg), (B, Al) — (Ga, In, Tl), (C, Si) — (Ge, Sn, Pb), но именно выделением этих подгрупп подчеркиваются важные для геохимии связи между петрогенными (Na, Mg, Al, Si) и рудогенными химическими элементами (Cu, Zn, Sn, Pb и др.). Так, в подгруппу I min объединяются натрий и медь, геохимические связи между которыми особенно ярко выражены. В первых двух группах в табл. 7 с элементами подгруппы min объединены сходные с ними подгруппы элементов $Mn^{+} - Tc^{+} - Re^{+}$, $Co^{+} - Rh^{+} - Ir^{+}$ (нестабильные окислительные состояния) и $Fe^{2+} - Ru^{2+} - Os^{2+}$, $Ni^{2+} - Pd^{2+} - Pt^{2+}$.

В большинстве подгрупп прослеживается неравномерное монотонное изменение химических свойств элементов, но в отдельных подгруппах намечаются экстремальные соотношения (II min, III min, IV min). Так, в подгруппе II min ($Be^{2+} - Mg^{2+} - Fe^{2+} - Ni^{2+} - Zn^{2+} - Ru^{2+}$ и др.) проявляется экстремум второго порядка (максимум), приходящийся на Zn^{2+} , так что подгруппа разбивается на два ряда элементов — более кислотные $Be^{2+} - Zn^{2+}$ и с более основными свойствами $Mg^{2+} - Fe^{2+} - Ni^{2+}$, к которым может быть отнесен также Co^{2+} , занимающий промежуточное положение между железом и никелем. Подчеркнутая этими соотношениями аналогия свойств бериллия и цинка важна для понимания геохимических особенностей поведения этих элементов. Бериллий и цинк проявляют сильную тенденцию к образованию тетраэдрической атомной конфигурации при вхождении в силикаты (фенакит Be_2SiO_4 , виллемит Zn_2SiO_4), противопоставляясь в этом отношении магнезию и железу, входящим в обычных условиях в силикаты в шестерной координации — оливин $(Mg, Fe)_2SiO_4$. Четверная координация бериллия и цинка характерна для многих минералов: BeO , ZnO , $BeAl_2O_4$, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, $Mn_8[BeSiO_4]_6S_2$, $(Mn, Fe)_8 \cdot [BeSiO_4]_6S_2$, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$. Минералы, в которых наиболее легко реализуется четверная координация цинка и бериллия, являются концентраторами этих элементов. К таким относится, например, ставролит. Типичен также парагенезис магнезия с никелем, определяющий совместное накопление этих элементов в наиболее ультраосновных изверженных породах (дунилах и перидотитах) совместно с хромом.

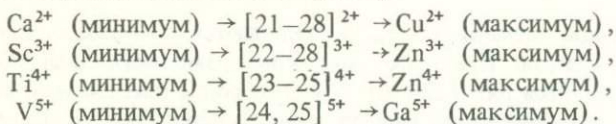
Подгруппы стабильных окислительных состояний элементов (max в табл. 7) соответствуют подгруппам элементов, рассмотренным выше. Остановимся на некоторых подгруппах элементов в метастабильных окислительных состояниях (max в табл. 7). В I группе выделяется ряд элементов (подгруппа I max) $H^{+} - F^{+} - Cl^{+} - Br^{+} - I^{+} - At^{+}$, в структуре которых не-

достает одного электрона до завершения оболочки благородных газов. Этот ряд не является полностью метастабильным, стабильность соответствующего ему положительного окислительного состояния элементов нарастает с уменьшением порядкового номера элементов, как можно судить по термодинамическим свойствам газообразных окислов (ΔH_{298}^0 и ΔZ_{298}^0 , ккал): Cl_2O (+18,1, +21,6), F_2O (-4,4, -0,3) H_2O (-57,8, -54,6). Однако ряд ограниченной стабильности положительного окислительного состояния отражает максимальную стабильность элементов в отрицательном окислительном состоянии $\text{H}^- - \text{F}^- - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^- - \text{At}^-$, чему соответствует ряд стабильных гидридов $\text{H}_2 - \text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI} - \text{HAt}$.

Во II группе максимумы электросродства приходятся на благородные газы (II max), в III — на щелочные металлы (III max), в IV — на щелочно-земельные металлы (IV max) и т.д. Все эти максимумы наиболее ярко выражены, им соответствуют глубокие минимумы электросродства (I min, II min, III min и др.).

Другим аспектом позиции элементов на диаграмме (см. рис. 11) является подразделение их на ряды по отношению к экстремумам, которые соответствуют "переломам" изовалентных корреляционных зависимостей. По отношению к минимумам различаются доэкстремальные ряды элементов (их электросродство находится в обратной зависимости от их порядковых номеров) и послеэкстремальные ряды с прямой корреляцией.

В числе групповых (табл. 7) элементов только некоторые занимают такое промежуточное положение, не отвечая минимумам электросродства. К ним относятся $\text{Cu}^+ - \text{Ag}^+ - \text{Au}^+$, $\text{Zn}^{2+} - \text{Cd}^{2+} - \text{Hg}^{2+}$ и ряд других, находящихся в рядах элементов негрупповой валентности, благодаря чему их свойства являются промежуточными между свойствами экстремальных элементов. Например, выделяются такие ряды элементов, занимающих промежуточное положение (приведены их порядковые номера): $[21-28]^{2+}$, $[22-28]^{3+}$, $[23-25]^{4+}$, $[24, 25]^{5+}$. В каждом ряду свойства элементов закономерно изменяются от элемента, занимающего минимальное положение, в направлении элемента, отвечающего максимуму (указаны реальные максимумы в соответствии с рис. 6):



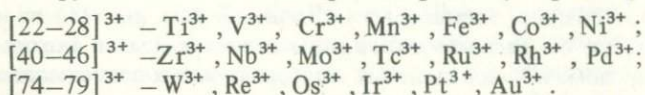
Типичным примером является $[21-28]^{2+}$. Вдоль этого ряда прослеживается закономерное изменение химических свойств элементов в соответствии с их положением между Ca^{2+} (20), занимающим минимальную позицию, и Cu^{2+} (29), которая отвечает максимуму электросродства: Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . В этом ряду последовательно нарастает электросродство, кислотность и сродство к сере относительно сродства к кислороду (с максимумом всех этих свойств, приходящимся на медь).

Следует особенно подчеркнуть максимальное положение меди, которую В.М. Гольдшмидт выбрал в качестве эталона перечисленных выше свойств, назвав родственные ей элементы халькофильными. Рассмотренные элементы образуют ряд последовательного нарастания халькофильности. Изме-

нение свойств элементов настолько значительно, что этот ряд можно подразделить на два семейства элементов с промежуточным положением железа (Sc , Tl , V , Cr , Mn , Fe)²⁺ и (Fe , Co , Ni , Cu)²⁺. Первое объединяет оксифильные элементы, концентрирующиеся в окислах и силикатах, второе — сульфурофильные (халькофильные) элементы, накапливающиеся в составе сульфидов.

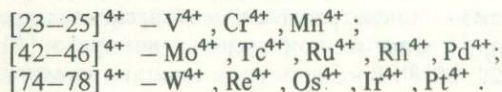
Двухвалентные элементы [43–47]²⁺ по своему положению в системе элементов и свойствам расположены между стронцием (42) и серебром (47) — Tc^{2+} , Ru^{2+} , Rh^{2+} , Pd^{2+} , Ag^{2+} , причем на серебро приходится максимум (см. рис. 6). Аналогичны соотношения свойств элементов в ряду [75–78]²⁺ — Re^{2+} , Os^{2+} , Ir^{2+} , Pt^{2+} — с последовательным приближением их свойств к свойствам полностью нестабильного двухвалентного золота, отвечающего максимуму электросродства.

Промежуточные ряды трехвалентных элементов, располагающиеся между подгруппами, также сильно разнообразны (см. рис. 10):



Учитывая свойства смежных элементов, можно заключить, что во всех этих рядах элементы перечисляются в порядке усиления их кислотных свойств и халькофильности. При этом понижается стабильность положительного окислительного состояния по причине приближения их к максимумам электросродства.

Аналогичные закономерности прослеживаются и в промежуточных рядах четырехвалентных элементов:



К этим рядам относятся многие элементы, четырехвалентное состояние которых широко представлено в химических соединениях: Mn^{4+} , Mo^{4+} , W^{4+} и др.

Промежуточные ряды элементов сильно различаются по диапазону изменения свойств элементов. Примером широкого изменения диапазона свойств элементов является ряд [22–28]³⁺, в котором с увеличением порядкового номера последовательно нарастает электросродство элементов и в общем понижается стабильность соответствующего окислительного состояния: Sc^{3+} (минимум электросродства) — Ti^{3+} — V^{3+} — Cr^{3+} — Mn^{3+} — Fe^{3+} — Co^{3+} — Ni^{3+} — Cu^{3+} — Zn^{3+} (максимум).

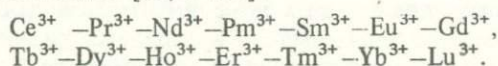
В качестве примера узкого диапазона изменения свойств элементов в той же III группе разберем промежуточные ряды элементов [58–63]³⁺ и [65–70]³⁺. Главными элементами в соответствующей подгруппе являются La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} , занимающие в разных периодах (P_1 , $1P_1$ и $2P_1$ соответственно) теоретически минимальные позиции. Положение их отражает периодичность повторения через каждые семь номеров (57–64–71) электронной структуры $5d^1 6s^2$, тогда как элементы интересующих нас промежуточных рядов [58–63]³⁺ и [65–70]³⁺ отличаются иной электронной структурой: $5d^0 6s^2$ [4, с. 20]. В трехвалентном состоянии рассматри-

Таблица 7
Периодическая система минимальных позиций химических элементов

Группы														Основа периодов		
I		II		III		IV		V		VI		VII			VIII	
1	H	2	He	3	Li	4	Be									
	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg
3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	
	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	19	K	20	Ca
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar	
	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn						
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V							
	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn						
24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni							
	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	37	Rb	38	Sr
29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr	
	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc						
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb							
	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd						
42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd							
	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	55	Cs	56	Ba
47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe	
	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu		
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	
	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb		
		63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	
	71	Lu	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re						
		70	Yb	71	Lu	72	Hf	73	Ta							
	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg						
74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt							
	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	87	Fr	88	Ra
79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn	
	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am		
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	
	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No		
		95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	
	103	Lr	104	Ku	105	Ns	106		107		108		109		110	
		102	No	103	Lr	104	Ku	105	Ns	106		107		108		

ваемые элементы — аналоги лантана $[58-63]^{3+}$ (легкие редкоземельные элементы) и гадолиния $[65-70]^{3+}$ (тяжелые редкоземельные элементы, отличающиеся более кислотными свойствами). Различия этих двух рядов редкоземельных элементов выявляются при сопоставлении величин их ионных радиусов (в ангстремах): $Ce^{3+} - 1,02$, $Pr^{3+} - 1,00$, $Nd^{3+} - 0,99$, $Pm^{3+} - 0,98$, $Sm^{3+} - 0,97$, $Eu^{3+} - 0,96$, $Gd^{3+} - 0,92$, $Dy^{3+} - 0,91$, $Ho^{3+} - 0,89$, $Er - 0,87$, $Tm^{3+} - 0,89$, $Yb^{3+} - 0,85$. В этих рядах элементов их ионные радиусы укладываются в небольшие диапазоны между лантаном $La^{3+} - 1,04$ и гадолинием $Gd^{3+} - 0,94$ $[58-63]^{3+}$ и между гадолинием и лютецием $Lu^{3+} - 0,84$ $[65-70]^{3+}$. Вариации других свойств названных элементов также невелики, и все они — $[58-71]^{3+}$ — объединяются под названием лантаноидов.

Еще с прошлого века проводятся тщательные исследования по выявлению закономерностей изменения свойств лантаноидов. Интересные результаты были получены В. Клеммом, который показал, что в ряду этих элементов La^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} занимают предпочтительные положения. По расчетам Клемма, в целом намечается такая система соответствия свойств лантаноидов [15, с. 101]:



В этой системе впервые подчеркивалось соответствие свойств Sm^{3+} и Tm^{3+} . Теоретические соотношения свойств лантаноидов устанавливаются определенно и однозначно на основе периодической системы (см. табл. 7; рис. 12): минимальные позиции в ряду этих элементов занимают $La^{3+} - Gd^{3+} - Lu^{3+}$ (подгруппа III min; см. табл. 7), максимумы электросродства — Sm^{3+} и Tm^{3+} (подгруппа III max). Следовательно, нарастание кислотных свойств лантаноидов должно происходить в интервале порядковых номеров $[57-62]^{3+}$, затем понижаться $[62-64]^{3+}$ и вновь возрастать $[64-69]^{3+}$ с последующим понижением $[69-71]^{3+}$. Достаточно точные данные по сродству к электрону [6] и по потенциалам ионизации [14] лантаноидов отсутствуют и обрисованная теоретическая схема подтверждается фактическим материалом только в общих чертах.

Закономерность изменения свойств актиноидов $[90-103]^{3+}$ определяется минимальным положением Ac^{3+} , Sm^{3+} и Lr^{3+} (подгруппа III min) и максимальным — Pu^{3+} и Md^{3+} (подгруппа III max). Точные данные по свойствам этих элементов еще более ограничены.

Перейдем к рассмотрению двухвалентных редкоземельных элементов. Согласно общей структуре II группы периодической системы (см. табл. 7) минимальные позиции в ней занимают Eu^{2+} и Yb^{2+} (подгруппа II min), а максимальные — Pm^{2+} и Er^{2+} (подгруппа II max). Прометию и эрбию, следовательно, должны соответствовать максимумы нестабильности двухвалентного состояния редких земель. Стабильные двухвалентные состояния можно ожидать у элементов, смежных с европием и иттербием. И, действительно, как показали исследования В. Ноддака и А. Брюкля [15, с. 114] по измерению восстановительных потенциалов редких земель, относительная восстанавливаемость их до двухвалентного состояния характеризуется такими цифрами (в %) $Eu = 90$, $Yb = 80$, $Sm = 70$, $Gd = 15$, Ce , Pr , Nd , $La = 4-5$. По этим данным наиболее легко восстанавливаются элементы, отве-

чающие минимуму электросродства (европий и иттербий), и элементы, смежные с европием — самарий и гадолиний. Этими данными дополнительно обрисовывается достаточно глубокий минимум, приходящийся во II группе на элементы с порядковыми номерами 62 (Sm^{2+}) — 63 (Eu^{2+}) — 64 (Gd^{2+}).

Приведенная количественная оценка способности редких земель к восстановлению до двухвалентного состояния очень важна. Она показывает, что по этой способности европий значительно превосходит все другие редкие земли и в том числе смежные с ними — самарий и гадолиний. Это дает ключ к пониманию того, что именно один европий, а не совместно с самарием и гадолинием, фракционируется в ряду редких земель в ходе магматической дифференциации в восстановительных условиях. В то же время данные В. Ноддака и А. Брюкля указывают на способность всех редких земель переходить в двухвалентное состояние, определив только количественное различие между ними.

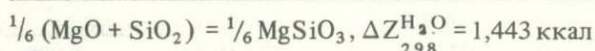
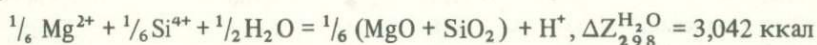
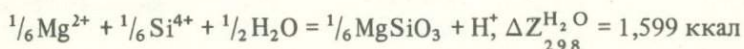
Рассмотренная система изменения кислотно-щелочных свойств химических элементов, определяемая их экстремальными (максимальными и минимальными) позициями, раскрывает широкие возможности расчета этих характеристик у элементов, для которых экспериментальные данные отсутствуют или недостаточно представительны. Показателями кислотно-щелочных свойств элементов являются величины их электросродства, которые для элементов в степени окисления больше единицы введены автором впервые [12]. В настоящей работе показана представительность этих характеристик в рассматриваемом отношении путем установления их обратной корреляции с основностью окислов (ангидридов кислородных кислот и оснований). Однако для бескислородных (гидридных) кислот ($\text{HF}-\text{HCl}-\text{HBr}-\text{HI}-\text{HAt}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2\text{Te}-\text{H}_2\text{Po}$) намечаются обратные соотношения: кислотность подобных соединений нарастает с понижением электросродства элементов. Это ограничивает возможности унифицированного использования электросродства при характеристике кислотно-щелочных свойств элементов.

Основность минералов и горных пород

В минералогии и петрографии рассчитанные (на основе рассмотренных характеристик элементов) кислотно-щелочные свойства минералов могут использоваться в исследованиях петрогенезиса и рудообразования. При самом общем подходе к минералам (химическим соединениям нередко очень сложного состава) возможен расчет их "условного электросродства" (путем суммирования величин электросродства входящих в их состав элементов), аналогичный расчету условных потенциалов ионизации [7]. Более унифицированным подходом представляется расчет основности минералов путем суммирования кислотно-щелочных характеристик окислов, гидридов и любых других простейших соединений, на которые может быть разложен минерал.

Недостаток подобных расчетов [10] — в них не учитывается энергия взаимодействия окислов и других простейших веществ, которая выделяется при их соединении с образованием сложных по составу минералов. В аспекте рассматриваемых кислотно-щелочных соотношений эта энергия пред-

ставляет меру взаимной нейтрализации соединяющихся окислов, которая в общем тем значительнее, чем больше разница в их основности. Поэтому основность силиката не является суммарной основностью составляющих его окислов: при их соединении выделяется энергия взаимной нейтрализации. Эта энергия нейтрализации находит наглядное выражение при сопоставлении приращений свободной энергии реакций следующего типа (при их вычитании):



Из этого сопоставления видно, что при переходе от суммы окислов магния и кремния к химическому соединению (энстатиту) эффект взаимной нейтрализации понижает $\Delta Z_{298}^{\text{H}_2\text{O}}$ почти вдвое (на 1,443 ккал).

Экстраполяция величин основности окислов и минералов в область высокой температуры сопряжена с условными допущениями, поскольку в реакциях участвуют ионы химических элементов в растворах, для которых данные по энтропии и теплоемкости неточны или отсутствуют. Наиболее полные данные по температурной экстраполяции растворенных веществ (до 600 К) содержатся в работах Г.Б. Наумова, Б.Н. Рьженко и И.Л. Ходаковского. С использованием этих данных [13] и на основе их дальнейшей экстраполяции рассчитывались приблизительные показатели основности породообразующих окислов и минералов в температурном интервале 298–1200 К [9], которые сведены в табл. 8.

Эти показатели основности минералов, определяемые их составом, нельзя непосредственно отождествлять с основностью (щелочностью) среды их образования (с фациальной щелочностью). Кислотно-щелочной режим образования минералов определяется не абсолютными, а относительными величинами основности, представляющими разность $\Delta Z_{\text{T}}^{\text{H}_2\text{O}}$ минералов и суммарной $\Delta Z_{\text{T}}^{\text{H}_2\text{O}}$ тех минеральных ассоциаций, которыми ограничиваются области их устойчивости.

Таким образом, кислотно-щелочные характеристики простых составных частей минералов (элементов, окислов или других соединений) не достаточны для расчета показателей их основности. В этих расчетах должна учитываться энергия взаимной нейтрализации простых составных частей минералов, величина которой значительна. Вместе с тем кислотно-щелочные характеристики минералов (табл. 8) вполне достаточны для расчета показателей основности горных пород. Горные породы представлены агрегатами минералов (реальных или нормативных), между которыми отсутствует химическое взаимодействие, влияющее на их кислотно-щелочные характеристики. Для расчета показателей основности горных пород, как и при расчете основности минералов, их состав приводится к протонному эквиваленту [10], что отвечает реакции типа

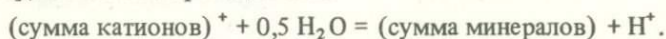


Таблица 8

Термодинамические показатели основности породообразующих окислов и силикатов при различной температуре

Минерал и окисел	$\Delta Z_T^{H_2O}$, ккал		
	298 К	600 К	1200 К
K ₂ O	56,388	66,332	86,200
K ₄ SiO ₄	14,868	18,567	24,759
K ₂ SiO ₃	6,132	9,706	15,834
KAlSiO ₄ (калсилит)	2,463	3,667	5,851
KAlSi ₂ O ₆ (лейцит)	0,537	1,658	3,941
KAlSi ₃ O ₈ (ортоклаз)	-0,476	0,468	1,761
Na ₂ O	44,910	53,025	70,000
Na ₄ SiO ₄	10,126	14,295	22,838
Na ₂ SiO ₃	3,979	6,955	12,840
NaAlSiO ₄ (нефелин)	2,055	3,069	5,146
NaAlSi ₂ O ₆ (жадеит)	0,500	1,595	3,578
NaAlSi ₃ O ₈ (альбит)	-0,230	0,584	1,700
Li ₂ O	30,094	35,886	49,400
LiAlSiO ₄ (эвкрипит)	1,921	2,615	3,979
FeO	6,698	6,929	7,830
Fe ₂ SiO ₄ (фаялит)	1,872	2,465	3,528
FeSiO ₃ (ферросилит)	0,582	1,150	1,933
Mn ₂ SiO ₄ (тефроит)	3,343	4,367	5,651
MnSiO ₃ (родонит)	1,590	2,478	3,481
MgO	13,680	15,181	17,490
Mg ₂ SiO ₄ (форстерит)	4,006	5,084	6,519
MgSiO ₃ (клиноэнстатит)	1,858	2,798	3,981
CaO	21,192	23,119	26,600
Ca ₂ SiO ₄ (ларнит)	5,818	7,045	7,967
Ca ₃ MgSi ₂ O ₈ (мервинит)	5,042	6,166	7,823
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇ (геленит)	4,582	5,027	6,041
CaMgSiO ₄ (монтichelлит)	4,378	5,566	7,408
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ (акерманит)	3,696	4,835	6,179
CaSiO ₃ (волластонит)	2,262	3,319	4,796
Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (гроссуляр)	2,022	2,890	4,401
CaMgSi ₂ O ₆ (диопсид)	1,548	2,601	4,017
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (анортит)	1,458	1,748	2,128
BaO	28,320	31,519	36,046
Ba ₂ SiO ₄	7,696	9,594	12,179
BaSiO ₃	3,521	4,992	6,921
SrO	26,966	30,231	34,500
Sr ₂ SiO ₄	6,263	8,245	10,773
SrSiO ₃	2,511	4,054	5,979
CdO	9,548	11,300	14,100
PbO	7,712	9,500	13,100
Pb ₂ SiO ₄	1,883	3,039	4,950
PbSiO ₃ (аламозит)	0,617	1,639	3,210

Таблица 8 (окончание)

Минерал и окисел	$\Delta Z_T^{H_2O}$, ккал		
	298 К	600 К	1200 К
NiO	7,476	8,084	8,644
ZnO	6,860	8,106	9,989
Zn ₂ SiO ₄ (виллемит)	1,588	2,534	3,478
ZnSiO ₃	-0,025	0,784	1,562
BeO	4,808	5,276	5,880
Be ₂ SiO ₄	0,004	0,550	1,342
BeSiO ₃	-0,843	-0,396	0,187
Al ₂ O ₃ (корунд)	3,326	2,946	2,833
Al ₂ SiO ₅ (силлиманит)	1,153	1,154	1,220
Al ₂ SiO ₅ (кианит)	1,113	1,204	1,420
Al ₂ SiO ₅ (андалузит)	1,100	1,121	1,209
Cr ₂ O ₃	-0,008	0,533	0,900
Fe ₂ O ₃	-1,958	-1,656	-1,462
ZrSiO ₄	-2,537	-2,000	-1,500
ZrO ₂	-3,633	-3,307	-2,907
TiO ₂	-4,659	-4,163	-3,783
SiO ₂	-1,886	-1,250	-0,800
P ₂ O ₅	-4,536	-4,920	-5,400

Свободная энергия ($\Delta Z_T^{H_2O}$) подобных реакций (мера смещенности их влево) прямо коррелируется с общей основностью горных пород, являясь показателем суммарного сродства породы к протону. Она может рассчитываться непосредственно из показателей основности ($\Delta Z_T^{H_2O}$) породообразующих минералов (табл. 8) путем их суммирования по данным количественного минерального или нормативного состава породы. При этом состав породы представляется в мольных долях минералов, сумма которых равна единице. Мольные доли умножаются на показатели основности соответствующих минералов ($\Delta Z_T^{H_2O}$; табл. 8) и произведения суммируются. Полученные таким образом показатели общей основности пород являются их важными характеристиками.

Горные породы обычно возникают в определенных диапазонах кислотно-щелочных условий и вследствие этого, как и минералы, рассматриваемые вне минеральных равновесий, не могут однозначно характеризоваться конкретными величинами $\Delta Z_T^{H_2O}$, определяющими их устойчивость.

Величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ горных пород характеризуют их устойчивость только в относительном плане, в системе минеральных равновесий, определяющих минеральные фации кислотности-щелочности. Однако сами по себе они (как и $\Delta Z_T^{H_2O}$ минералов) являются характеристиками, несущими важную генетическую информацию.

Показатели основности горных пород имеют большое значение в петрологических исследованиях. Так, в рядах метасоматических пород характер понижения величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ отражает общую интенсивность процессов кислотного выщелачивания, а возрастание $\Delta Z_T^{H_2O}$, наоборот, связывается с развитием основного (щелочного) метасоматоза. Метасоматические колонки представляют большое разнообразие по специфике изменения величины $\Delta Z_T^{H_2O}$, что отражает наиболее характерные черты их различия.

Большую роль величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ должны играть также в анализе процессов глубинного рудообразования, которое приобретает определенную специфику, развиваясь в горных породах различной основности. Отложение рудных минералов связано с нейтрализацией гидротермальных растворов, имеющих щелочной или кислотный характер, при взаимодействии их с породами. При этом общая основность пород и своеобразие их состава (железистость, известковистость и др.) оказывают специфическое влияние на отложение руд различного металлического состава. Магматические серии также прежде всего характеризуются спецификой изменения общей основности пород. Широкие диапазоны изменения величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ характеризуют серии горных пород, заканчивающиеся формированием кремнекислых разновидностей — гранитов (липаритов) и щелочных гранитов (пантеллеритов). Сокращение диапазона изменения величины $\Delta Z_T^{H_2O}$ связывается с переходом к недосыщенным кремнезёмом сериям горных пород. В крайнем проявлении эти серии пород заканчиваются формированием фельдшпатоидных бесполевошпатовых пород — ийолитов и уртитов (нефелинитов).

В заключение подчеркнем некоторые общие результаты работы. Кислотно-щелочные свойства химических элементов реально проявляются в процессах окисления или восстановления и по существу не могут рассматриваться безотносительно их валентного состояния. Поэтому непосредственные кислотно-щелочные свойства, относящиеся к изолированным атомам, анализируются на основе энергетических характеристик их положительной и отрицательной ионизации. На основе этих величин в работе вычисляется электросродство элементов применительно к их различным валентным состояниям. Электросродство находится в обратной изовалентной корреляции с основностью окислов (ангидридов кислородных кислот) и с кислотностью гидридов (бескислородных кислот). Этими противоположными зависимостями, которые намечаются для элементов положительной валентности (в окислах) и отрицательной валентности (в гидридах), особенно подчеркивается то обстоятельство, что электросродство не является универсальным показателем кислотно-щелочных свойств элементов. Его, следовательно, нельзя использовать безотносительно их валентного состояния. Более унифицированную характеристику химических элементов представляют показатели основности их простых соединений, определяемые величинами химического сродства к протону (для окислов) или к гидроксильной группе (для гидридов). Кислотно-щелочные свойства химических элементов изменяются периодически, проходя через экстремальные (минимальные и максимальные) значения. Устанавливается периодическая систе-

ма экстремальных состояний элементов (табл. 7), в которой фиксированы кислотно-щелочные свойства во всех других (неэкстремальных) степенях окисления элементов (рис. 12). Кислотно-щелочные свойства минералов определяются как сумма кислотно-щелочных характеристик составляющих их окислов (и других простых соединений) и энергетического эффекта их взаимной нейтрализации. Показатели основности горных пород определяются суммированием кислотно-щелочных характеристик составляющих их породообразующих модальных или нормативных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров С.М. Особенности проявления стадии кислотного выщелачивания на месторождениях бора и олова магнезиально-скарновой формации. — *Геохимия*, 1975, № 3, с. 54–63.
2. Бородин Л.С. Относительная основность катионов и изоморфные замещения в минералах изверженных пород. — *Докл. АН СССР*, 1977, т. 236, № 5, с. 123–127.
3. Берг Г. *Геохимия месторождений полезных ископаемых*. М.: ОНТИ, 1937. 183 с.
4. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. *Краткий справочник по геохимии*. М.: Недра, 1970. 221 с.
5. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. *Краткий справочник по геохимии*. 2-е изд. М.: Недра, 1977. 184 с.
6. Гурвич Л.В., Карачавцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
7. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. — *Геология руд месторождений*, 1967, № 5, с. 75–81.
8. Коржинский Д.С. Общие закономерности постмагматических процессов. — В кн.: *Проблемы постмагматического рудообразования*. Прага, 1965, т. 2, с. 435–442.
9. Маракушев А.А. Кислотно-щелочные свойства безводных силикатов и алюмосиликатов. — *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1976, вып. 5, с. 36–43.
10. Маракушев А.А. Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов. — *Бюл. МОИП. Отд. геол.*, 1976, № 1, с. 67–72.
11. Маракушев А.А. Периодическая система элементов переменной валентности. — В кн.: *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1978, т. 8, с. 85–94.
12. Маракушев А.А. Петрогенезис и рудообразование: (геохимические аспекты). М.: Наука, 1979. 260 с.
13. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. *Справочник термодинамических величин*. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
14. Рычков В.П. Потенциалы ионизации редкоземельных элементов. — *ЖОХ*, 1978, т. 48 (110), вып. 1, с. 65–78.
15. Трифонов Д.Н. *Проблема редких земель*. М.: Госатомиздат, 1962. 126 с.
16. Cioflica J., Vlad S., Josof V., Panican A. *Metamorfismul termic si metasomatic al formatiunilor paleozoice din Unitatea de la Bihorului*. — *Studii si cercetari de geol., geof., geogr.*, 1974, vol. 19, p. 134.
17. Day M., Selbin J. *Theoretical inorganic chemistry*. N.Y., 1962.
18. Goldschmidt V.M. *Geochemische Verteilung – sgesetze der elemente*. — *Videnskap. Selskapets Skrifter*, 1922, N 11, p. 56–65.
19. Goldschmidt V.M. *Geochemistry*. Oxford: Clarendon Press, 1954. 214 p.
20. Mulliken R.S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. : *Journ. Chem. Phys.*, 1934, vol. 2, p. 37–48.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ И КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Введение

Издавна в химии проводились различия между легко окисляющимися (электроположительными) элементами, играющими в соединениях роль доноров электронов, и электроотрицательными элементами, являющимися окислителями — акцепторами электронов. Способность атомов присоединять или отдавать электрон определяется как их электроотрицательность (ЭО).

Наиболее электроотрицательным элементом является F, выступающий в соединениях в виде отрицательно заряженных анионов. Близок к нему по ЭО и O, для которого наиболее обычен анион O^{2-} . Менее электроотрицательные элементы способны не только играть роль простых анионов, но и давать комплексные анионы (например Cl, Si, S и т.д.). Элементы, образующие простые металлические вещества, особенно щелочные металлы, — типичные электроположительные элементы с низкой ЭО. Для них характерно образование в соединениях положительно заряженных катионов. Известны и элементы с амфотерными свойствами (Be, Al, Fe и др.).

Отсюда становится ясным значение ЭО для понимания сходства и различия в кислотно-щелочных свойствах элементов*, использование ЭО для прогнозирования типа химической связи соединений между теми или иными конкретными элементами. Широко известно и применение ЭО для определения степени ионности химической связи [13, 2], хотя, как сейчас стало очевидным, подобный подход недостаточен: наряду со степенью ионности и ковалентности практически всегда необходимо учитывать также и степень металличности связи [15, 30, 14, 6, 7], а иногда еще ковалентную или металлическую ее компоненту [3, 4].

Поскольку ЭО отвечает донорно-акцепторным свойствам элементов, видимо, важно в качестве меры ее определения избрать такие величины, которые были бы прямо связаны с энергетическими характеристиками элементов. В этой связи понятен логический ход рассуждений Л. Полинга, предположившего измерять ЭО разностью между энергией связи атомов A и B в молекуле и полусуммой энергии связи между этими атомами в простых веществах AA и BB [29], Р.С. Малликена, использовавшего в качестве меры ЭО полусумму первого потенциала ионизации и сродства к электрону [28] и большое число шкал ЭО, основанных на подобных подходах [2]. Эти шкалы ЭО получили широкое распространение в хи-

*Имеются в виду обобщенные кислотно-щелочные свойства свободных атомов и ионов [19], которые находятся в определенной связи с таковыми в твердых телах и водных растворах, хотя эта связь достаточно сложная: на кислотно-щелочные свойства в водных растворах большое влияние оказывают явления гидратации, температура и многие другие факторы.

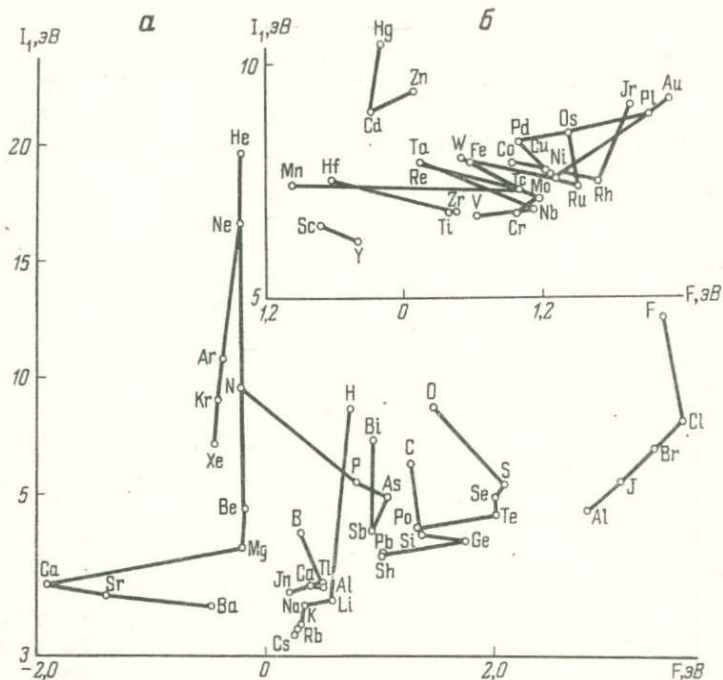


Рис. 1. Зависимость между первыми потенциалами ионизации (I_1) и величинами сродства атомов к электрону (F)

Линиями связаны элементы одних и тех же подгрупп периодической системы

мии [9] и сыграли значительную роль в развитии ее теоретических основ.

Однако перечисленные подходы страдают рядом существенных недостатков и противоречивы, что не раз отмечалось многими авторами и порождало у них стремление отказаться вообще от концепции ЭО [8, 17] или существенно ограничить ее использование. К этому все больше и больше склоняются в последнее время [13, 1]. Недостатки в определении ЭО указанными путями можно свести к двум основным.

1. Распространение термохимических величин, полученных при исследовании отдельных соединений (молекул), на элементы в целом, которые должны характеризоваться прежде всего свойствами атомов в свободном состоянии, а не в их соединениях, — это, очевидно, главный методологический недостаток в определении ЭО методом Л. Полинга и его последователями.

2. Отсутствие простой функциональной зависимости между потенциалом ионизации — I , в том числе первым (I_1), и сродством атомов к электрону — F (рис. 1) делающее произвольным выбор той или иной конкретной формулы определения ЭО, опирающейся на I_1 и F , — это главный методологический недостаток в определении ЭО по формуле Р.С. Малликена и многочисленных его последователей.

Принципиально новое направление в определении электроотри-

1. Методом Филлипса—Ван Вехтена экспериментально определяются характеристики атомов в конкретных соединениях, и они не могут распространяться на элементы вообще. Таким образом, методологически Дж. С. Филлипс и А. Ван Вехтен поступают как и Л. Полинг, использовавший термохимические характеристики конкретных веществ.

2. Подход Дж.С. Филлипса и А. Ван Вехтена основан на представлении о переходном ионно-ковалентном характере связи, которую с достаточной полнотой можно характеризовать степенью ионности или степенью ковалентности. Однако такой подход совершенно недостаточен, так как при характеристике связи всегда необходимо учитывать степень ее металличности, а иногда и металлическую или ковалентную (в металлических кристаллах) компоненты связи [6, 7].

3. Атомы в соединениях находятся в связанном состоянии под сложным воздействием поля своих соседей, включающем не только их взаимодействие в результате разной ЭО, но также влияние возмущений кристаллического поля определенной симметрии несвязывающих орбиталей, которые могут быть в ряде соединений, не рассмотренных Дж.С. Филлипсом, а также и многих других факторов (например, металлическая компонента в FeS и т.д.). С позиций Дж.С. Филлипса не объясняется, в частности, весьма значительное изменение E_H в ковалентных простых веществах — от 13,6 эВ в алмазе до 3,1 эВ в α -Sn, которое нельзя связать с Δ ЭО, равной в этих веществах 0, и которое является следствием увеличения степени металличности связи, влияющей также на и эффективный заряд атомов. Повидимому, этим объясняется и осторожность У. Пирсона [15] в использовании спектроскопической шкалы ЭО, отметившего, что "эти критерии ее не были применены к более сложным структурам" [15, с. 297].

4. Цифры электроотрицательности Д.С. Филлипса для s-, p- и немногих d-элементов [35] обнаруживают в пределах каждого периода линейную зависимость от Z, единую для S- и p- или d- и p-элементов: они не отражают существенных изменений в электронном строении атомов и поэтому не могут служить характеристикой свойств элементов.

До недавнего времени, однако, никаких других путей для определения ЭО не существовало. Указанные шкалы применялись во всех случаях необходимости полуколичественного и даже количественного учета величины ЭО элементов [9, 10]. В то же время сейчас появились возможности использовать с этой целью иные, более строгие характеристики.

Здесь прежде всего надо обратить внимание на величины орбитальных радиусов атомов и ионов (табл. 1). Эти расчетные характеристики атомов и ионов в свободном состоянии могут непосредственно использоваться как меры ЭО элементов [4–7], что пока, к сожалению, упускалось из виду исследователями.

Орбитальные радиусы как мера ЭО

Донорно-акцепторные свойства атомов обуславливаются прежде всего силой связи электронов с ядром. Эта же причина определяет и радиусы атомов: чем меньше последние, тем сильнее сила связи электрона с ядром, тем меньше влияние на силу этой связи электронов, экранирующих валентные электроны от ядра. До сих пор, однако, невозможно эксперимен-

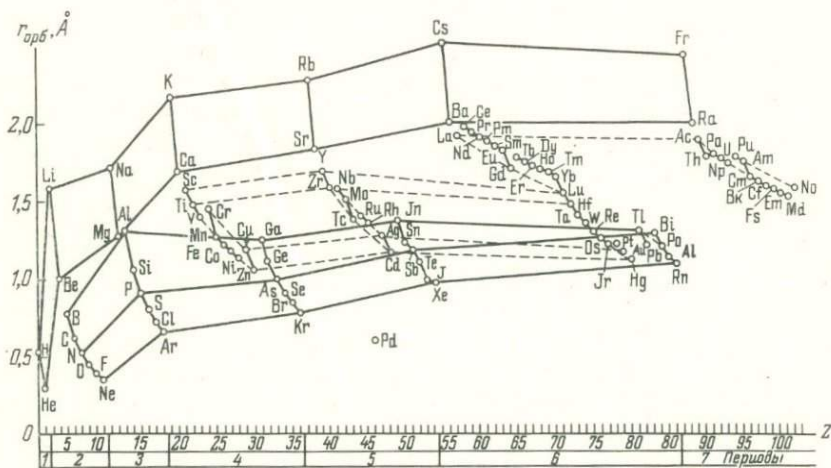


Рис. 2. Изменение орбитальных радиусов атомов ($r_{орб}$) по мере увеличения атомного номера (Z)

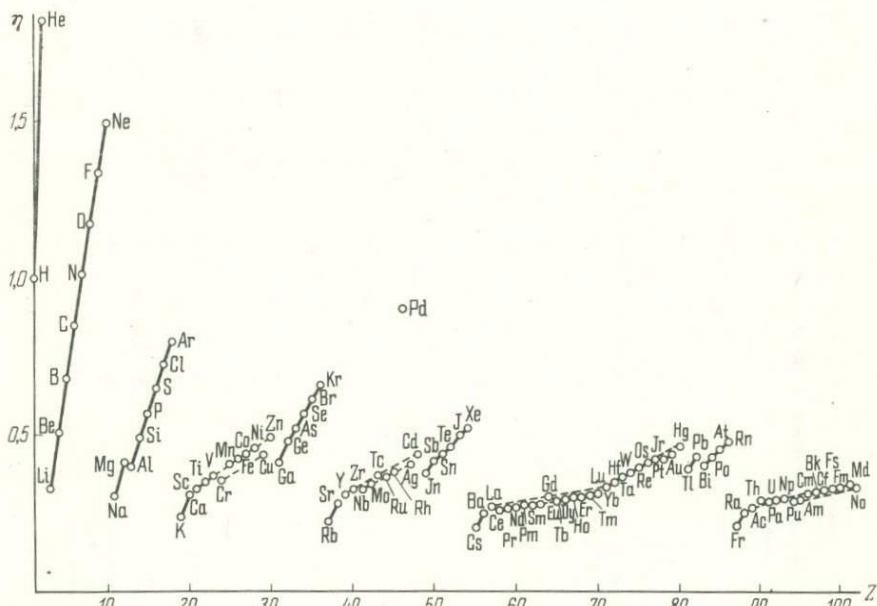


Рис. 3. Изменение величин обратных орбитальных радиусов (η) по мере увеличения атомного номера (Z)

Таблица 2

Орбитальные радиусы катионов — $r_{\text{орб}}^{n+}$ (А) *

Полновалентные катионы (катионы с групповой валентностью) **

2		3		4		5		6			
Элемент	$r_{\text{орб}}^{n+}$	Элемент	$r_{\text{орб}}^{n+}$	Элемент	$r_{\text{орб}}^{n+}$	Элемент	$r_{\text{орб}}^{n+}$	Элемент	$r_{\text{орб}}^{n+}$	Элемент	$r_{\text{орб}}^{n+}$
Li	0,189	Na	0,278	K	0,592	Rb	0,734	Cs	0,921		
Be	0,139	Mg	0,246	Ca	0,538	Sr	0,683	Ba	0,866		
				Sc	0,493	Y	0,640	La	0,819	Lu	0,632
				Ti	0,456	Zr	0,603	Ce	0,788	Hf	0,610
				V	0,424	Nb	0,550			Ta	0,589
				Cr	(0,416)	Mo	0,542			W	0,570
				Mn	(0,392)	Tc	(0,535)			Re	(0,566)
				Fe	—	Ru	—			Os	(0,550)
				Co	—	Rh	—			Ir	—
				Ni	—	Pd	—			Pt	—
				Cu	0,325	Ag	0,536			Au	0,633
				Zn	0,311	Cd	0,507			Hg	0,605
B	(0,110) ***	Al	0,221	Ga	0,298	In	0,481			Tl	0,580
C	(0,091)	Si	(0,201)	Ge	(0,285)	Sn	0,458			Pb	(0,562)
N	(0,078)	P	(0,184)	As	(0,274)	Sb	0,438			Bi	(0,542)
O	(0,068)	S	(0,169)	Se	(0,263)	Te	(0,418)			Po	(0,524)
F	(0,060)	Cl	(0,157)	Br	(0,253)	I	(0,401)			At	(0,507)

Таблица 2 (окончание)

Полновалентные катионы (катионы с групповой валентностью)		Неполно- и экстравалентные катионы							
7		4		5		6			
Элемент	n^+ $r_{орб}$	Элемент	n^+ $r_{орб}$	Элемент	n^+ $r_{орб}$	Элемент	n^+ $r_{орб}$	Элемент	n^+ $r_{орб}$
Fr		V ²⁺	0,447						
Ra		V ³⁺	0,430	Nb ³⁺	0,703				
Ac		Cr ³⁺	0,401	Mo ³⁺	0,661				
Th	0,880	Mn ²⁺	0,392					Ce ³⁺	0,800
Pa		Mn ⁴⁺	0,386					Pr ³⁺	0,783
U	0,811	Fe ²⁺	0,373	Ru ³⁺	0,598			Nd ³⁺	0,767
		Fe ³⁺	0,370	Ru ⁴⁺	0,582	Os ⁴⁺	0,655	Pm ³⁺	0,751
		Co ²⁺	0,355	Rh ³⁺	0,570			Sm ³⁺	0,737
		Co ³⁺	0,353	Rh ⁴⁺	0,560	Ir ⁴⁺	0,649	Eu ²⁺	0,741
		Ni ²⁺	0,339	Pd ⁴⁺	0,536	Pt ⁴⁺	0,628	Gd ³⁺	0,723
		Cu ²⁺	0,324	Ag ²⁺	0,529	Au ³⁺	0,600	Gd ³⁺	0,710
						Hg [*]	1,093	Tb ³⁺	0,698
								Dy ³⁺	0,686
						Tl ⁺	1,049	Ho ³⁺	0,674
				Sn ²⁺	0,997	Pb ²⁺	0,986	Er ³⁺	0,664
				Sb ³⁺	0,931	Bi ³⁺	0,933	Tm ³⁺	0,652
								Yb ²⁺	0,656
								Yb ³⁺	0,642

*Все величины приведены по Дж. Веберу и Д.Т. Кромеру [38].

**Цифры колонок 2, 3, 4,... соответствуют периодам.

***В скобки взяты величины радиусов внешних орбиталей катионов.

Таблица 3

Величины обратных орбитальных радиусов - η (Å^{-1})

Подгруппа	1		2		3		4		5		6		
	Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η	
I } II } II } III } IV } V } VI } VII } VIII }	a	H He	1,000 1,818	Li Be	0,333 0,508	Na Mg	0,308 0,413	K Ca	0,244 0,313	Rb Sr	0,231 0,288	Cs Ba	0,210 0,256
III } IV } V } VI } VII } VIII }	c											La Ce Pr Nd Pm Sm	0,276 0,267 0,272 0,277 0,280 0,285
III } IV } V } VI } VII } VIII }	b						Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn	0,337 0,358 0,377 0,364 0,413 0,431 0,447 0,464 0,444 0,497	Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd	0,312 0,332 0,332 0,348 0,380 0,375 0,387 0,933 0,411 0,446			
III } IV } V } VI } VII } VIII }	a			B C N O	0,682 0,852 1,015 1,175	Al Si P S	0,403 0,495 0,575 0,653	Ga Ge As Se	0,421 0,485 0,528 0,576	In Sn Sb Te	0,383 0,426 0,443 0,476		
VII } VIII }				F Ne	1,335 1,495	Cl Ar	0,729 0,803	Br Kr	0,621 0,665	I Xe	0,506 0,536		

Таблица 3 (окончание)

Подгруппа	6				7					
	Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η
I					Fr	0,216				
II					Ra	0,259				
II	Eu	0,290	Yb	0,319			Am	0,301	No	0,335
III					Gd	0,309	Ac	0,279	Cm	0,320
IV	Tb	0,298			Th	0,296	Bk	0,325		
V	Dy	0,302			Pa	0,293	Cf	0,331		
VI	Ho	0,306			U	0,298	Es	0,335		
VII	Er	0,310			Np	0,304	Fm	0,340		
VIII	Tm	0,314			Pu	0,296	Md	0,346		
III			Lu	0,341						
IV			Hf	0,358						
V			Ta	0,374						
VI			W	0,389						
VII			Re	0,404						
VIII			Os	0,418						
VIII			Ir	0,431						
VIII			Pt	0,433						
I			Au	0,445						
II			Hg	0,470						
III			Tl	0,401						
IV			Pb	0,435						
V			Bi	0,408						
VI			Po	0,436						
VII			At	0,462						
VIII			Rn	0,485						

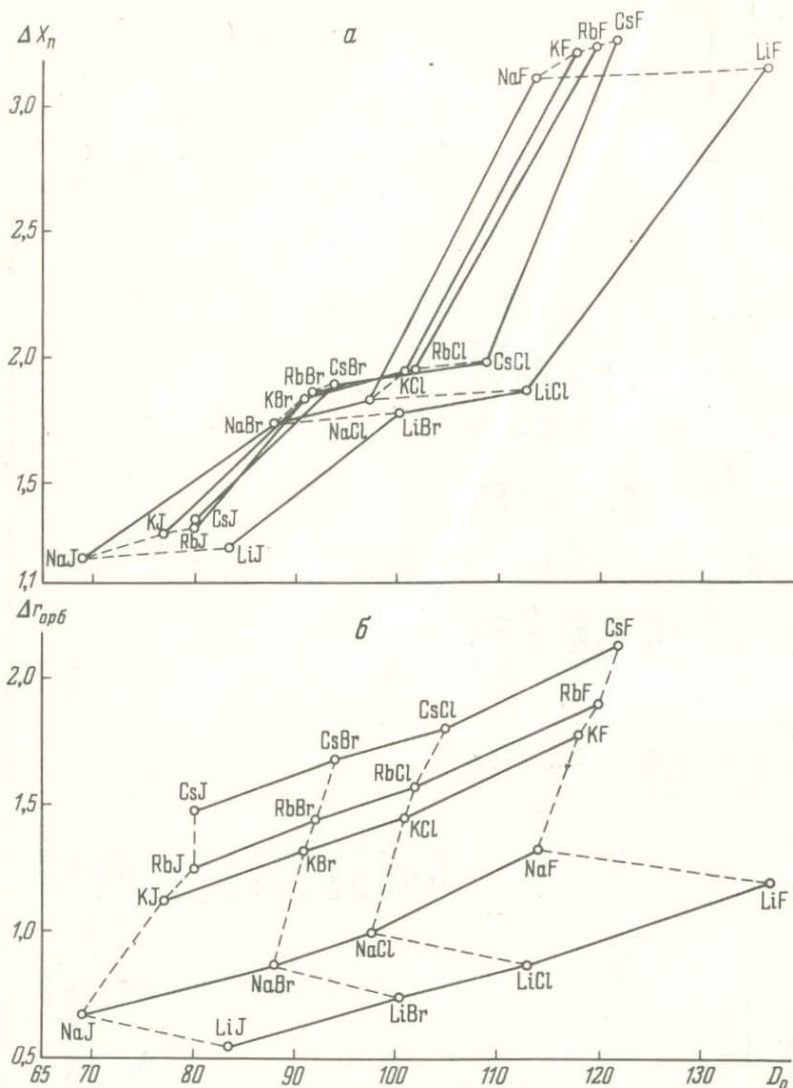
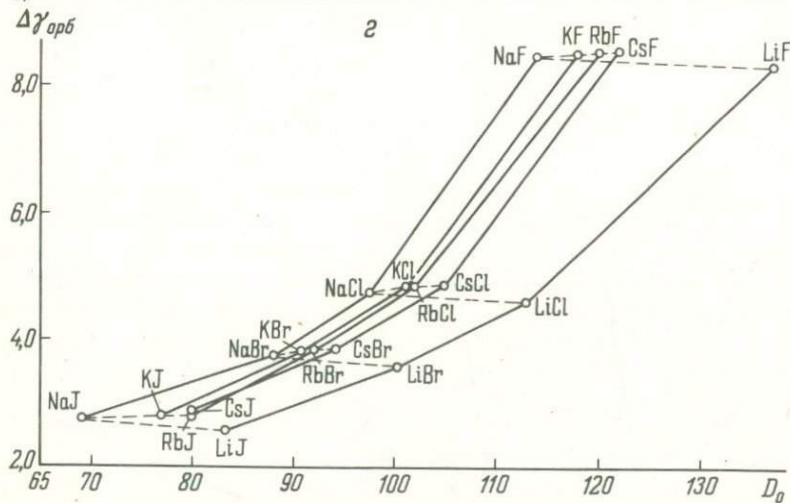
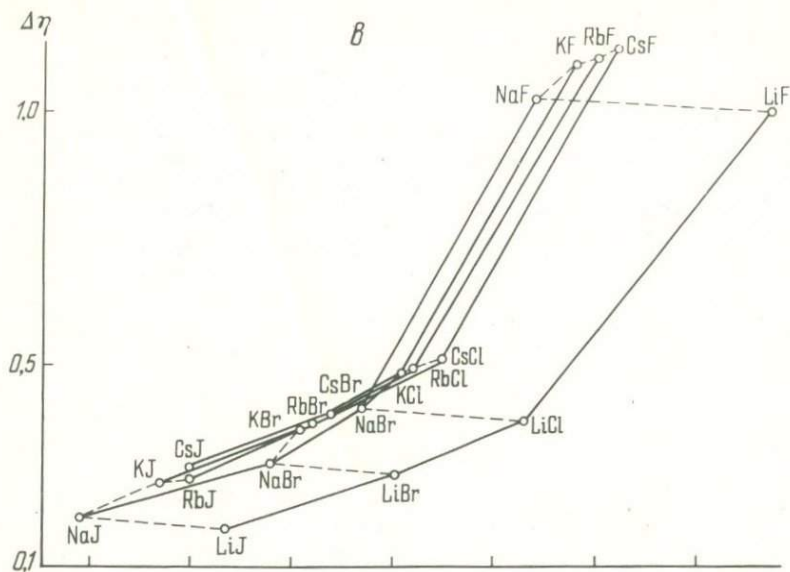


Рис. 4. Зависимость между энергией диссоциации молекул галогенидов щелочных металлов (D_0 , ккал/моль) и разностью электроотрицательностей аниона и катиона, выраженных величинами ЭО Полинга (ΔX_n) — а; орбитальными радиусами

тально* определить радиусы атомов и ионов в свободном состоянии, и вместо этих величин можно использовать теоретические величины орбитальных радиусов и ионов (табл. 2, 3; рис. 2). Поскольку r_{orb} умень-

* Использование для подобных построений величины "атомных объемов" недопустимо: они относятся лишь к атомным объемам простых веществ и не учитывают различия типа связи и структур последних.



($\Delta\gamma_{орб}$) — б; обратными орбитальными радиусами ($\Delta\eta$) — в и энергетическими характеристиками атомов ($\Delta\gamma_{орб}$) — з

Изокационные линии даны как сплошные, изоанионные — пунктиром.

шаются в каждом из периодов с ростом Z , очевидно, что величины ЭО будут находиться в обратной зависимости от $r_{орб}$, т.е. чем меньше $r_{орб}$, тем больше ЭО элемента, тогда как величины обратных орбитальных радиусов η (табл. 4; рис. 3) прямо пропорциональны ЭО.

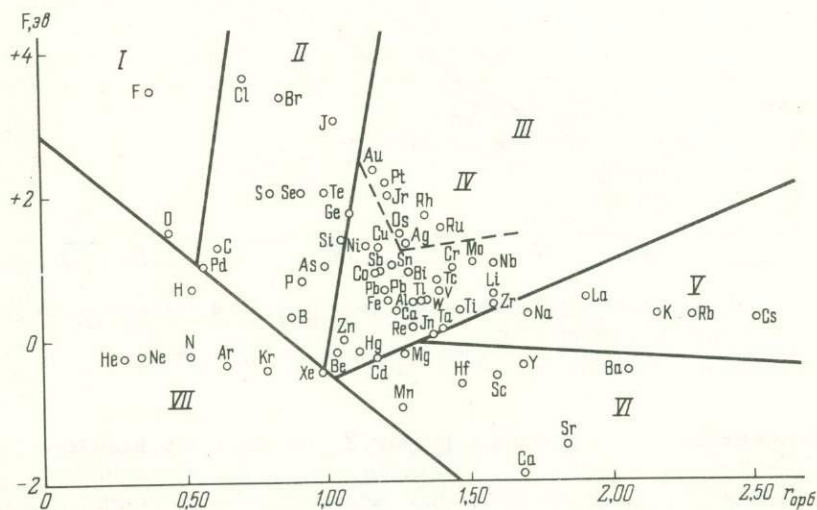
Преимущества выражения ЭО величинами орбитальных радиусов $r_{орб}$ или обратными им величинами η , например перед величинами ЭО, по

Таблица 4

Энергетические характеристики элементов — $\gamma_{орб}$

1		2		3	
Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$
H	1,42	Li	0,37	Na	0,20
He	-0,76	Be	-0,18	Mg	-0,17
		B	0,37	Al	0,39
		C	2,05	Si	1,72
		N	-0,40	P	0,87
		O	3,27	S	1,27
		F	8,64	Cl	4,98
		Ne	-0,62	Ar	-0,57

4		5		6	
Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$	Элемент	$\gamma_{орб}$
K	0,14	Rb	0,12	Cs	0,09
Ca	-1,14	Sr	-0,82	Ba	-0,23
Sc	-0,46	Y	-0,24	(La)	0,29
Ti	0,26	Zr	0,29	Hf	-0,43
V	0,46	Nb	0,71	Ta	0,10
Cr	0,67	Mo	0,78	W	0,57
Mn	-0,76	Tc	0,72	Re	0,11
Fe	0,47	Ru	1,07	Os	1,13
Co	0,80	Rh	1,23	Ir	1,60
Ni	1,12	Pd	1,80	Pt	1,75
Cu	1,03	Ag	1,01	Au	1,95
Zn	0,09	Cd	-0,23	Hg	-0,17
Ga	0,31	In	0,14	Tl	0,38
Ge	1,60	Sn	0,83	Pb	0,82
As	1,06	Sb	0,79	Bi	0,73
Se	2,02	Te	1,80	Po	1,09
Br	3,97	I	2,95	At	2,43
Kr	-0,53	Xe	-0,46		

Рис. 5. Зависимость между величиной сродства атомов к электрону (F) и орбитальными атомными радиусами

I — анионы простые; II — анионы простые и комплексные; III — амфотерные катионы; IV — благородные металлы; V — щелочи; VI — основания; VII — благородные газы

Л. Полингу, легко выявляются при сопоставлении разности ЭО и энергии разрыва связи (D_0) таких классических для приложения концепции ЭО веществ, как галогениды щелочных металлов. На соответствующих графиках можно видеть, что использование ЭО Полинга (X_n) приводит к накладке одних зависимостей на другие и очень противоречивому узлу в центре графика (рис. 4, а), тогда как зависимости между $\Delta r_{орб}$ и D_0 (рис. 4, 5) выражаются рядом изокатионных линий, закономерно сменяющих друг друга при переходе $LiHal \rightarrow NaHal \rightarrow KHal \rightarrow RbHal \rightarrow CsHal$ и выявляющих принципиальные различия между элементами тип-аналогами [5] и сходство шелл-аналогов (K, Rb, Cs), шелл- и шринк-аналогов (Cl, Br, I). Рядом почти параллельных изокатионных и изоанионных ломаных выражаются и зависимости $\Delta \eta - D_0$, еще более четко выявляющие различие между элементами, принадлежащими к разным шелл-аналогам (рис. 4, в).

Выражение ЭО плотностью заряда атомов и ионов; энергетические характеристики γ

Величины ЭО, определяющие донорно-акцепторные свойства, очевидно, прямо связаны с плотностью заряда атомов и ионов. Поэтому для их оценки целесообразно использовать такие величины ЭО, которые непосредственно определяются подобной характеристикой.

Наиболее часто для этих целей в геохимии используются ионные потенциалы Карлтледа, представляющие отношение валентности иона к эффек-

тивному ионному радиусу. Ставшие особенно широко известными после работ В.М. Гольдшмидта [27] и А.Е. Ферсмана [20], они находят применение до сих пор [19, 21]. Для этих же целей В.С. Соболев [18] применил ВЭКи А.Е. Ферсмана. Однако использование ионных потенциалов Картледжа, так же как ВЭКов А.Е. Ферсмана, особенно для характеристики ЭО свободных атомов и ионов, вызывает ряд возражений. Наиболее важные из них следующие.

1. Валентность — слишком грубая мера заряда ионов. Она не только не отвечает действительному его заряду, но и уравнивает в этом отношении ионы, существенно различающиеся по своим свойствам (например, Fe^{3+} , V^{3+} , Ru^{3+} , Au^{3+} и т.д.).

2. Ионные радиусы, лежащие в основе потенциалов Картледжа, относятся к ионам в определенных химических соединениях, а отнюдь не к ионам или атомам в свободном состоянии, свойствами которых можно характеризовать элементы.

Более целесообразным представляется одновременное использование для выражения кислотно-щелочных свойств свободных атомов и ионов такой меры их ЭО, как сродство к электрону в случае нейтральных атомов или n -ного потенциала ионизации для катионов n -ной валентности, т.е. энергий образования ионов соответствующей валентности, пропорциональных эффективному заряду нейтральных атомов или катионов соответственно, и их орбитальных радиусов, которыми можно характеризовать состояние свободных атомов и ионов.

Подобную энергетическую характеристику атомов ($\gamma r_{орб}$) и катионов ($\gamma r_{орб}^{n+}$) можно получить как частное от деления $F/r_{орб}$ или $I_n/r_{орб}^{n+}$, где $r_{орб}$ и $r_{орб}^{n+}$ — орбитальные радиусы атомов или ионов соответственно*.

Поскольку $F = Z_{ат}^* \cdot e^2/r_{орб}$, $I_n = Z_n^* \cdot e^2/r_{орб}^{n+}$, то, очевидно, выражения $\gamma_{орб} = F/r_{орб} = Z_{ат}^* \cdot e^2/r_{орб}^2$ и $\gamma r_{орб}^{n+} = I_n/r_{орб}^{n+} = Z_n^* \cdot n \cdot e^2/(r_{орб}^{n+})^2$ отвечают кулоновскому взаимодействию отрываемого электрона с атомом (в случае $\gamma_{орб}$) или n -ного электрона с атомным остовом с зарядом n^+ (в случае $\gamma r_{орб}^{n+}$). В то же время величины $\gamma_{орб}$, характеризующие нейтральные атомы, имеют принципиальное отличие от $\gamma r_{орб}^{n+}$, относящихся к положительно заряженным катионам. Поэтому анализ этих величин и их изменения с увеличением Z следует проводить отдельно.

Значение $r_{орб}$ для характеристики химических свойств элементов четко проявляется на графике зависимости между F и $r_{орб}$ (см. рис. 5).

*Используя величины, аналогичные энергетическим характеристикам $\gamma r_{орб}^{n+}$ для кристаллических веществ, называвшиеся энергетическими функциями, равные I_n/r^{n+} , где r_i^{n+} — эффективный ионный радиус, А.И. Леонов (1970) показал пригодность их для оценки прочности связи и возможности образования окислами Cl соединений с окислами других элементов. Он же показал, что катион, имеющий большое значение γr_i^{n+} , проявляет акцепторные свойства, меньшее — играет роль донора электронов, т.е. принципиальную возможность использования этих величин для оценки кислотно-щелочных свойств катионов в кристаллических веществах. Была показана также целесообразность использования этих величин для анализа химической связи в полупроводниковых соединениях [16], оценки кислотно-щелочных свойств катионов в кристаллах оксидов и силикатов, понимания особенностей их состава и генезиса [3].

На нем выделяется ряд полей, в которые попадают близкие по донорно-акцепторным (кислотно-щелочным) свойствам элементы.

1. В левом нижнем углу находится поле благородных газов. В него, кроме благородных газов, попадают N и H — элементы, выделенные вместе с благородными газами В.М. Гольдшмидтом [27] в атмосферные, типичные для земной атмосферы газы. Конечно, здесь надо иметь в виду, что N и H попадая в сектор благородных газов, имеют в отличие от последних гораздо более низкие I_1 . Поэтому они даже в атмосфере встречаются не а атомарном, а в молекулярном состоянии, причем молекулы их достаточно инертны. Этой же причиной объясняется возможность их окисления более электроотрицательными элементами с образованием соединений H_2O , NO , NO_2 и т.п., отличающая их от благородных газов.

2. В левой верхней части располагаются элементы с высокими значениями F при низком $r_{орб}$, т.е. высокой плотностью заряда (высокой величиной $\gamma_{орб}$), — O и F, для которых типично состояние в виде простых анионов O^{2-} и F^- .

3. Свое поле по величине $\gamma_{обр}$ занимают элементы, играющие роль либо простых анионов (Cl, Br, I, S, Se, As, Te, C, Si, P, B — в хлоридах, бромиды, иодидах, сульфидах, арсенидах, теллуридах, карбидах, силицидах, фосфидах, бориды), либо комплексных анионов, в состав которых входит, например, $O(ClO_4^-, BrO_4^-, IO_3^-, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, TeO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, BO_3^{3-})$.

4. В центре графика расположено большое число элементов, обладающих амфотерными свойствами, т.е. способностью образовывать либо простые катионы (Al^{3+} , Ti^{4+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , Pt и др.), либо комплексные катионы, выступающие в двойных и более сложных соединениях в виде самостоятельных групп, играющих роль слабых анионов (AlO_2^- — в алюминатах, BeO_4^{6-} — в бериллосиликатах, TiO_3^{2-} — в титанатах, $PtCl_4^{2-}$ в комплексных солях и т.д.).

5. Особо следует отметить своеобразное поле, которое занимают на графике благородные металлы*, отличающиеся высоким F при относительно невысоком значении $r_{орб}$. Это можно объяснить тем, что все эти металлы имеют почти завершенные $(n-1)d^{7-10}$ -подоболочки, поэтому и сила сродства их к электрону, практически завершающему $(n-1)d$ -подоболочку, оказывается высокой. В связи с этим для них не характерны полновалентные катионы, обычные для d-элементов с числом d-электронов меньше пяти (например, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+}), входящих в комплексные анионы (TiO_3^{2-} , NbO_3^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- соответственно). В то же время высокое значение F у атомов благородных металлов из-за больших значений их $r_{орб}$ не приводит к ярко выраженным электроотрицательным (кислотным) свойствам, как это имеет у O, F или элементов, лежащих в секторе простых и комплексных анионов (например, Cl, S, C и B и др.). Это объясняется тем, что $(n-1)d^{10}$ -подоболочка, будучи рыхлой, способна к донорно-акцепторной связи, объясняющей столь характерное для этих элементов комплексообразование. У Ag и Au этот эффект связан с вы-

*Исключение из этой группы составляет лишь Pd, для которого, скорее всего, неверна величина $r_{орб}$ [4].

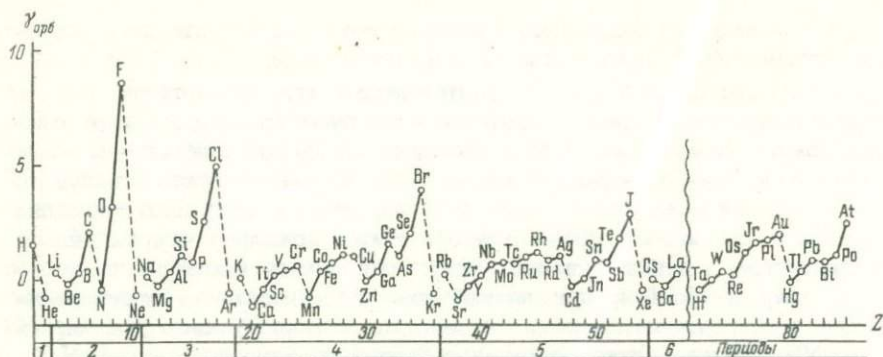


Рис. 6. Изменение энергетических характеристик атомов ($\gamma_{орб}$) с увеличением их атомного номера (Z)

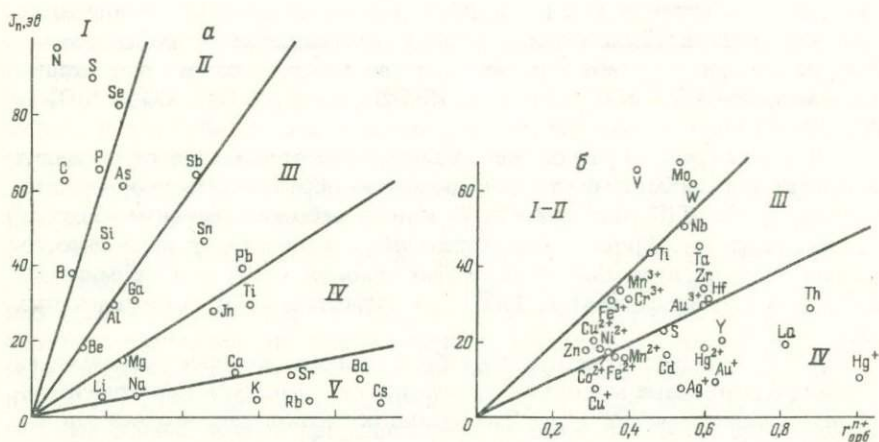


Рис. 7. Изменение щелочно-кислотных свойств катионов в зависимости от n -ного потенциала ионизации и орбитального радиуса катиона ($r_{орб}^{n+}$)

а — s - и p -элементы; *б* — d -элементы; I — сильные ангидриды; II — слабые ангидриды; III — амфотерные катионы; IV — основания; V — щелочи

сокой проникающей способностью их внешних некайносимметричных s -электронов, имеющих внутренние статистические максимумы (в отличие от кайносимметричной Cu).

6. Вправо от сектора амфотерных элементов располагается сектор щелочных элементов, в который попадают Na, Li, K, Rb, Cs .

7. Наконец, свое поле занимают элементы, отличающиеся отрицательными значениями F , а значит, и $\gamma_{орб}$. Здесь оказываются Mg, Ca, Sr, Ba , относящиеся к щелочноземельным элементам, а также Sc, Y, Hf, Mn . Появление последних четырех элементов в этом поле объясняется специфической их электронной структурой [4].

Таблица 5

Значения энергетических характеристик $\gamma_{\Gamma_{орб}}^{n+}$ наиболее важных катионов

Катион	$\gamma_{\Gamma_{орб}}^{n+}$	Сектор на рис. 8 (а, б)		Катион	$\gamma_{\Gamma_{орб}}^{n+}$	Сектор на рис. 8 (а, б)	
s- и p-элементы							
Cs ⁺	4,23	Щелочи (а)		Cd ²⁺	33,34	Основания (б)	
Rb ⁺	5,69			Mn ²⁺	(40,31)*		
K ⁺	7,33			Fe ²⁺	44,45		
Ba ²⁺	11,55			Mo ³⁺	44,78		
Sr ²⁺	16,14			Co ²⁺	49,71		
Na ⁺	18,48			Au ³⁺	(50,00)		
Ca ²⁺	22,06	Основания (а)		Sc ³⁺	50,20		
Li ⁺	28,52			Ru ³⁺	50,67		
Tl ³⁺	51,38			Ni ²⁺	55,85		
In ³⁺	58,21			Zr ⁴⁺	56,33		
Mg ²⁺	61,10			Rh ³⁺	57,54		
Pb ⁴⁺	69,89	Амфотерные катионы (а)		Zn ²⁺	61,30	Амфотерные катионы (б)	
Sn ⁴⁺	101,31			Cu ²⁺	65,88		
Ga ³⁺	111,23			V ³⁺	69,07		
Al ³⁺	128,69			Cr ³⁺	77,31		
Be ²⁺	131,01			Ru ⁴⁺	(80,76)		
				Rh ⁴⁺	82,14		
Sb ⁵⁺	145,66	Слабые	Ангидриды (а)	Fe ³⁺	86,31		
Ge ⁴⁺	175,10			Mn ³⁺	89,60		
Si ⁴⁺	225,65			Ta ⁵⁺	(76,40)		
As ⁵⁺	254,66			Nb ⁵⁺	90,91		
				Ti ⁴⁺	94,82		
B ³⁺	344,73	Сильные	Ангидриды (б)	W ⁶⁺	(107,02)		
Se ⁶⁺	349,36			Mo ⁶⁺	123,62		
S ⁶⁺	520,77			V ⁵⁺	153,77		
C ⁴⁺	716,44			Cr ⁶⁺	217,79		
N ⁵⁺	1254,62						
d-элементы				Неполновалентные катионы p-элементов			
Ag ⁺	14,13	Основания (б)		In ⁺	[5,29]		
Au ⁺	14,57			Tl ⁺	5,82		
Cu ⁺	24,76			Hg ⁺	9,49		
(La ³⁺)	23,41			Sn ²⁺	14,64		
Mo ²⁺	24,46			Pb ²⁺	15,24		
Hg ²⁺	30,99			Sb ³⁺	26,64		
Y ³⁺	32,03			Bi ³⁺	27,43		
(Th ⁴⁺)	32,61			As ³⁺	[34,26]		

* В скобки взяты символы f-элементов; величины $\gamma_{\Gamma_{орб}}^{n+}$ в круглых скобках вы-

числены, исходя из ориентировочных значений I_n , в квадратных — рассчитаны не по орбитальным ионным радиусам, а по орбитальным радиусам атомов с соответствующими подболочками по [38].

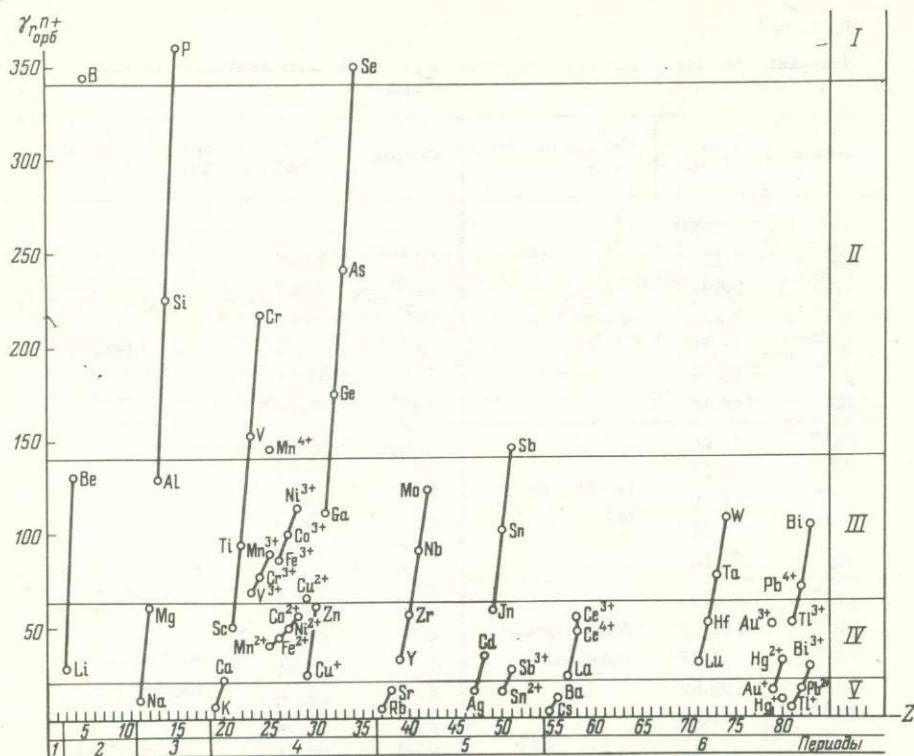


Рис. 8. Изменение энергетической характеристики катионов ($\gamma_{орб}^{n+}$) по мере увеличения атомного номера (Z)

I — сильные ангидриды; II — слабые ангидриды; III — амфотерные окислы; IV — основания; V — щелочи

Таким образом, величина $\gamma_{орб}$ — весьма существенна для характеристики кислотно-щелочных свойств свободных атомов. Анализ ее изменения при переходе от одних элементов к другим по мере увеличения Z (см. табл. 4; рис. 6) показывает, что для $\gamma_{орб}$ устанавливаются в целом те же закономерности, которые были отмечены для изменения F от Z [4]. При этом величины $\gamma_{орб}$ как бы исправляют некоторые "неувязки" в изменении F от Z . Из них прежде всего следует отметить расположение в нормальный ряд по $\gamma_{орб}$ галогенов: $\gamma_{орб}F > \gamma_{орб}Cl > \gamma_{орб}Br > \gamma_{орб}I$. Несколько сглаживается и эффект переходов $Li \rightarrow Be$, $Na \rightarrow Mg$ и особенно $K \rightarrow Ca$, $Rb \rightarrow Sr$. В то же время переходы $N \rightarrow O$ и $O \rightarrow F$ и их тип-аналогов становятся резче.

Выявление связи между $\Delta\gamma_{орб}$ и D_0 у галогенидов щелочных металлов (см. рис. 4, 2) показывает, что величины $\gamma_{орб}$ оказываются столь же удобны для этих целей, что и $r_{орб}$ или η , значительно лучше, чем величины ЭО Полинга (X).

Построение графика $I_n - I_{орб}^{n+}$ позволяет все катионы s - и p -элементов (рис. 7, а) разделить на щелочные, основные, амфотерные, слабо кислые,

сильно кислые — каждым из них отвечает свой сектор на этом графике. Границы значений $\gamma_{орб}^{n+}$, определяющие переход от одного сектора к другому (табл. 5), можно принять для щелочных катионов меньше 20, основных — 20–63, аморфных — 63–140, слабо кислых — 140–360, сильно кислых — больше 340.

Иная картина наблюдается для d-элементов (рис. 7, б). Здесь щелочные катионы вообще отсутствуют, тогда как поля катионов с основными свойствами значительно расширяются. Иные величины отвечают и границам между этими полями (см. табл. 5). Так, основными можно считать все катионы d-элементов с величиной $\gamma_{орб}^{n+}$ меньше 49–50, в том числе и те, которые имеют $\gamma_{орб}^{n+}$ меньше 20 (Ag^+ , и Au^+) и на первом из графиков (рис. 7, а) попали бы в поле щелочей. Камфотерным можно отнести катионы d-элементов, имеющие величину $\gamma_{орб}^{n+}$ от 49–50 до 100.

Эти же цифры показывают, что неполновалентные катионы p-элементов имеют $\gamma_{орб}^{n+}$ значительно ниже полновалентных катионов трех же элементов (табл. 5), т.е. они должны иметь значительно более основные свойства.

На графике зависимости $\gamma_{орб}^{n+}$ от Z (рис. 8), схожем с графиком зависимости I_n от Z [4], четко выявляется периодическое изменение $\gamma_{орб}^{n+}$, отражающее все основные особенности электронного строения соответствующих катионов. На нем хорошо видно резкое падение кислотных свойств при переходе от элементов 2-го к элементам 3-го периода Системы. Далее при перемещении вниз по отдельным группам Системы (на графике рис. 8 слева направо) усиление основных свойств катионов происходит менее резко, и они очень слабо усиливаются при переходе от элементов 5-го к элементам 6-го периода Системы. Те же результаты можно получить, сопоставляя приведенные в табл. 5 величины $\gamma_{орб}^{n+}$. В этом случае легко обнаружить тенденцию усиления основных свойств катионов элементов b-подгрупп по сравнению с элементами a-подгрупп (III–IV группы), или наоборот (I и II группы).

Заклучение

Приведенные материалы показывают, что в настоящее время в качестве меры ЭО элементов следует использовать не величины Л. Полинга, Р. Малликена, Р. Филлипса или их последователей, а величины орбитальных радиусов атомов $r_{орб}$, обратных орбитальных радиусов η , энергетических характеристик атомов $\gamma_{орб}$ и ионов $\gamma_{орб}^{n+}$. Эти величины изменяются строго закономерно по мере изменения фундаментальных свойств атомов — заряда их ядра (атомного номера) и особенностей электронного строения как внешних, так и предвнешних оболочек. Они могут быть использованы не только для установления зависимостей свойств соединений от свойств атомов, но и определяют кислотно-щелочные свойства элементов. Аналогичным путем можно определить энергетические характеристики, например, катионов в ионных кристаллах, используя, для расчета величины эффективных ионных радиусов, что позволяет понять основные особенности состава подобных соединений, их систематики, условий образования.

Применяя величины ЭО элементов для тех или иных конкретных целей,

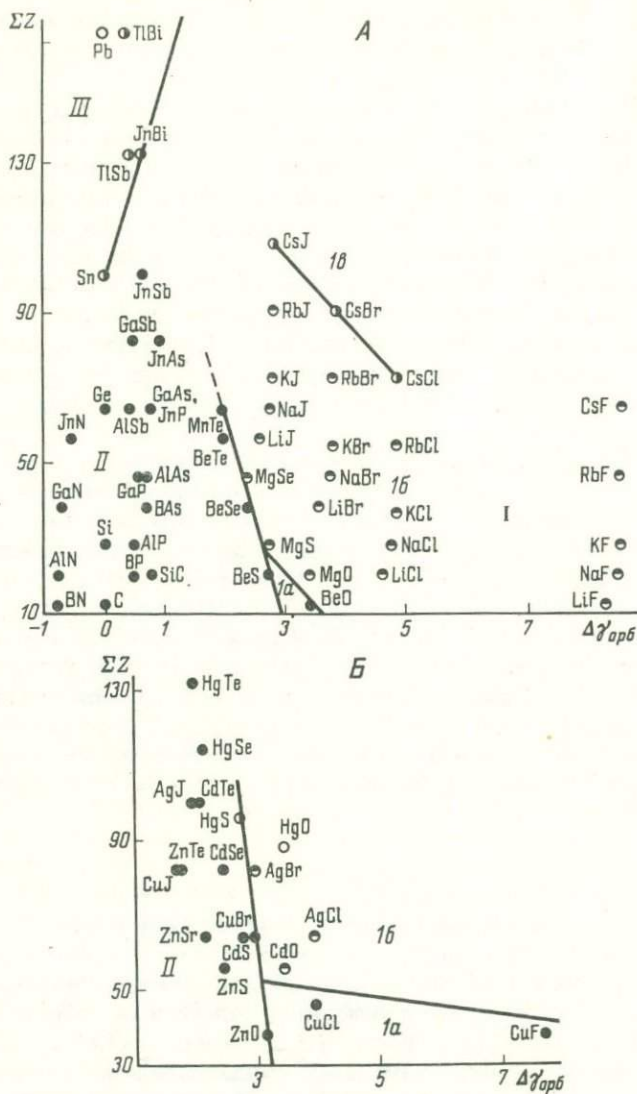


Рис. 9. Зависимость между фундаментальными свойствами атомов, входящих в бинарные соединения типа $A^N B^{8-N}$, суммарным атомным номером (ΣZ) и разностью электроотрицательностей ($\Delta\chi_{opb}$) и структурой образующихся веществ

A — с катионами, представленными s- и p-элементами, *B* — с катионами, представленными d-элементами. I, II, III — поля кристаллов с ионной, ковалентной и металлической связью. *1a*, *1b* и *1в* — поля кристаллов с ионной связью и КЧ, равным 4, 6 и 8 соответственно. Кружками показаны фазы — тетраэдрические, октаэдрические, объемноцентрированные и иного типа

всегда следует оценить границы, в рамках которых ими можно пользоваться.

Так, величины ЭО удобны, как это было показано выше, не только для оценки кислотно-щелочных свойств, но и для выяснения зависимости между свойствами атомов и соединений, образуемых этими атомами, например зависимостей типа $D_0 - \Delta ЭО$ (см. рис. 4).

С точки зрения кристаллохимии особое внимание имеет возможность использования величин, характеризующих фундаментальные свойства атомов, в том числе ЭО, для выяснения связи между ними и структурой соответствующих веществ. Так, выражение степени ионности связи через $\Delta \gamma_{орб}$, а степени ее металличности через ΣZ гораздо четче, чем было известно до сих пор [14, 15], выявляет глубокую связь между ними и условиями перехода (по мере уменьшения ΣZ и увеличения $\gamma_{орб}$) от кристаллов с металлической связью к кристаллам с ковалентной, а затем ионной связью, а в пределах последних (по мере роста ΣZ) от структур с КЧ = 4 к структурам с КЧ = 6 и, наконец, с КЧ = 8 (рис. 9).

В то же время величины ЭО не дают возможности непосредственно определять эффективные заряды атомов в соединениях, а для выяснения многих вопросов кристаллохимии конкретных веществ обобщенным величинам ЭО элементов следует предпочесть, как это сделано для ионных кристаллов [11, 3, 4], конкретные энергетические характеристики, учитывающие координационное число катионов и их эффективные ионные радиусы.

Изложенные методы определения ЭО и оценки кислотно-щелочных свойств элементов, несомненно, должны найти широкое приложение в геохимии, минералогии, кристаллохимии. При этом ЭО, выраженные через $\gamma_{орб}$ или η , характеризуют более общие свойства элементов и менее чувствительны к тонким различиям в строении атомов, отражающимся, например, различиями между шелл- или шринк-аналогами. Энергетические характеристики типа $\gamma_{орб}$ и $\gamma_{орб}^{n+}$ следует использовать как меру ЭО в тех случаях, когда необходимо учесть именно последние свойства атомов, например, как это сделано выше (см. рис. 9), для выяснения зависимости между $\Delta ЭО$, ΣZ и типом химической связи соединений, их структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1975. 670 с.
2. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1962. 196 с.
3. Годовиков А.А. Особенности состава, систематика и некоторые черты генезиса природных окислов и силикатов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, вып. 1, с. 14–36.
4. Годовиков А.А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука, 1977. 152 с.
5. Годовиков А.А. Периодическая система Д.И. Менделеева и свойства элементов. — В кн.: Генетическая и экспериментальная минералогия. Новосибирск: Наука, 1978, с. 3–36.
6. Годовиков А.А. Кристаллохимия простых веществ. Новосибирск: Наука, 1979. 180 с.
7. Годовиков А.А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979, 258 с.
8. Голутвин Ю.М. Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 96 с.

9. Дей К.; Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976. 568 с.
10. Левин А.А. Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974. 238 с.
11. Леонов А.И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука, 1970. 302 с.
12. Паулинг Л. Природа химической связи М.; Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
13. Лиментел Г., Спратли Р. Как квантовая механика объясняет химическую связь. М.: Мир, 1973. 201 с.
14. Пирсон В. Кристаллохимия нормальных валентных соединений в частном приложении к полупроводникам. — В кн.: Полупроводниковые вещества. М.: Инostr. лит., 1960, с. 249–267.
15. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. 1. М.: Мир, 1977. 420 с.
16. Полупроводники $A^2V^4C_2^5$. М.: Сов. радио, 1974. 376 с.
17. Спиридонов В.П., Татаевский В.М. О концепции электроотрицательности атомов. — В кн.: Электроотрицательность. Новосибирск: Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1965, с. 40–62.
18. Соболев В.С. Кристаллохимия двойных солей и их роль в петрологии и минералогии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1944, вып. 5, с. 69–77.
19. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 336 с.
20. Ферсман А.Е. Геохимия. Т.3. Л.: ОНТИ—ХИМТЕОРЕТ, 1937. 503 с.
21. Щербина В.В. Основы геохимии. М.: Недра, 1972. 296 с.
22. Шукарев С.А. Современное значение периодического закона Д.И. Менделеева и перспективы развития. — В кн.: Наука, 1971, с. 40–53.
23. Шукарев С.А. Неорганическая химия. Т. 1. М.: Высш. школа, 1970, 352 с.
24. Шукарев С.А. Неорганическая химия. Т. 2. М.: Высш. школа, 1974. 382 с.
25. Шукарев С.А. Новые воззрения в учении о системе Д.И. Менделеева. I. Периодичность стратиграфии электронных атомных оболочек в системе и понятие кайносимметрии. II. Перспективы учения о периодичности и ритмике системы. — ЖОХ, 1977, т. 47, вып. 2, с. 246–259; вып. 3, с. 489–501.
26. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 352 с.
27. Goldschmidt V.M. Drei Vorträge über Geochemie. Geol. Fören. Förh., Stockholm, 1934. 409 s.
28. Mulliken P.S. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionisation potentials and electron affinities. — J. Chem. Phys., 1934, vol. 3, p. 782–793.
29. Pauling L. The nature of the chemical bond. — J. Amer. Chem. Soc., 1932, vol. 54, N 9, p. 3570–3582.
30. Pearson W.B. Factors controlling the formation and structure of phases. — In the book: Treatise on solid state chemistry. N.Y.; L., 1973, vol. 1, p. 115–174.
31. Phillips J.C. Bonds and bands in semiconductors — Science, 1970, vol. 169, N 3950, p. 1035–1049.
32. Phillips J.C. Ionicity of the chemical bond in crystals. Rev. Modern Phys., 1970, vol. 42, N 3, p. 317–356.
33. Phillips J.C. The chemical bond and solid — state physics. — Physics Today, 1970, vol. 23, N 2, p. 23–32.
34. Phillips J.C. Chemical bonds in solids. — In the book: Treatise on solid state chemistry. N.Y.; L., 1973, vol. 1, p. 56–61.
35. Phillips J.C. Electronegativity and tetragonal distortions in $A^{II}B^{IV}C_2^V$ semiconductors. — J. Phys. Chem. Solids, 1974, vol. 35, p. 1205–1209.
36. Van Vechten A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constants. — Phys. Rev., 1969, vol. 182, p. 891–905.
37. Van Vechten A. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. II. Ionisation potentials and interband transition energies. — Phys. Rev., 1969, vol. 187, p. 1007–1020.
38. Waber J.T., Cromer D.T. Orbital radii of atoms and ions. — J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, N 12, p. 4116–4123.

КРИТЕРИИ КИСЛОТНОСТИ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Некоторые понятия и определения

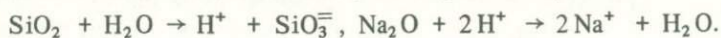
Суждение о режиме кислотности какого-либо процесса основывается непосредственно на измерении (или определении) кислотности среды, в которой он протекает, или косвенно на сопоставлении начальных и конечных продуктов этого процесса. Очевидно, что первый путь неприменим к любым палеопостроениям и единственным общим критерием кислотности процессов минералообразования служат минеральные ассоциации. Замещение одних минералов другими или в общем виде смена одних минеральных ассоциаций другими свидетельствует об эволюции параметров среды минералообразования и в том числе об изменении ее кислотности. Оценка режима кислотности по минеральным ассоциациям может быть осуществлена как путем непосредственного сопоставления "кислотности" (или "основности") минералов и минеральных парагенезисов, так и выражением их через обобщенные характеристики среды минералообразования — pH раствора, pO^{-2} расплава. Оба подхода основаны на представлении о термодинамическом равновесии среды и продуктов минералообразования.

Рассмотрим в связи с этим некоторые понятия и определения. По общепринятой протолитической теории кислот и оснований И.Н. Бренстеда и Т.М. Лоури кислотой называется вещество, способное отдавать протон, а основанием — вещество, способное присоединять протон. Нетрудно видеть из этих определений, что теория И.Н. Бренстеда и Т.М. Лоури не распространяется на многие вещества, проявляющие кислотно-основные свойства без отделения или присоединения ионов водорода.

Выступая против "культа протона", Г.Н. Льюис предложил электронную теорию кислот и оснований. В основе этой теории лежит представление о связи кислотно-основных свойств веществ со строением их электронных оболочек. По Г.Н. Льюису, кислота — это вещество, которое может использовать свободную пару электронов, а основание — вещество, обладающее свободной парой электронов для образования устойчивой электронной конфигурации с посторонним атомом.

Еще более общее понимание кислот и оснований отличает представления М.И. Усановича, согласно которым кислоты — это вещества, способные отдавать электроположительные частицы и присоединять электроотрицательные, а основания — вещества, способные отдавать электроотрицательные и присоединять электроположительные частицы.

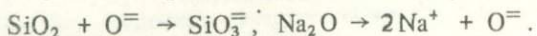
Сравнивая приведенные определения, нетрудно видеть, что они последовательно отражают степень общности восприятия процессов кислотно-основного взаимодействия. Протолитическая теория описывает кислотно-основные свойства веществ в водородсодержащих средах:



кислота

основание

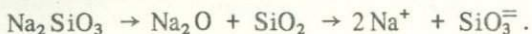
Электронная теория охватывает и неводородные среды:



кислота

основание

Представления М.А. Усановича приложимы к характеристике солей:



основание кислота

В специальной литературе обсуждается целесообразность расширения или ограничения понятий кислота и основание. Отмечается, в частности, что "классификация М.А. Усановича настолько широка, что охватывает все классы химических соединений" (Герасимов, 1966). Однако заметим, что справедливость того или иного подхода определяется в значительной мере объектом приложения.

Использование минералов и минеральных ассоциаций для оценки режима кислотности процессов минералообразования делает необходимым введение представления о кислотности (или основности) минералов. Уже указывалось [2, 5], что в качестве показателя кислотно-основных свойств минералов может служить кислотность (или основность) равновесного раствора, образующегося при растворении (до концентрации насыщения) данного минерала в воде. Равным образом кислотность (основность) минерала может быть определена через кислотность (основность) расплава, полученного при конгруэнтном плавлении данного минерала. Эти характеристики, если их удастся выразить количественно, будут, естественно, представлены разными показателями — рН раствора и pO^-2 расплава — и, конечно, трудно сопоставимы. Однако в основе их лежит одна и та же особенность проявления кислотно-основных свойств и в растворах, и в расплавах — способность окислов или элементов, входящих в состав минерала, образовывать катионы (присоединяя протон или отдавая электрон) и анионы (отдавая протон или присоединяя электрон). Поэтому кажется целесообразным определять кислотность (или основность) минерала не через кислотно-основные свойства равновесной среды минералообразования, а непосредственно через способность элементов, слагающих минерал, к образованию простых или комплексных катионов (основные свойства) и анионов (кислотные свойства).

Тогда под кислотностью минерала (и любого соединения) можно понимать способность таких элементов образовывать при ионизации анионы путем присоединения электронов, под основностью минерала способность элементов, слагающих его, создавать при ионизации катионы путем отделения электронов. Эта способность легко может быть выражена через соответствующие энергии ионизации. Большинство минералов представлены сложными химическими соединениями и их кислотно-основные характеристики, вычисленные таким образом, будут отражать относительную способность элементов, слагающих минералы, образовывать при ионизации (путем перераспределения электронов) анионы и катионы того вида, в каком они находятся в минералах. Сопоставление кислотно-основных характеристик минералов и минеральных ассоциаций может служить мерой их относительной кислотности (или основности) и быть показателем режима кислотности процессов минералообразования непосред-

ственно, без обращения к обобщенным характеристикам кислотности среды минералообразования (рН водного раствора или pO^{-2} расплава).

Вместе с тем в случаях, когда объектом исследования является среда минералообразования, или при другой необходимости может быть реализован упоминавшийся выше подход — определение кислотности через рН равновесного раствора или pO^{-2} равновесного расплава. Каждый из обозначенных способов выражения кислотности вполне правомерен, имеет свои преимущества и недостатки. Об этом будет сказано особо. Сейчас же важно подчеркнуть, что это различные по существу подходы и недостаточно четкое разграничение их оказываются причиной недоразумений и предметом дискуссий.

Способы оценки кислотности минералов и их парагенезисов

В настоящее время используется несколько способов оценки режима кислотности по минералам и их парагенезисам. Большинство из них основано на сопоставлении относительной силы кислот и оснований или кислотно-основных свойств элементов, слагающих минералы.

Д.С. Коржинский [4] предложил оценивать кислотность окислов по средним потенциалам ионизации элементов. Средний потенциал ионизации элемента равен сумме потенциалов последовательного отделения электронов до определенной валентности z (обычно отвечающей максимальной валентности внешнего электронного уровня), отнесенной к одному электрону:

$$\bar{I}_i = \frac{I^{+1} + I^{+2} + \dots + I^{+z}}{z}$$

Аналогичным образом может быть подсчитан средний потенциал ионизации минерала или соединения — он будет равен сумме средних потенциалов ионизации элементов, слагающих минерал, отнесенный к одному элементу:

$$\bar{I} = \frac{\sum n_i \bar{I}_i}{\sum n_i}$$

Для того чтобы полнее охарактеризовать способность элементов не только к отделению, но и к присоединению электронов, вместо средних потенциалов следует использовать величины электроотрицательностей элементов (Жариков, 1967). Для расчета электроотрицательностей x нами использована следующая термодинамическая предпосылка: $x_i = \bar{I}_i + E_i$, где

$$\bar{I} = \frac{I^{+1} + I^{+2} + \dots + I^{+z}}{z} - \text{средний потенциал ионизации; } E - \text{сродство к}$$

электрону, т.е. энергия присоединения электрона к нейтральному элементу: $A + e = A^-$. В таком выражении x предстает средней энергией ионизации элемента от отрицательно заряженного иона до положительного иона определенной валентности, отнесенную к одному электрону. Средняя электроотрицательность \bar{x} минерала или соединения будет равна сумме x_i эле-

ментов, слагающих минерал, отнесенной к одному элементу:

$$\bar{x} = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$$

В табл. 1 приведены средние потенциалы ионизации, средства к электрону и \bar{x} для всех элементов. По сравнению с ранее опубликованной [2] в таблицу внесены уточнения по последним термохимическим данным.

Относительная сила кислот и оснований, слагающих минералы, а следовательно относительная "основность" минералов может быть, как известно [11, 13, 16, 1, 2, 10], определена по величинам теплот образования минералов. В ряду однотипных соединений удельная (на один атом) теплота образования тем больше, чем сильнее основание, входящее в соединение с одноименным радикалом, например:

$$-\Delta\bar{H}_{\text{CaSiO}_3} > -\Delta\bar{H}_{\text{MgSiO}_3} > -\Delta\bar{H}_{\text{FeSiO}_3} \text{ или } -\Delta\bar{H}_{\text{CaCO}_3} > \\ > -\Delta\bar{H}_{\text{MgCO}_3} > -\Delta\bar{H}_{\text{FeCO}_3} \text{ и т.д.,}$$

$$\text{где } q = -\Delta\bar{H} = -\frac{\Delta H}{\sum n},$$

n — число атомов в соединении.

Напротив, удельная теплота образования соединения тем меньше, чем сильнее кислота, радикал которой входит в соединение с одноименным основанием: например,

$$-\Delta\bar{H}_{\text{CaCO}_3} < -\Delta\bar{H}_{\text{CaSiO}_3} < -\Delta\bar{H}_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} \\ \text{или } -\Delta\bar{H}_{\text{MgCO}_3} < -\Delta\bar{H}_{\text{MgSiO}_3} < -\Delta\bar{H}_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \text{ и т.д.}$$

Все перечисленные способы, как можно видеть из табл. 2, дают удовлетворительные результаты при оценке относительных кислотно-основных свойств в ряду однотипных соединений. Однако они совершенно несовместимы для разных классов солей и имеют поэтому весьма ограниченное приложение.

На основе изложенных выше представлений о кислотности (основности) минералов, которые, впрочем, сформулированы впервые нами [2], была предложена общая энергетическая кислотно-основная характеристика минералов и соединений — условный потенциал ионизации (y). Он равен сумме средних потенциалов ионизации катионов (I_k), умноженных на число катионов в соединении (n_k), сложенной с суммой средних средств к электрону анионов (E_a), умноженных на число анионов соединения (n_a), причем общая сумма отнесена к одному иону:

$$y = \frac{\sum n_k I_k + \sum n_a E_a}{\sum n_k + \sum n_a} \text{ (ккал/г.атом).}$$

Условный потенциал ионизации представляет парциальную энергию, которую нужно затратить для ионизации нейтральных элементов и молекул, входящих в состав соединения, до ионов того вида и валентности, в которых они находятся в соединении. Условный потенциал ионизации

Таблица 1

Средние потенциалы ионизации I, средство к электрону E и электроотрицательность x элементов (ккал/г·атом)

Ион	I или E*	x	Ион	I или E	x
1	2	3	4	5	6
H ⁺¹	316,6	331,0	Si ⁺⁴	592,0	634,4
H ⁻¹	17,4	—	Si ⁻¹	42,4	—
Li ⁺¹	124,4	143,3	P ⁺³	463,5	479,9
Li ⁻¹	18,9	—	P ⁺⁵	811,8	828,2
Be ⁺²	317,5	326,3	P ⁻¹	16,4	—
Be ⁻¹	8,8	—	S ⁺⁴	668,4	748,3
B ⁺³	547,0	559,9	S ⁺⁶	1059,4	1139,3
B ⁻¹	6,9	—	S ⁻¹	79,9	—
C ⁺⁴	849,3	878,6	Cl ⁺⁷	1345,0	1428,3
C ⁻¹	29,3	—	Cl ⁻¹	95,0	—
N ⁺⁵	1226,0	1221,2	K ⁺¹	100,1	100,1
N ⁻¹	-4,8	—	Ca ⁺²	207,4	162,9
O ⁺⁶	1659,1	1692,9	Ca ⁻¹	-44,5	—
O ⁻¹	33,8	—	Sc ⁺³	350,2	350,2
F ⁺⁷	2166,3	2252,3	Ti ⁺²	235,2	244,2
F ⁻¹	86,0	—	Ti ⁺³	375,1	384,1
Na ⁺¹	118,5	118,5	Ti ⁺⁴	543,1	552,1
Mg ⁺²	261,6	256,5	Ti ⁻¹	9,0	—
Mg ⁻¹	-5,1	—	V ⁺³	394,1	409,1
Al ⁺³	408,7	420,2	V ⁺⁴	574,3	589,3
Al ⁻¹	11,5	—	V ⁺⁵	776,3	791,3
			V ⁻¹	15,0	—
Cr ⁺²	268,3	290,9	Ga ⁻¹	9,0	—
Cr ⁺³	425,8	448,4	Ge ⁺²	274,8	314,9
Cr ⁺⁴	612,8	635,4	Ge ⁺⁴	594,0	634,1
Cr ⁺⁵	824,2	846,8	Ge ⁻¹	40,1	—
Cr ⁻¹	22,6	—	As ⁺²	327,9	382,9
Mn ⁺²	266,1	243,7	As ⁺³	436,2	491,2
Mn ⁺³	438,5	416,1	As ⁺⁵	777,6	832,6
Mn ⁺⁴	636,8	614,4	As ⁻¹	55,0	—
Mn ⁺⁵	859,1	836,7	Se ⁺⁶	980,5	1027,1
Mn ⁺⁶	1103,0	1080,6	Se ⁻¹	46,6	—
Mn ⁺⁷	1365,1	1342,7	Br ⁺⁷	1211,8	1289,5
Mn ⁻¹	-22,4	—	Br ⁻¹	77,7	—
Fe ⁺²	277,6	291,0	Rb ⁺¹	96,3	96,3
Fe ⁺³	428,7	442,1	Sr ⁺²	192,9	192,9
Fe ⁻¹	13,4	—	Y ⁺³	299,92	290,0
Co ⁺²	287,4	309,1	Y ⁻¹	-9,2	—
Co ⁺³	451,2	472,9	Zr ⁺²	230,2	240,6
Co ⁻¹	21,7	—	Zr ⁺⁴	446,5	456,9
Ni ⁺²	297,4	326,9	Zr ⁻¹	10,4	—
Ni ⁺³	474,4	503,9	Nb ⁺⁴	482,0	508,1

Таблица 1 (окончание)

1	2	3	4	5	6
Ni ¹	29,5	—	Nb ⁺⁵	625,0	651,1
Cu ⁺¹	178,2	206,5	Nb ⁻¹	26,1	—
Cu ⁺²	323,1	351,4	Mo ⁺²	268,2	295,4
Cu ⁻¹	28,3	—	Mo ⁺⁴	523,4	550,6
Zn ⁺²	315,6	317,5	Mo ⁺⁶	838,3	865,5
Zn ⁻¹	2,1	—	Mo ⁻¹	27,2	—
Ga ⁺³	439,5	448,5			
Ag ⁺¹	174,7	204,7	Ta ⁺⁵	574,0	577,5
Ag ⁺²	335,1	365,1	Ta ⁻¹	3,5	—
Ag ⁻¹	30,0	—	W ⁺⁴	490,8	502,3
Cd ⁺²	298,7	292,5	W ⁺⁶	746,2	757,7
Cd ⁻¹	-6,2	—	W ⁻¹	11,5	—
In ⁺³	403,6	420,3	Re ⁺²	282,3	285,8
In ⁻¹	16,6	—	Re ⁺⁴	508,2	511,7
Sn ⁺²	253,4	278,8	Re ⁻¹	3,5	—
Sn ⁺⁴	537,1	562,5	Ir ⁺¹	209,9	209,9
Sn ⁻¹	25,4	—	Pt ⁺¹	205,3	205,3
Sb ⁺³	387,2	436,1	Pt ⁺²	316,7	316,7
Sb ⁺⁵	690,9	739,8	Au ⁺¹	212,8	277,4
Sb ⁻¹	48,9	—	Au ⁺²	342,8	407,4
Te ⁺⁴	540,4	585,6	Au ⁻¹	64,6	—
Te ⁺⁶	865,4	910,6	Hg ⁺¹	240,7	236,3
Te ⁻¹	45,2	—	Hg ⁺²	336,6	332,2
J ⁺⁷	1060,1	1131,1	Hg ⁻¹	-4,4	—
J ⁻¹	71,0	—	Tl ⁺¹	140,9	152,4
Cs ⁺¹	89,8	89,8	Tl ⁺³	431,8	443,3
Ba ⁺²	175,5	175,5	Tl ⁻¹	11,5	—
La ⁺³	274,7	287,4	Pb ⁺²	258,9	294,9
La ⁻¹	12,7	—	Pb ⁺⁴	558,6	594,6
Ce ⁺³	275,4	275,4	Pb ⁻¹	36,0	—
Ce ⁺⁴	398,5	398,5	Bi ⁺³	418,2	440,1
Hf ⁺²	336,6	332,1	Bi ⁺⁵	723,5	745,4
Hf ⁺⁴	620,4	605,9	Bi ⁻¹	21,9	—
Hf ⁻¹	-14,5	—	Ra ⁺²	177,9	177,9
Ta ⁺³	356,4	359,9	Th ⁺²	202,7	202,7
Ta ⁺⁴	458,0	461,5			
Th ⁺⁴	385,0	385,0			
U ⁺⁴	470,0	470,0			
U ⁺⁶	720,0	720,0			

* В тех случаях, когда сродство к электрону элемента не определено, электроотрицательность принята равной потенциалу ионизации.

количественно выражает кислотно-основные свойства минералов и соединений, понимаемые в соответствии с приведенным выше определением как способность образовывать при ионизации анионные и катионные составляющие соединения: чем больше величина условного потенциала ионизации, тем более "кислотным" является данное вещество.

В отличие от оценок кислотности по средним потенциалам ионизации и средним электроотрицательностям такой подход отражает разнообразные реальные формы существования элементов в соединениях и позволяет получить сопоставимые кислотно-основные характеристики для любых веществ (см. табл. 2). "условность" предложенной характеристики (у) состоит в том, что вместо непосредственных величин энергий ионизации соединений, которые для большинства веществ неизвестны, используется сумма энергий ионизации (I_k и E_a) нейтральных элементов и простых молекул, определенных различными точными методами и вычисленных для условий О К.

На основании имевшихся справочных данных (Краткий справочник по химии, 1962; Потенциалы ионизации и сродство к электрону, 1962; Handbook Chemistry and Physics, 1964; Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 1965 и др.) и некоторых оригинальных данных [2] нами были рассчитаны потенциалы ионизации и сродства к электрону всех важнейших элементов, сродства к электрону важнейших кислотных радикалов. Было показано, что для силикатов, алюмосиликатов и солей некоторых других кислородных кислот (фосфатов, боратов и т.п.), для которых отсутствуют данные по сродству к электрону соответствующих кислотных радикалов, условный потенциал ионизации может быть равноценно вычислен по схеме диссоциации до аниона кислорода. Такая схема расчета отражает известные соотношения, согласно которым "сила" кислоты определяется кислотностью окисла, а последняя, как было показано выше, может быть выражена энергией ионизации окисла. Наконец, для возможности сравнения в общем ряду соединений одновалентных оснований и кислот оказалось необходимым нивелировать различия в энергетических характеристиках одно- и многовалентных ионов, отнеся условный потенциал к числу одновалентных анионов или катионов (кроме водорода).

Вычисленные изложенным способом условные потенциалы ионизации для минералов и ряда неорганических соединений показали их хорошую сопоставимость для самых различных соединений, в том числе и для тех, кислотно-основные свойства которых хорошо известны. Аддитивность условных потенциалов ионизации позволяет рассчитывать кислотно-основные характеристики минеральных парагенезисов (и горных пород) с учетом количественных соотношений минералов или непосредственно по данным химических анализов.

С той поры, когда впервые были рассчитаны условные потенциалы ионизации минералов, появились новые данные по потенциалам ионизации и сродству к электрону атомов, молекул и радикалов (Потенциалы ионизации и сродства к электрону атомов и молекул, 1976; Термические константы веществ, 1965—1973). Новые данные уточняют значение первых потенциалов ионизации и сродства к электрону ряда атомов и неорганических молекул. В пределах принятых нами единиц измерения и точности (целые ккал/г·атом) соответствующие коррективы оказались незначи-

Таблица 2

Сопоставление кислотно-основных характеристик, рассчитанных различными способами (ккал/г·атом)

Способ расчета	Формула расчета	Значение		
		CaO	Ca ₂ SiO ₄	CaSiO ₃
1. По средним потенциалам ионизации	$\bar{I} = \frac{\sum n_i \bar{I}_i}{\sum n_i}$	933,2	1091,9	1155,3
2. По средним электроотрицательностям	$\bar{x} = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$	927,9	1104,5	1175,2
3. По условным потенциалам ионизации	$y = \frac{\sum n_k I_k + \sum n_a E_a}{\sum n_k + \sum n_a}$	125,7	169,0	186,3
4. По величине свободной энергии реакции протонирования*	$\Delta Z' = \frac{1}{Z_n} \Delta Z_{A_n} BO_m -$ $- \frac{1}{Z} \Delta Z_{A+Z} - \frac{1}{Z_n}$ $\Delta Z_{BO_m - \frac{zn}{2}} - \frac{1}{2}$ ΔZ_{H_2O} $\Delta Z'' = \frac{1}{z+y} \Delta Z_{ABO_{\frac{z+y}{2}}} -$ $- \frac{1}{z+y} \Delta Z_{A+Z} - \frac{1}{z+y}$ $\Delta Z_{B+Y} - \frac{1}{2} \Delta Z_{H_2O}$	21,2	13,5	10,5
5. По удельным теплотам образования соединений	$\frac{-\Delta H_{298}}{\sum n_i} = -\Delta \bar{H}_{298} = Q_{298}$	75,5	78,8	78,2

* Величины свободной энергии реакции протонирования приведены по данным А.А. Маракушева [7]. Расчет по общепринятым справочным данным [9] дает несколько отличные величины. Величины $\Delta Z'$ и $\Delta Z''$ Al₂SiO₅ рассчитаны для силлиманита.

тельными по величине, однако они затронули многие элементы. Новые данные внесены в табл. 1 и учтены в дальнейших расчетах.

Условные потенциалы ионизации всех важнейших породообразующих и рудных минералов приведены в табл. 3. В отличие от аналогичной опубликованной ранее эта таблица содержит большее число минералов, при расчетах использованы новые данные по I_k и E_a , что вызвало небольшие изменения значений Y ряда минералов. Все остальное — схемы и особенности

кислотно-основных характеристик для различных минералов и соединений						
CaCO ₃	MgO	Mg ₂ SiO ₄	MgSiO ₃	MgCO ₃	FeSiO ₃	FeCO ₃
1206,8	960,3	1107,4	1166,2	1217,6	1169,4	1220,8
1224,0	974,7	1131,3	1193,9	1242,8	1200,8	1249,7
186,7	152,8	184,5	197,1	213,8	200,3	221,8
5,7	13,7	9,9	9,4	5,8	7,3	5,0
2,1	13,7	4,5	2,1	2,1	1,4	1,8
57,7	71,9	74,2	74,0	52,4	57,2	36,0

расчета различных типов соединений, значения E для двухвалентных анионов сохранено прежним.

Основываясь на известном определении И. Бренстеда и Т. Лоури, А.А. Маракушев [7] предложил в качестве характеристики кислотности-основности минералов и горных пород использовать сродство к протону. Мера сродства определяется свободной энергией присоединения протона к сумме (или к части) окислов, входящих в минерал, с образованием положительно заряженных ионов и воды.

Таблица 2 (окончание)

Способ расчета	Формула расчета	Значения		
		FeO	Fe ₃ O ₄	FeS
1. По средним потенциалам ионизации	$I = \frac{\sum n_i \bar{I}_i}{\sum n_i}$	968,3	1110,2	668,5
2. По средним электроотрицательностям	$\bar{x} = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i}$	991,9	1135,3	715,1
3. По условным потенциалам ионизации	$y = \frac{\sum n_k I_k + \sum n_a E_a}{\sum n_k + \sum n_a}$	160,8	187,3	188,8
4. По величине свободной энергии реакции протонирования*	$\Delta Z' = \frac{1}{Zn} \Delta Z_{A_n BO_m} -$ $- \frac{1}{Z} \Delta Z_{A^+ Z} - \frac{1}{Zn} \Delta Z_{BO_{m-\frac{zn}{2}}}$ ΔZ_{H_2O} $\Delta Z'' = \frac{1}{x+y} \Delta Z_{ABO_{\frac{z+y}{2}}} -$ $- \frac{1}{z+y} \Delta Z_{A^+ Z} - \frac{1}{z+y} \Delta Z_{B^+ Y} - \frac{1}{2} \Delta Z_{H_2O}$	8,3	5,7	-
5. По удельным теплотам образования соединений	$\frac{-\Delta H_{298}}{\sum n_i} = -\Delta \bar{H}_{298} = Q_{298}$	31,8	-	12,0

А.А. Маракушев использует две схемы расчетов: показатель относительной щелочности с ионизацией только оснований, и показатель общей основности с учетом полной ионизации окислов, относя во всех случаях свободную энергию реакции к одному протону. Тогда по первой схеме

$$\frac{1}{Z} A^{+z} + \frac{1}{Zn} BO_{m-\frac{zn}{2}} + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{Zn} A_n BO_m + H^+$$

$$\text{и } \Delta Z' = -\mu_{H^+}^{H_2O} = \frac{1}{Zn} \Delta Z_{A_n BO_m} - \frac{1}{Z} \Delta Z_{A^+ z} - \frac{1}{Zn} \Delta Z_{BO_{m-\frac{zn}{2}}} - \frac{1}{2} \Delta Z_{H_2O}.$$

к кислотно-основным характеристикам для различных минералов и соединений							
FeS ₂	Al ₂ SiO ₅	SnO ₂	SiO ₂	CO ₂	HF	HCl	H ₂ O
798,8	1213,1	1285,1	1303,4	1398,2	1239,9	829,3	762,1
856,5	1242,4	1316,1	1340,1	1421,5	1291,6	879,6	785,0
218,8	203,7	208,4	226,7	312,4	399,6	408,6	200,0
-	3,4*	-4,1	-1,6	0,3	-	-	-
-	1,4*	-4,1	-1,6	0,3	-	-	-
13,9	70,4	46,3	72,6	31,4	36,3	11,4	22,8

С учетом полной ионизации окислов

$$\frac{1}{Z+y} A^{+z} + \frac{1}{z+y} B^{+y} + \frac{1}{2} H_2O = \frac{1}{z+y} ABO_{\frac{z+y}{2}} + H^+$$

$$\text{и } \Delta Z'' = -\mu_{H^+}^{H_2O} = \frac{1}{z+y} \Delta Z_{ABO_{\frac{z+y}{2}}} - \frac{1}{z+y} \Delta Z_{A^+ z} - \frac{1}{z+y} \Delta Z_{B^+ y} - \frac{1}{2} \Delta Z_{H_2O}.$$

Рассматриваемая система оценки кислотности распространена автором и на изверженные горные породы путем предварительного пересчета хи-

Таблица 3

Условные потенциалы ионизации главных породообразующих и рудных минералов у (ккал/моль)

Название*	Химическая формула	у**
1	2	3
<i>Силикаты</i>		
I		
Форстерит	Mg_2SiO_4	184,5
Фаялит	Fe_2SiO_4	189,0
Тефроит	Mn_2SiO_4	185,7
Монтчеллит	$CaMgSiO_4$	176,7
Ларнит	Ca_2SiO_4	169,0
Мервинит	$Ca_3MgSi_2O_8$	172,8
Пироп	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	195,3
Альмандин	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	197,7
Спессартин	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	196,0
Гроссуляр	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	187,2
Андрадит	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$	189,2
Уваровит	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	188,9
Скиагит	$Fe_3Fe_2Si_3O_{12}$	199,7
Циркон	$ZrSiO_4$	202,4
Торит	$ThSiO_4$	192,2
Фенакит	Be_2SiO_4	200,4
II		
Андалузит (кианит, силлиманит)	Al_2SiO_5	203,7
Топаз	$Al_2SiO_4F_2$	219,7
Сфен	$CaTiSiO_5$	195,3
Ставролит	$Fe_2Al_9Si_4O_{23}(OH)$	198,8
Ильваит	$CaFe^{+2}Fe^{+3}Si_2O_8(OH)^{***}$	190,8
Хондродит	$Mg_5(SiO_4)_2(OH)_2$	182,7
Клиногумит	$Mg_9(SiO_4)_4(OH)_2$	183,5
Спуррит	$Ca_5(SiO_4)_2(CO_3)$	171,2
Пумпеллиит	$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH)H_2O$	198,1
Везувиан	$Ca_{10}Mg_2Al_4Si_9O_{34}(OH)_4$	183,8
Аксинит	$Ca_2Fe_{0,8}Mn_{0,2}Al_2BSi_4O_{15}(OH)$	200,9
III		
Окermanит	$Ca_2MgSi_2O_7$	180,7
Геленит	$Ca_2Al_2SiO_7$	177,7
Ранкинит	$Ca_3Si_2O_7$	176,2
Бертрандит	$Be_4Si_2O_7(OH)_2$	203,0
Куспидин	$Ca_4Si_2O_7F_2$	178,1
Кюстерит	$Ca_4Si_2O_7(F)(OH)$	174,8
Тильзит	$Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2$	178,8
Каломин	$Zn_2Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	206,2
Лавсонит	$CaAl_2Si_2O_7(OH)_2$	197,7

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3
IV		
Волластонит	CaSiO_3	186,3
Ксойотлит	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$	188,7
Родонит	MnSiO_3	198,0
Пектолит	$\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$	186,3
Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	210,8
Дравит	$\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$	206,2
Шерл	$\text{NaFe}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH})_4$	207,2
Кордиерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	203,8
V		
Муллит	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	200,4
Энстатит	MgSiO_3	197,1
Гиперстен	$\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{SiO}_3$	198,1
Диопсид	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	191,7
Салит	$\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_6$	192,5
Геденбергит	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	193,3
Июгансенит	$\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$	192,2
Эгирин	$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	199,5
Жадеит	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	197,5
Авгит	$\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}^{+2}\text{Fe}_{0,16}^{+3}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{1,5}\text{O}_6$	187,4
Сподумен	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	198,1
Куммингтонит	$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	200,4
Грюнерит	$\text{Fe}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	203,3
Глаукофан	$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	200,6
Рибекит	$\text{Na}_2\text{Fe}_3^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	202,9
Тремолит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	197,5
Актинолит	$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	198,4
Роговая обманка	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}^{+2}\text{Fe}_{0,5}^{+3}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	190,7
Клиноцоизит	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	194,4
Эпидот	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}^{+3}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	195,6
VI		
Эвклаз	$\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$	204,6
Пренит	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	207,2
Пирофиллит	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	217,9
Каолинит	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	216,5
Тальк	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	204,0
Мусковит	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	201,2
Парагонит	$\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	202,3
Лепидолит	$\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{2,5}\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	189,7
Флогопит	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	188,9
Биотит	$\text{KMg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	190,2
Аннит	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	191,4
Сидерофиллит	$\text{KFe}_{2,5}^{+2}\text{Al}_{2,0}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	190,1
Циннвальдит	$\text{KLiFe}^{+2}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	190,3

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3
Серпентин	$Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$	195,7
Хлорит	$Mg_3Fe_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$	195,6
Апофиллит	$KCa_4Si_4O_{10}F \cdot nH_2O$	199,8
VII		
Нефелин	$NaAlSiO_4$	185,0
Кальсилит	$KAlSiO_4$	182,4
Лейцит	$KAlSi_2O_6$	195,7
Поллуцит	$CsAlSi_2O_6$	194,6
Данбурит	$CaB_2Si_2O_8$	218,3
Дюмортьерит	$BA_8Si_3O_{19}(OH)$	205,3
Анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	197,0
Плагиоклаз № 50	$Na_{0,5}Ca_{0,5}Al_{1,5}Si_{2,5}O_8$	200,6
Плагиоклаз № 30	$Na_{0,7}Ca_{0,3}Al_{1,3}Si_{2,7}O_8$	202,1
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	204,2
Ортоклаз (микроклин)	$KAlSi_3O_8$	202,8
Цельзиан	$BaAl_2Si_2O_8$	194,5
Анальзим	$NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	203,6
Натролит	$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$	200,5
Содалит	$Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl$	182,2
Гаюин	$Na_3CaAl_3Si_3O_{12}SO_4$	185,6
Лазурит	$Na_4Al_3Si_3O_{12}S_2$	175,2
Гельвин	$Mn_4Be_3Si_3O_{12}S$	192,2
Даналит	$Fe_4Be_3Si_3O_{12}S$	194,2
Мейонит	$Ca_4Al_6Si_6O_{24}CO_3$	196,5
Скаполит № 50	$Na_2Ca_2Al_{4,5}Si_{7,5}O_{24}(CO_3)_{0,5}Cl_{0,5}$	199,2
Скаполит № 30	$Na_{2,8}Ca_{1,2}Al_{3,9}Si_{8,1}O_{24}(CO_3)_{0,3}Cl_{0,7}$	201,5
Мариялит	$Na_4Al_3Si_9O_{24}Cl$	202,0
Канкринит	$Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	189,6
Датолит	$CaBSiO_4(OH)$	208,3
<i>Оксиды и гидроокислы</i>		
Куприт	Cu_2O	133,5
Периклаз	MgO	152,8
Вюстит	FeO	160,8
Цинкит	ZnO	179,7
Корунд	Al_2O_3	189,9
Гематит	Fe_2O_3	197,9
Ильменит	$FeTiO_3$	187,2
Перовскит	$CaTiO_3$	176,5
Уранинит	UO_2	186,0
Рутил	TiO_2	210,4
Касситерит	SnO_2	208,4
Кварц	SiO_2	226,7
Шпинель	$MgAl_2O_4$	179,3
Герцинит	$FeAl_2O_4$	184,6

Таблица 3 (продолжение)

1	2	3
Магнезиоферрит	$MgFe_2O_4$	185,0
Магнетит	$FeFe_2O_4$	187,3
Хромит	$FeCr_2O_4$	186,5
Хризоберилл	$BeAl_2O_4$	187,3
Колумбит	$FeTaNbO_6$	193,4
Диаспор	$AlO(OH)$	197,1
Брусит	$Mg(OH)_2$	170,8
<i>Карбонаты, бораты</i>		
Кальцит	$CaCO_3$	186,7
Магнезит	$MgCO_3$	213,8
Сидерит	$FeCO_3$	221,8
Родохрозит	$MnCO_3$	216,1
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$	200,2
Анкерит	$CaMg_{0,5}Fe_{0,5}(CO_3)_2$	200,2
Церуссит	$PbCO_3$	212,5
Витерит	$BaCO_3$	170,7
Бастнезит	$CeFCO_3$	207,0
Котоит	$Mg_3(BO_3)_2$	194,8
Магнезиолюдовигит	$Mg_2Fe^{+3}BO_5$	191,0
Людовигит	$MgFe^{+2}Fe^{+3}BO_5$	192,8
Вонсенит	$Fe_2^{+2}Fe^{+3}BO_5$	194,5
Суанит	$Mg_2B_2O_5$	204,1
Флюоборит	$Mg_3BO_3F_3$	202,6
Ашарит	$MgBO_2(OH)$	208,1
<i>Сульфаты, вольфраматы, фосфаты и др.</i>		
Ангидрит	$CaSO_4$	191,7
Барит	$BaSO_4$	175,7
Целестин	$SrSO_4$	184,4
Англезит	$PbSO_4$	217,4
Алунит	$KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$	213,1
Ярозит	$KFe_3(SO_4)_2(OH)_5$	219,8
Шеелит	$CaWO_4$	188,3
Гюбнерит	$MnWO_4$	198,0
Вольфрамит	$Fe_{0,6}Mn_{0,4}WO_4$	199,2
Ферберит	$FeWO_4$	199,9
Гидроксилапатит	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	197,1
Фторапатит	$Ca_5(PO_4)_3F$	199,3
Хлорапатит	$Ca_5(PO_4)_3Cl$	199,8
Монацит	$CePO_4$	210,5
Отенит	$Ca(UO_2)_2P_2O_8 \cdot 10H_2O$	213,0
Амблигонит	$LiAl(F_{0,5}OH_{0,5})PO_4$	211,2
Флюорит	CaF_2	189,7

Таблица 3 (окончание)

1	2	3
	<i>Сульфиды, сульфосоли и др.</i>	
Пирротин	FeS^{-2}	188,8
Пирит	FeS_2^{-1}	218,8
Арсенопирит	$\text{Fe}^{+3} \text{As}^{-2} \text{S}^{-1}$	196,2
Халькопирит	$\text{Cu}^{+1} \text{Fe}^{+3} \text{S}_2^{-2}$	201,7
Сфалерит	ZnS	207,7
Галенит	PbS	179,4
Молибденит	MoS_2^{-1}	214,1
Антимонит	$\text{Sb}_2^{+3} \text{S}_3^{-2}$	214,9
Киноварь	HgS	218,3
Висмутин	$\text{Bi}_2^{+3} \text{S}_3^{-2}$	217,3
Халькозин	$\text{Cu}_2^{+1} \text{S}^{-2}$	152,1
Борнит	$\text{Cu}_5^{+1} \text{Fe}^{+3} \text{S}_4^{-2}$	171,9
Аргентит	Ag_2S	149,8
Теннантит	$\text{Cu}_{10} \text{ZnFeAs}_4 \text{S}_{13}$	186,9
Тетраэдрит	$\text{Cu}_{10} \text{ZnFeSb}_4 \text{S}_{13}$	180,1
Прустит	$\text{Ag}_3^{+1} \text{As}^{+3} \text{S}_3^{-2}$	180,0
Пираргирит	$\text{Ag}_3^{+1} \text{Sb}^{+3} \text{S}_3^{-2}$	173,0
Бурнонит	$\text{Pb}^{+2} \text{Cu}^{+1} \text{Sb}^{+3} \text{S}_3^{-2}$	187,4
Буланжерит	$\text{Pb}_5 \text{Sb}_4 \text{S}_{11}$	197,2
Станнин	$\text{Cu}_2^{+2} \text{Fe}^{+2} \text{Sn}^{+2} \text{S}_4^{-2}$	197,2
Кобальтин	$\text{Co}^{+3} \text{As}^{-2} \text{S}^{-1}$	203,7
Смальтин	$\text{Co}^{+3} \text{As}_3^{-1}$	205,6
Хлоантит	$\text{Ni}^{+3} \text{As}_3^{-1}$	213,3
Никелин	NiAs	188,7

* Минералы, указанные в таблице, расположены в соответствии с принятой кристаллохимической систематикой.

** Расчеты условного потенциала ионизации у проведены по формуле $U = \frac{\sum p_k I + \sum n_a E_a}{\sum p_k + \sum n_a}$

ккал/моль, где I_k — средний потенциал ионизации катиона; E_a — средство к электрону аниона; p_k и n_a — количество катионов и анионов. При этом для окислов силикатов, алмосиликатов, боратов, вольфраматов и фосфатов расчеты производились по схеме ионизации до аниона кислорода (например, $\text{Mg}_2 \text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{Mg}^{+2} + \text{Si}^{+4} + 4\text{O}^{-2}$ или $\text{CaWO}_4 \rightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{W}^{+6} + 4\text{O}^{-2}$ и т.д.); для карбонатов, сульфидов, сульфосолей, сульфатов, фторидов, гидроокисей — по схеме ионизации на катионы и кислотный радикал (например, $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$, $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{S}^{-1}$ и т.д.).

Значения средних потенциалов ионизации и средства к электрону приведены в табл. 1. Для кислотных радикалов приняты следующие значения средства к электрону: $\text{Cl}^{-1} = 95$, $\text{F}^{-1} = 86$, $\text{S}^{-1} = 80$, $\text{S}^{-2} = 100$, $\text{O}^{-2} = 44$, $\text{As}^{-1} = 55$, $\text{As}^{-2} = 80$, $\text{Sb}^{-1} = 49$, $\text{OH}^{-1} = 40$, $\text{CO}_3^{-2} = 166$, $\text{SO}_4^{-2} = 176$ (все величины в ккал/моль).

При расчете условных потенциалов ионизации солей одновалентных анионов суммы потенциалов ионизации и средства к электрону отнесены (разделены) не к общему числу ионов, а к числу одновалентных ионов. В случае сложных анионов, например $\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$, $(\text{PO}_4)_3 \text{F}$ и т.д., соответственно при подсчете количества анионов (n_a) учтена половина одновалентных анионов. Все значения U вычислены для 0 К, как и принято для I и E.

*** Для сульфидов, сульфосолей и некоторых других соединений с элементами переменной валентности показаны принятые при расчетах значения валентности.

мического анализа породы на нормативный минеральный состав. Свободная энергия реакций протонирования может быть вычислена при наличии необходимых данных для различных температур.

Способ оценки кислотности минералов и горных пород А.А. Маракушева вызвал критические замечания и дискуссию в печати [12, 8]. Однако в основе главных возражений Н.Н. Перцева лежит неправильное понимание сущности характеристик, используемых А.А. Маракушевым. Формально принимая $\Delta Z = -\mu_{H^+} = -RT \ln a_{H^+}$, Н.Н. Перцев рассматривает свободную энергию реакции протонирования как индикатор кислотности среды минералообразования. При этом он сопоставляет ее в различных аспектах с рН равновесного раствора. Такое понимание ΔZ неверно в своей сути: свободная энергия реакций протонирования не является непосредственным показателем кислотности среды минералообразования, Δz — характеристика кислотности—основности минералов и минеральных ассоциаций, выражающая эти свойства определенным образом через энергию сродства к протону окислов, слагающих минерал. Характеристика кислотности минералов по сродству к протону в принципе аналогична таковой по потенциалам ионизации, сродству к электрону и другим способам, выражающим кислотно-основные свойства соединений через удельную сумму энергии ионизации элементов или окислов, входящих в состав соединений. Сравнение таких характеристик для разных минералов или парагенезисов несомненно отражает общее изменение режима кислотности процессов минералообразования, однако непосредственное сопоставление с рН раствора и pO_2 расплава просто неправомерно.

Оценивая достоинства способа оценки кислотности—основности минералов по свободной энергии реакции протонирования, отметим следующее. Схема расчета с участием недиссоциированных компонентов приложима только к однотипным соединениям: величина ΔZ реакции в значительной мере predetermined условным выбором этих компонентов. Расчет с учетом полной ионизации всех элементов (кроме кислорода) применим ко всем соединениям "кислородных" кислот. Преимущества метода в четкой схеме расчета, в возможности рассчитать (или оценить) кислотно-основные характеристики для различных температур. Из недостатков метода следует выделить: ограниченный класс соединений (только соли "кислородных" кислот), отсутствие термодинамических данных по многим многозарядным ионам, игнорирование в расчетах анионной составляющей, необходимость пересчитывать на условный нормативный состав химические анализы горных пород и, пожалуй, главный недостаток — возможность существенных ошибок в связи с невысокой точностью значений ΔZ минералов в стандартных условиях. Последним обусловлен ряд несоответствий в показателях кислотности минералов, полученных способом А.А. Маракушева, расходящихся с определениями другими методами. Например, по свободной энергии реакции протонирования $NaAlSi_3O_8$ ($\Delta Z'' = 0,023$) оказывается более основным минералом, чем $KAlSi_3O_8$ ($\Delta Z'' = -0,224$), тогда как для других однотипных соединений: K_2O и Na_2O , K_2CO_3 и Na_2CO_3 , $KAlSi_2O_6$ и $NaAlSi_2O_6$ показатели кислотности по $\Delta Z''$ реакции протонирования совпадают с определениями другими методами (калиевые соединения всегда более основные, чем натровые). Еще один пример. По $\Delta Z'' NiCO_3$ ($\Delta z'' = 2,399$) оказывается более основным, чем Ni_2SiO_4

($\Delta z'' = 1,788$). Здесь тоже, конечно, ошибка. Все другие одновалентные соединения CaCO_3 и Ca_2SiO_4 , MgCO_3 и Mg_2SiO_4 , PbCO_3 и PbSiO_4 и т.д. и по $\Delta z''$, и по другим показателям кислотности характеризуются очевидными соотношениями: силикаты одноименных элементов всегда более основные минералы, нежели карбонаты. Невысокой точностью величины $\Delta z''$ минералов объясняется и тот факт, что, по расчетам А.А. Маракушева, магнезит ($\Delta z'' = 2,101$) получился более основным, чем кальцит ($\Delta z'' = 2,054$) и доломит ($\Delta z'' = 1,832$), что также противоречит определениям всеми другими методами.

Подведем итоги рассмотрению предложенных методов оценки кислотности—основности минералов и минеральных парагенезисов. Для оценки относительной кислотности в ряду однотипных соединений с успехом применимы все предложенные способы. Для сопоставлений минералов и соединений, относящихся к различным классам, могут быть использованы только условные потенциалы ионизации [2] и расчеты свободных энергий реакций протонирования [7]. Учитывая изложенные выше ограничения и неточности последнего способа, предпочтительным пока выглядит метод условных потенциалов ионизации.

Спросы оценки кислотности среды минералообразования

Сопоставление кислотно-основных характеристик минеральных парагенезисов, сменяющихся в гидротермальном процессе или при кристаллизации магматических расплавов, характеризует вполне достоверно общее изменение кислотности среды минералообразования. Однако эти суждения — опосредствованные, выраженные через "собственные" кислотно-основные показатели минералов. Для более разностороннего анализа режима кислотности целесообразно также введение характеристик, непосредственно связанных с параметрами кислотности сред минералообразования. Поскольку прямые измерения рН растворов и PO^{-2} расплавов для палеоусловий невозможны, определения кислотности могут быть основаны, как уже отмечалось, только на минеральных парагенезисах, исходя из представлений о термодинамическом равновесии минеральных парагенезисов с сосуществующими растворами или расплавами. Задача состоит в получении таких характеристик, которые выражали бы кислотность раствора или расплава, равновесного с данными минеральными парагенезисами, или, что то же самое, но с учетом источника информации, в определении кислотности—основности минералов и минеральных парагенезисов через обобщенные показатели кислотности растворов и расплавов.

В качестве таких кислотно-основных характеристик минералов и минеральных парагенезисов предлагаются эффективный химический потенциал иона водорода (эхпив), как показатель кислотности в водной среде, и эффективный химический потенциал иона кислорода (эхпик), как показатель основности в расплавах. В отличие от "собственных" кислотно-основных характеристик минералов рассматриваемые показатели кислотности определяются не только кристаллохимическими особенностями минералов. Они зависят также от растворимости и формы растворения (или плавления), от вида и степени диссоциации или ассоциации в растворах (или расплавах), т.е. отражают все формы взаимодействия минералов

со средней минералообразования; они, следовательно, будут изменяться в зависимости от температуры, давления и т.д.

Выведем сначала эффективный химический потенциал иона водорода для наглядности на примере кремнезема.

Растворение кремнезема в воде можно записать как



Константа растворимости (K_s) равна

$$\frac{[\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]}{[\text{SiO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^n} = K_s = \exp - \frac{\Delta G_s}{RT}; \quad (2)$$

где в квадратных скобках, как обычно, приведены активности компонентов.

Логарифмируя, получим

$$\begin{aligned} \lg [\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}] &= \lg K_s + \lg [\text{SiO}_2] + n \lg [\text{H}_2\text{O}] = \\ &= - \frac{1}{2,3RT} (\Delta G_{\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{SiO}_2} - n \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}) + \lg [\text{SiO}_2] + \\ &+ n \lg [\text{H}_2\text{O}]. \end{aligned} \quad (3)$$

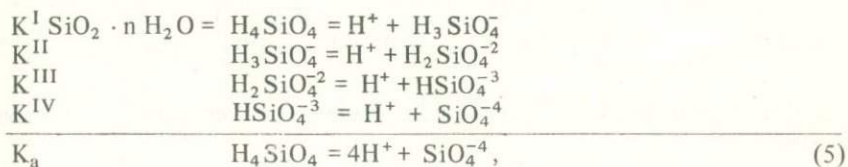
Если принять активности твердой SiO_2 и воды (когда это допустимо) равными единице, имеем

$$\begin{aligned} \lg [\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}] &= - \frac{1}{2,3RT} (\Delta G_{\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{SiO}_2} - \\ &- n \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}), \end{aligned} \quad (4)$$

где $[\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ — активность растворенной формы кремнезема; для конкретности примем $n = 2$ и соответственно получим $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ или $[\text{Si}(\text{OH})_4]$.

Растворение кремнезема в воде сопровождается частичной диссоциацией его водной формы, которая и вызывает изменение кислотности раствора. Для того чтобы оценить это изменение, следует учесть все возможные (главные) формы диссоциации, т.е. рассмотреть диссоциацию и по кислотному и по основному типу, принимая во внимание возможные ступени диссоциации, ибо только сопоставление энергетических возможностей различных типов диссоциации полностью характеризует кислотно-основные свойства компонентов.

Диссоциация растворенного кремнезема по кислотному типу протекает в виде



откуда

$$\frac{[\text{SiO}_4^{-4}] [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} = K_a = K^I \cdot K^{II} \cdot K^{III} \cdot K^{IV} = \exp - \frac{\Delta G_a}{RT}. \quad (6)$$

Логарифмируя и относя к одному иону водорода, получим

$$\lg [\text{H}^+] = \frac{1}{4} (\lg K_a - \lg [\text{SiO}_4^{-4}] + \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4]) \quad (7)$$

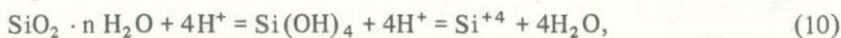
и, наконец, раскрывая значение K_a :

$$\begin{aligned} \lg [\text{H}^+] = & -\frac{1}{2,3RT} \cdot \frac{1}{4} (\Delta G_{\text{SiO}_4^{-4}} + 4\Delta G_{\text{H}^+} - \Delta G_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) - \\ & - \frac{1}{4} (\lg [\text{SiO}_4^{-4}] - \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4]). \end{aligned} \quad (8)$$

Уравнение (8) выражает активности ионов водорода при диссоциации по кислотному типу растворенного кремнезема. Для оценки кислотно-основных свойств соединений эту зависимость лучше представить в форме эффективного химического потенциала:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{\text{H}^+} = & 2,3RT \lg [\text{H}^+] = -\frac{1}{4} (\Delta G_{\text{SiO}_4^{-4}} + 4\Delta G_{\text{H}^+} - \\ & - \Delta G_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) - \frac{2,3RT}{4} (\lg [\text{SiO}_4^{-4}] - \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4]). \end{aligned} \quad (9)$$

При диссоциации растворенного кремнезема по основному типу, опуская многоступенчатую запись и выражая диссоциацию через присоединение протона, будем иметь



$$\frac{[\text{Si}^{+4}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4}{[\text{Si}(\text{OH})_4] [\text{H}^+]^4} = K_b = K^I \cdot K^{II} \cdot K^{III} \cdot K^{IV} = \exp - \frac{\Delta G_b}{RT}. \quad (11)$$

Логарифмируя и относя это выражение к одному протону, получим

$$-\lg [\text{H}^+] = \frac{1}{4} \lg K_b - \frac{1}{4} (\lg [\text{Si}^{+4}] + 4\lg [\text{H}_2\text{O}] - \lg [\text{Si}(\text{OH})_4])$$

и

$$\begin{aligned} -\lg [\text{H}^+] = & -\frac{1}{2,3RT} \cdot \frac{1}{4} (\Delta G_{\text{Si}^{+4}} + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - 4\Delta G_{\text{H}^+} - \\ & - \Delta G_{\text{Si}(\text{OH})_4}) - \frac{1}{4} (\lg [\text{Si}^{+4}] + 4\lg [\text{H}_2\text{O}] - \lg [\text{Si}(\text{OH})_4]). \end{aligned} \quad (12)$$

Окончательно в форме эффективного химического потенциала водорода имеем

$$-\mu_{\text{Si}(\text{OH})_4}^{\text{H}^+} = -2,3RT \lg [\text{H}^+] = -\frac{1}{4} (\Delta G_{\text{Si}^{+4}} + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - 4\Delta G_{\text{H}^+} -$$

$$- \Delta G_{\text{Si(OH)}_4} - \frac{2,3RT}{4} (\lg [\text{Si}^{+4}] + 4 \lg [\text{H}_2\text{O}] - \lg [\text{Si(OH)}_4]). \quad (13)$$

Выражение (13) показывает зависимость эффективного химического потенциала иона водорода при диссоциации растворенного кремнезема по основному типу.

Наконец, сопоставляя значения эффективных химических потенциалов ионов водорода при диссоциации по кислотному и основному типу, т.е. уравнения (9) и (13), получим общую характеристику кислотно-основных свойств растворенного кремнезема по изменению эффективного химического потенциала кремнезема:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{\text{H}^+} + (-\mu_{\text{Si(OH)}_4}^{\text{H}^+}) &= -\frac{1}{4} (\Delta G_{\text{SiO}_4^{-4}} + 4\Delta G_{\text{H}^+} - \\ &- \Delta G_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) - \frac{2,3RT}{4} (\lg [\text{SiO}_4^{-4}] - \lg [\text{H}_4\text{SiO}_4]) - \\ &- \frac{1}{4} (\Delta G_{\text{Si}^{+4}} + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - 4\Delta G_{\text{H}^+} - \Delta G_{\text{Si(OH)}_4}) - \\ &- \frac{2,3}{4} RT (\lg [\text{Si}^{+4}] + 4 \lg [\text{H}_2\text{O}] - \lg [\text{Si(OH)}_4]), \end{aligned}$$

или группируя подобные члены,

$$\begin{aligned} M_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+} = \Delta \mu_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+} &= -\frac{1}{4} (\Delta G_{\text{SiO}_4^{-4}} + \Delta G_{\text{Si}^{+4}} + \\ &+ 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - \Delta G_{\text{Si(OH)}_4}) - \frac{2,3RT}{4} (\lg [\text{SiO}_4^{-4}] + \\ &+ \lg [\text{Si}^{+4}] + 4 \lg [\text{H}_2\text{O}] - 2 \lg [\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]). \quad (14) \end{aligned}$$

Величина $M_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+}$ может служить мерой кислотности—основности растворенного кремнезема, однако полная кислотно-основная характеристика в таком выражении должна учитывать и растворимость соединения. Для этого, подставив в уравнение (14) значение $\lg [\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ из уравнения (3), получим

$$\begin{aligned} M_{\text{SiO}_2}^{\text{H}^+} = \Delta \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{H}^+} &= -\frac{1}{4} (\Delta G_{\text{SiO}_4^{-4}} + \Delta G_{\text{Si}^{+4}} + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \\ &- \Delta G_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - \Delta G_{\text{Si(OH)}_4}) - \frac{2,3RT}{4} ([\lg [\text{SiO}_4^{-4}] + \lg [\text{Si}^{+4}] + \\ &+ 4 \lg [\text{H}_2\text{O}]) + \frac{2,3RT}{4} \cdot 2 \left\{ -\frac{1}{2,3RT} (\Delta G_{\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}} - \right. \\ &\left. - \Delta G_{\text{SiO}_2} - 2\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}) + \lg [\text{SiO}_2] + 2 \lg [\text{H}_2\text{O}] \right\}. \end{aligned}$$

Группируя, приводя подобные члены и преобразуя, окончательно будем иметь

$$M_{\text{SiO}_2}^{\text{H}^+} = \Delta\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{H}^+} = -\frac{1}{4} (\Delta G_{\text{SiO}_4^{-4}} + \Delta G_{\text{Si}^{+4}} - 2\Delta G_{\text{SiO}_2}) - \frac{2,3RT}{4} (\lg [\text{SiO}_4^{-4}] + \lg [\text{Si}^{+4}] - 2 \lg [\text{SiO}_2]). \quad (15)$$

Принимая активность твердого кремнезема равной единице, можно упростить (15) до следующего выражения:

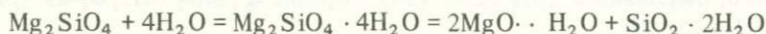
$$M_{\text{SiO}_2}^{\text{H}^+} = \Delta\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{H}^+} = -\frac{1}{4} (\Delta G_{\text{SiO}_4^{-4}} + \Delta G_{\text{Si}^{+4}} - 2\Delta G_{\text{SiO}_2}) - \frac{2,3RT}{4} (\lg [\text{SiO}_4^{-4}] + \lg [\text{Si}^{+4}]). \quad (16)$$

Значение $M_{\text{SiO}_2}^{\text{H}^+}$ (уравнение (16)) представляет показатель кислотности кремнезема, выраженный через изменение эффективного химического потенциала водорода равновесного раствора. Аналогично показанному выше, через изменение эффективного химического потенциала могут быть рассчитаны кислотно-основные характеристики для всех других окислов и вообще для любых простых соединений. Формуле (16) нетрудно придать обобщенный вид:

$$M^{\text{H}^+} = -\frac{\Delta G_r}{z} - \frac{2,3RT}{z} (\lg [\text{анион}] + \lg [\text{катион}]) \quad (17)$$

где ΔG_r — суммарная свободная энергия растворения и диссоциации; z — валентность анионов и катионов (при их разной валентности коэффициенты у соответствующих членов будут отличаться), в квадратных скобках — активности ионов.

Для сложных солей, каковыми являются большинство минералов, показатели кислотности могут быть рассчитаны как приведенная сумма показателей кислотности окислов и простых соединений, входящих в состав минерала. Например, взаимодействие с водой форстерита представляет его конгруэнтное растворение



и затем диссоциацию соответственно $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поэтому для определения показателя кислотности форстерита сначала (по уравнению (14)) подсчитываются $M_{\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+}$ и $M_{\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+}$, затем вычисляется $M_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+} = \frac{1}{3} (2M_{\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+} + M_{\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}^+})$ и, наконец, с учетом

растворимости определяется $M_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{H}^+}$. Для более сложных по составу минералов число "слагаемых" показателей кислотности будет, естественно, больше. Для минеральных парагенезисов M^{H^+} — среднее значение из величин эффективных химических потенциалов иона водорода минералов.

Предлагаемый расчет сложных минералов и минеральных парагенезисов с "расчленением" на окислы и простые соединения имеет определенный

физико-химический смысл. Он отражает предполагаемый уровень дезинтеграции вещества в гидротермальных растворах. Известно, что сложные кремнекислородные и алюмокремнекислородные кислоты, солями которых являются обычные породообразующие минералы, в гидротермальной среде не существуют: они распадаются на простые составляющие.

Показатели кислотности, выраженные через изменение эффективного химического потенциала водорода, характеризуют все стадии взаимодействия минералов с растворами. Соответственно расчет может быть выполнен с учетом или игнорированием любых ступеней взаимодействия и форм существования компонентов с необходимым и достаточным приближением.

Обратим внимание на то, что эффективный химический потенциал иона водорода является интенсивным параметром. Он не обладает (в отличие от условного потенциала ионизации) свойством аддитивности, характеризует каждый минерал и парагенезис независимо от их количественных соотношений и, следовательно, не может определяться по валовому химическому составу. Показатели кислотности, выраженные через эффективные химические потенциалы иона водорода, изменяются в зависимости от температуры и давления, поскольку ΔG , растворимость и активности компонентов зависят от T и P .

Рассматриваемые показатели характеризуют кислотность минералов через обобщенные параметры кислотности среды минералообразования — водных растворов. Поэтому эффективный химический потенциал иона водорода в равной степени является характеристикой кислотности водных растворов, равновесных с данным минералом или минеральным парагенезисом.

Получим теперь выражение эффективного химического потенциала иона кислорода, как показателя основности минералов и соединений в магматических условиях, также для конкретности на примере кремнезема. Основность кремнезема в расплаве определяется его возможной диссоциацией или ассоциацией с кислородом расплава по основному и кислотному типу*.

При диссоциации по основному типу



Константа равновесия равна

$$\frac{[\text{Si}^{+4}] [\text{O}^{-2}]^2}{[\text{SiO}_2]} = K_b, \quad (19)$$

* Конгруэнтное плавление без диссоциации, естественно, не вызывает изменения основности, поэтому "стадия" плавления не влияет на показатели основности. Существенное изменение основности расплава происходит при инконгруэнтном плавлении минералов с диссоциацией выплавленных компонентов. Однако для единообразного сопоставления минералов следует ограничиться условиями конгруэнтного плавления (так же как и конгруэнтного растворения в водной среде). Анализ изменения основности при инконгруэнтных реакциях — специальная задача, возникающая при рассмотрении конкретных примеров, в которых такого рода взаимодействие несомненно устанавливается.

где, как обычно, в квадратных скобках — активности компонентов. Логарифмируя и решая относительно $[O^{-2}]$, получим

$$\lg [O^{-2}] = \frac{1}{2} \lg K_b + \frac{1}{2} \lg [SiO_2] - \frac{1}{2} \lg [Si^{+4}]. \quad (20)$$

Подставляя значение $\lg K_b = -\frac{\Delta G^r}{2,3RT}$ и преобразуя, получим выражение в виде $\mu_{SiO_2}^{O^{-2}}$:

$$\begin{aligned} \mu_{SiO_2}^{O^{-2}} = 2,3RT \lg [O^{-2}] = & -\frac{1}{2} (\Delta G_{Si^{+4}} + 2\Delta G_{O^{-2}} - \Delta G_{SiO_2}) - \\ & - \frac{2,3RT}{2} (\lg [Si^{+4}] - \lg [SiO_2]). \end{aligned} \quad (21)$$

При ионизации по кислотному типу



$$\frac{[SiO_4^{-4}]}{[SiO_2][O^{-2}]^2} = K_a \quad (23)$$

откуда, логарифмируя и преобразуя,

$$-\lg [O^{-2}] = \frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg [SiO_4^{-4}] + \frac{1}{2} \lg [SiO_2] \quad (24)$$

Подставляя значение константы равновесия и выражая относительно $\mu_{SiO_2}^{(O^{-2})}$, будем иметь

$$\begin{aligned} -\mu_{SiO_2}^{(O^{-2})} = & -2,3RT \lg [O^{-2}] = -\frac{1}{2} (\Delta G_{SiO_4^{-4}} - 2\Delta G_{O^{-2}} - \\ & - \Delta G_{SiO_2}) - \frac{2,3RT}{2} (\lg [SiO_4^{-4}] - \lg [SiO_2]). \end{aligned} \quad (25)$$

Общий показатель основности кремнезема в расплаве получим, сопоставляя (суммируя) показатели ионизации по основному ($\mu_{SiO_2}^{O^{-2}}$) и кислотному ($-\mu_{SiO_2}^{(O^{-2})}$) типам:

$$\begin{aligned} M_{SiO_2}^{O^{-2}} = \mu_{SiO_2}^{O^{-2}} + (-\mu_{SiO_2}^{(O^{-2})}) = & -\frac{1}{2} (\Delta G_{Si^{+4}} + 2\Delta G_{O^{-2}} - \\ & - \Delta G_{SiO_2}) - \frac{2,3RT}{2} (\lg [Si^{+4}] - \lg [SiO_2]) - \frac{1}{2} (\Delta G_{SiO_4^{-4}} - \\ & - 2\Delta G_{O^{-2}} - \Delta G_{SiO_2}) - \frac{2,3RT}{2} (\lg [SiO_4^{-4}] - \lg [SiO_2]). \end{aligned} \quad (26)$$

Откуда, приводя подобные члены, окончательно имеем

$$M_{SiO_2}^{O^{-2}} = \Delta \mu_{SiO_2}^{O^{-2}} = -\frac{1}{2} (\Delta G_{Si^{+4}} + \Delta G_{SiO_4^{-4}} - 2\Delta G_{SiO_2}) -$$

$$-\frac{2,3RT}{2}(\lg [\text{Si}^{+4}] + \lg [\text{SiO}_4^{-4}] - 2 \lg [\text{SiO}_2]). \quad (27)$$

Значение $M_{\text{SiO}_2}^{\text{O}^{-2}}$ представляет показатель основности кремнезема, выраженный через эффективный химический потенциал иона кислорода равновесного расплава. Аналогичным образом могут быть рассчитаны показатели и для всех других окислов. Формуле (27) также можно придать обобщенный вид:

$$M_{\text{окисел}}^{\text{O}^{-2}} = -\frac{\Delta G_d}{z/2} - \frac{2,3RT}{z/2} (\lg [\text{катион}] + \lg [\text{анион}] - 2 \lg [\text{окисел}]), \quad (28)$$

где ΔG_d — суммарная свободная энергия диссоциации; z — валентность катиона и аниона (если их валентности не совпадают, коэффициенты у соответствующих членов, естественно, будут разные); в квадратных скобках — активности компонентов. Формула (28) приложима для характеристики основности компонента при плавлении и диссоциации его в любом расплаве; в расплаве чистого компонента член $\lg [\text{окисел}]$ равен нулю, поскольку активность компонента равна единице.

Схема расчета показателей основности минералов, представляющих сложные соединения, определяется типом их диссоциации в расплаве. Можно полагать, причем достаточно обоснованно (Жариков, 1969), что при температурах субликвидуса силикатные расплавы имеют ионное "квазикристаллическое" строение, характеризующееся структурой ближнего порядка, подобной таковой в твердом состоянии для кремнекислородных, алюмокремнекислородных и других группировок кислотных компонентов. Щелочные, щелочноземельные и другие основные элементы существуют преимущественно в виде свободных ионов, образующих спорадически группировки структуры дальнего порядка. При повышении температуры "ближняя" структура распадается с образованием простых и комплексных ионов, т.е. расплав сложен ионизированными в различной степени окислами.

Учитывая изложенное, также имея в виду, что термодинамические данные по сложным кремнекислородным и алюмокремнекислородным анионам полностью отсутствуют, наконец, для общности подхода (в том числе и в сопоставлении с водными растворами) целесообразно принять окисную форму дезинтеграции вещества при расчете показателей основности сложных по составу минералов. В таком случае показатель основности минерала может быть рассчитан как приведенная сумма эффективных химических потенциалов иона кислорода окислов, слагающих данный минерал. Точно так же, как приведенная сумма, вычисляется показатель основности минеральных парагенезисов и горных пород (в отличие от показателя кислотности водных растворов показатель основности расплава зависит от количественных соотношений окислов в минерале, минеральном парагенезисе и горной породе).

Показатели основности, выраженные через изменение эффективного химического потенциала иона кислорода, характеризуют все стороны диссоциации компонентов в расплавах — вид и степень диссоциации, взаимо-

Таблица 4

Сопоставление кислотно-основных характеристик некоторых петрогенных и рудных компонентов

Поряд- ковый №	Компонент	Реакция диссоциации	Эффективный химический потенциал μ_{H^+} , ккал/моль		Условный потенциал ионизации μ , ккал/моль
			по типу диссоциации		
			основному	кислотному	
1	Cs ₂ O	$0,5Cs_2O + H^+ = Cs^+ + 0,5H_2O$	-62,7	-	74,5
2	Rb ₂ O	$0,5Rb_2O + H^+ = Rb^+ + 0,5H_2O$	-61,1	-	78,9
3	K ₂ O	$0,5K_2O + H^+ = K^+ + 0,5H_2O$	-57,7	-	81,4
4	Na ₂ O	$0,5Na_2O + H^+ = Na^+ + 0,5H_2O$	-45,9	-	93,7
5	Li ₂ O	$0,5Li_2O + H^+ = Li^+ + 0,5H_2O$	-31,6	-	97,6
6	BaO	$BaO + H^+ = Ba(OH)^+$	-49,5	-	109,7
7	CaO	$CaO + H^+ = Ca(OH)^+$	-27,0	-	125,7
8	Ag ₂ O	$0,5Ag_2O + H^+ = Ag^+ + 0,5H_2O$	-8,6	-	131,1
		$0,5Ag_2O + 1,5H_2O = H^+ + H_2AgO_2^-$		-24,2	
9	Cu ₂ O	$0,5Cu_2O + H^+ = Cu^+ + 0,5H_2O$	1,3	-	133,5
10	CuO	$CuO + H^+ = Cu(OH)^+$	-0,5		183,5
		$CuO + 2H_2O = H^+ + H_3CuO_3^-$		-26,3	
11	MgO	$MgO + H^+ = Mg(OH)^+$	-13,9	-	152,8
12	PbO	$PbO + H^+ = Pb(OH)^+$	-9,2	-	151,4
		$PbO + 2H_2O = H^+ + H_3PbO_3^-$		-20,7	
13	MnO	$MnO + H^+ = Mn(OH)^+$	-10,5		155,0
		$MnO + 2H_2O = H^+ + H_3MnO_3^-$		-21,7	
14	FeO	$FeO + H^+ = Fe(OH)^+$	-10,9	-	160,8
		$FeO + 2H_2O = H^+ + H_3FeO_3^-$		-23,5	
15	Fe ₂ O ₃	$0,5Fe_2O_3 + H^+ + 0,5H_2O = Fe(OH)_2^+$	-8,7	-	197,9
		$0,5Fe_2O_3 + 2,5H_2O = H^+ + H_4FeO_4^-$		-28,7	
16	CoO	$CoO + 2H_2O = H^+ + H_3CoO_3^-$	-	-30,0	155,7
17	NiO	$NiO + H^+ = Ni(OH)^+$	-2,0		170,5
		$NiO + 2H_2O = H^+ + H_3NiO_3^-$		22,7	
18	HgO	$HgO + H^+ = Hg(OH)^+$	1,5	-	190,3
		$HgO + 2H_2O = H^+ + H_3HgO_3^-$		-6,1	
19	ZnO	$ZnO + H^+ = Zn(OH)^+$	-3,0	-	179,7
		$ZnO + 2H_2O = H^+ + H_3ZnO_3^-$		-21,6	
20	BeO	$BeO + 2H_2O = H^+ + H_3BeO_3^-$	-	-23,1	180,7
21	Bi ₂ O ₃	$0,5Bi_2O_3 + 2,5H_2O = H^+ + H_4BiO_4^-$	-	-26,3	193,7
22	Sb ₂ O ₃	$0,5Sb_2O_3 + H^+ + 0,5H_2O = Sb(OH)_2^+$	4,3	-	181,3
		$0,5Sb_2O_3 + 2,5H_2O = H^+ + H_4SbO_4^-$		-21,9	
23	Al ₂ O ₃	$0,5Al_2O_3 + H^+ + 0,5H_2O = Al(OH)_2^+$	0,6	-	189,9
		$0,5Al_2O_3 + 1,5H_2O = H^+ + H_2AlO_3^-$		-16,7	
24	Cr ₂ O ₃	$0,5Cr_2O_3 + H^+ + 0,5H_2O = Cr(OH)_2^+$	5,9	-	196,7
25	B ₂ O ₃	$0,5B_2O_3 + 2,5H_2O = H^+ + H_4BO_4^-$	-	-8,7	245,2
26	SnO	$SnO + H^+ = Sn(OH)^+$	-1,1	-	148,7
		$SnO + 2H_2O = H^+ + H_3SnO_3^-$		-20,3	
27	SiO ₂	$SiO_2 + 2H_2O = H^+ + H_3SiO_4^-$	-	-18,4	226,7
28	CO ₂	$CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	-	-10,7	312,4
29	Ta ₂ O ₅	$0,5Ta_2O_5 + 0,5H_2O = H^+ + TaO_3^-$	-	-0,5	195,4
30	Nb ₂ O ₅	$0,5Nb_2O_5 + 0,5H_2O = H^+ + NbO_3^-$	-	-13,7	210,0
31	As ₂ O ₅	$0,5As_2O_5 + 1,5H_2O = H^+ + H_2AsO_4^-$	-	2,6	253,6
32	P ₂ O ₅	$0,5P_2O_5 + 1,5H_2O = H^+ + H_2PO_4^-$	-	23,9	263,4
33	WO ₃	$WO_3 + H_2O = H^+ + HWO_4^-$	-	-11,7	219,5
34	MoO ₃	$MoO_3 + H_2O = H^+ + HMoO_4^-$	-	-6,7	242,6
35	SO ₃	$SO_3 + H_2O = H^+ + HSO_4^-$	-	35,1	297,8
36	H ₂ S	$H_2S = H^+ + HS^-$	-	-9,5	235,7
37	H ₂ SO ₄	$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$	-	3,1	266,1
38	HF	$HF = H^+ + F^-$	-	1,6	399,6
39	HCl	$HCl = H^+ + Cl^-$	-	8,6	408,6

действие компонентов и т.д. Соответственно расчет их может быть выполнен с необходимым или достаточным приближением. Эффективные химические потенциалы иона кислорода определяют основность минералов и минеральных парагенезисов через обобщенные показатели основности среды минералообразования и, следовательно, в равной степени характеризуют основность расплавов, образованных при конгруэнтном плавлении данных минералов, минеральных парагенезисов и горных пород.

Предложенные кислотно-основные характеристики — условный потенциал ионизации минералов, эффективный химический потенциал иона водорода и эффективный химический потенциал иона кислорода — создают необходимые предпосылки для достаточно точной количественной оценки кислотности—основности минералов и минеральных ассоциаций и для определенных суждений о режиме кислотности процессов минералообразования. Осуществление этих предпосылок в отношении характеристики кислотности—основности минералов и минеральных ассоциаций не вызывает затруднений: условные потенциалы ионизации достаточно однозначно определяют относительную кислотность минералов, минеральных ассоциаций и горных пород.

Значительно сложнее выразить количественно кислотность—основность сред минералообразования. Главным препятствием остается отсутствие необходимых экспериментальных и термодинамических данных по растворимости минералов, по ΔG ионов, особенно многозарядных и в необычных метастабильных состояниях, тем более для высоких температур и давлений, полное отсутствие данных по ΔG ионов в расплавах и т.д. Поэтому поневоле пока приходится прибегать к значительным упрощениям и приближениям, что влечет возможности существенных ошибок. Для вычисления показателя кислотности водных растворов в качестве первого грубого приближения можно принять следующее: а) пренебречь членами, выражающими зависимость показателя от растворимости и активности ионов в растворе, б) рассчитать показателя по первой ступени диссоциации, что впрочем, вполне оправдано, поскольку первая константа наиболее значительна для изменения кислотности раствора, в) наконец, ограничиться расчетом оснований по основному типу диссоциации, кислот — по кислотному.

В качестве примера в табл. 4 приведены значения эффективных химических потенциалов иона водорода как показателя кислотности для ряда петрогенных и рудных компонентов. Расчет производился по упрощенным формулам $\mu_{\text{кисл.окисел}}^{\text{H}^+} = -(\Delta G_{\text{анион}} \pm \Delta G_{\text{H}_2\text{O}^-} - \Delta G_{\text{тверд.окисел}})$ и $\mu_{\text{осн.окисел}}^{\text{H}^+} = (\Delta G_{\text{катион}} \pm \Delta G_{\text{H}_2\text{O}^-} - \Delta G_{\text{тверд.окисел}})$ по известным справочным данным [9]. Для сравнения в таблице показаны значения условных потенциалов ионизации тех же компонентов. Сопоставляя кислотно-основные характеристики, вычисленные различными способами, можно видеть, что при совпадении общей тенденции относительной кислотности эффективные химические потенциалы иона водорода значительно разнятся по своим значениям, обнаруживают в ряде случаев несоответствие между показателями по кислотному и основному типам диссоциации и в общем ряду кислотности. Отмеченные расхождения связаны в основном с недостаточной точностью данных по свободным энергиям компонентов, особенно ионов, ограниченной представительностью реакций диссоциации. И хотя в настоящее время условные потенциалы ионизации более удовлетвори-

тельно характеризуют относительную кислотность—основность различных веществ, несомненно, что дальнейшее развитие термодинамики минералов и ионов позволит в ближайшем будущем справиться с количественной характеристикой кислотности—основности сред минералообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Жариков В.А.* Условия образования скарновых руд. — В кн.: Генетические проблемы руд. М.: Гостеолтехиздат, 1960, с. 38—49.
2. *Жариков В.А.* Кислотно-основные характеристики минералов. — Геология руд. месторождений, 1967, № 5, с. 75—89.
3. *Жариков В.А.* Режим компонентов в расплавах и магматическое замещение. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М.: Наука, 1969, т. 1, с. 62—69.
4. *Коржинский Д.С.* Режим кислотности гидротермальных растворов. — Изв. АН СССР. Сер. Геол., 1957, № 12, с. 35—43.
5. *Коржинский Д.С.* Проблема оценки основности минералов и пород. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 6, с. 5—13.
6. Курс физической химии. М.: Химия, 1966. 256 с.
7. *Маракушев А.А.* Кислотно-основные свойства минералов и петрохимические расчеты. — Вестн. МГУ, 1973, № 5, с. 3—25.
8. *Маракушев А.А.* Основность минералов горных пород и минеральных равновесий. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 8, с. 12—19.
9. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский М.Л.* Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 237 с.
10. *Перчук Л.Л., Федькин В.В.* К проблеме кислотности—основности и химической связи в минералах. — В кн.: Проблемы минералогии и петрологии. М.: Наука, 1972, с. 59—79.
11. *Полинг Л.* Природа химической связи. М.: Госхимиздат, 1947. 260 с.
12. *Перцев Н.Н.* Петрохимические расчеты основности минералов и горных пород. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 6, с. 29—35.
13. *Соболев В.С.* Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949. 329 с.
14. Термические константы веществ. М.: ВИНТИ, 1965—1973. 170 с.
15. *Шатенштейн А.И.* Теория кислот и оснований. М., Госхимиздат, 1949. 201 с.
16. *Ramberg H.* Chemical bounds and distributions of cations in silicates. — Jour. Geol., 1952, vol. 60, N 4, p. 56—65.

УДК 549.623.7.001.5

А.Д. Ракчеев

ВЛИЯНИЕ ХИМИЗМА ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД НА СОСТАВ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ

В геологической литературе встречается много примеров влияния химизма вмещающих пород на развитие эндогенной минерализации. В ряде случаев геологи отмечали избирательное замещение отдельных прослоев, пластов, обломков или цемента рудным веществом, в других — явления отложения рудных минералов только в местах пересечения жил, пластов, прослоев или даже горизонтов определенного состава. Вопрос о влиянии химизма вмещающих пород на локализацию и характер оруденения затрагивался в работах А.В. Пэка [14], Д.С. Коржинского [8], А.Г. Бетехтина [1], В.Д. Никитина [11], Д.В. Рундквиста [19], И. Лосерта [9], М. Паливцевой [12], Ч.Ф. Парка и Р.А. Мак-Дормида [13], В.И. Смирнова [21] и др.

Влияние химизма пород на характер рудной минерализации выражается в одних случаях в появлении соответствующих минералов и минеральных парагенезисов, а в других — в смене состава и свойств одних и тех же минеральных фаз. Наиболее четко зависимость состава и свойств рудных минералов от химизма вмещающих пород наблюдается в прожилково-вкрапленных рудах.

Несмотря на множество примеров влияния состава пород на рудоотложение, геологи во многих случаях еще не могут объяснить причины избыточного замещения тех или иных пород рудным веществом, так же как и закономерного изменения состава рудных минералов в зависимости от химизма вмещающей среды. Многие исследователи считают, что такие явления обусловлены инертностью какого-либо из химических компонентов при минералообразовании и большим или меньшим содержанием его во вмещающих породах. Этот фактор иногда играет определяющую роль, однако во многих случаях он не является решающим, что можно проиллюстрировать на примере прожилково-вкрапленных пирротинов из разных пород Урала. В табл. 1 даны состав, оптические и термоэлектрические свойства изученных пирротинов. Эллипсометрическим путем по методике, указанной в работе [18], были измерены показатели преломления и светопоглощения оптически однородных вкрапленных пирротинов. Здесь же приводятся данные по термо-ЭДС и значения приведенного электрохимического потенциала η^* , физический смысл которого указан в работах [16, 17, 27]. Последняя константа определялась как величина, равная половине ширины запрещенной зоны кристалла, которая в свою очередь находилась по стектральному ходу фотопроводимости этого минерала. Известно, что в пирротинах выше 300°C наступает собственная проводимость и знак термо-ЭДС меняется с плюса на минус. В этом случае уровень Ферми в пирротине занимает положение, равное половине ширины запрещенной зоны кристалла ΔE_g , и, следовательно, приведенный электрохимический потенциал пирротина в этом случае также равен $\frac{1}{2} \Delta E_g$ [7].

Для 400°C были вычислены значения η^* [27], которые оказались неодинаковыми для пирротинов из разных пород. Состав их определялся по методике, описанной в работе И.А. Брызгалова и А.Д. Ракчеева [3].

Рассмотрение полученных данных показывает, что наименее железистыми являются пирротины из габброидов, которые по сравнению с другими породами, приведенными в табл. 1, содержат наибольшее количество железа. Наоборот, более железистые разности обнаруживаются в породах с меньшим содержанием железа или вообще без него (доломиты). В соответствии с составом закономерно изменяются и физические константы изученных пирротинов и, в частности, величины η^* , могущие служить показателями кислотности—основности минерала [17]. Если судить по значениям η^* , то пирротины из серпентинитов и доломитов относятся к более основным разностям, так же как и породы, в которых они обнаруживаются. Следует заметить, что в породах наибольшей основности (дуниты, перидотиты, пироксениты, фельдшпатоидные разности и др.) встречаются обычно узкозонные ($\Delta E_g < 0,4$ эв) полупроводниковые сульфиды, обладающие чаще всего дефицитом катионной части (пирротин, борнит, никелин, миллерит и др.), тогда как широкозонные (пирит, мо-

Таблица 1

Состав и свойства пирротинов из разных пород Урала

Порода	$\lambda = 1010 \text{ нм}$				Термо-ЭДС, мкВ/град	η^*	Fe, ат. %
	n c	n \perp c	κ c	κ \perp c			
Серпентиниты массива г. Карабаш	3,38	2,93	0,79	0,92	+16	-0,6	47,9
Серпентиниты массива Сугурских гор	3,30	2,88	0,83	0,95	+14	-0,9	47,5
Миаскиты массива Ильменских гор	3,16	2,81	0,87	0,97	+11	-1,3	47,2
Миаскиты Потаниных гор	3,13	2,80	0,89	0,99	+10	-1,5	47,1
Габбро-амфиболиты массива г. Маук	3,05	2,75	0,92	1,01	+8	-3,1	46,8
Габбро массива Таловских гор	3,01	2,74	0,93	1,01	+7	-3,4	46,7
Габбро массива Елизаветинского увала	3,09	2,79	0,90	1,00	+9	-2,5	46,9
Габбро-диориты из р-на месторождения Тьелга	3,07	2,77	0,92	1,01	+8	-3,2	46,8
Доломиты из ишкильдитдоломитовой жилы (г. Крестовая)	3,22	2,83	0,84	0,99	+12	-1,1	47,3
Графито-сланцевые сланцы	3,18	2,81	0,85	0,97	+10	-1,4	47,2

либденит, сфалерит и др.) обнаруживаются здесь значительно реже и если находятся, то обладают, как правило, электронной проводимостью.

Закономерное изменение состава и свойств вкрапленных сульфидов при переходе от кислых кварцсодержащих пород к породам с высокой основностью свидетельствует о том, что кислотно-основные свойства вмещающих пород могут обуславливать эти же свойства и у рудных минералов. Возникает вопрос: каким же параметром определять эти свойства и что вообще понимать под твердой кислотой и твердым основанием?

Известно, что в 1923 г. почти одновременно появились две, взаимно дополняющие друг друга теории кислот и оснований: теория Бренстеда-Лоури и теория Льюиса. Согласно Бренстеду и Лоури, кислота — это вещество, являющееся донором, а основание — акцептором протонов. Дж. Н. Льюис дал более широкое понятие кислоты и основания. Кислота, по Льюису, — электрофильное вещество, акцептор электронов, а основание — нуклеофильное, донор этих заряженных частиц.

Советский химик академик М.И. Усанович [24—26] создал еще более универсальную теорию кислот и оснований. Согласно Усановичу, кислоты — это вещества, способные легко отдавать катионы и присоединять анионы или электроны, а основания — вещества, легко отдающие анионы и электроны и присоединяющие катионы. Окислительно-восстановительные про-

цессы или реакции с переносом электронов в обобщенной теории М.И. Усановича рассматриваются как частный случай кислотно-основных взаимодействий.

В гетерогенном кислотно-основном катализе давно пользуются понятиями "твердая кислота" и "твердое основание" и при этом в качестве таковых нередко используют природные минералы [22]. Многие из них, обладая определенными объемными свойствами, по-разному проявляют

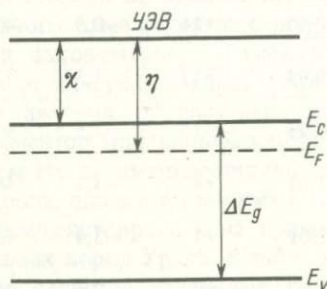


Рис. 1. Энергетическая диаграмма полупроводникового кристалла.

УЭВ — уровень электрона в вакууме; E_C — дно зоны проводимости; E_V — верхний край валентной зоны; E_F — уровень Ферми; ΔE_g — ширина запрещенной зоны кристалла; κ — электронное сродство (внешняя работа выхода электрона); η — электрохимический потенциал (термодинамическая работа выхода электрона)

свою поверхностную адсорбционную способность, что широко используется в химической промышленности. Адсорбируя на своей поверхности те или иные молекулы, комплексы или простые ионы, минералы могут изменять свои кислотно-основные свойства на противоположные, создавая на поверхности минерала льюисовские или бренстедовские центры [22].

По Дж. Н. Льюису, М.И. Усановичу, К. Танабе, а также В.А. Жарикову [2], который предложил использовать условный потенциал ионизации минерала, критерием кислотно-основных свойств кристаллических веществ может служить мера способности отдавать или присоединять электроны.

Химическая активность твердых тел и, в частности, их кислотно-основные свойства определяются внешними валентными электронами, а также квазисвободными положительно или отрицательно заряженными дырками и электронами, число которых в значительной мере зависит от количества вакансий и примесей в кристалле.

Энергия, которую необходимо затратить для перевода валентного электрона в квазисвободное состояние (в зону проводимости кристалла), может служить мерой кислотно-основных свойств твердого вещества. Величина этой энергии будет равна ширине запрещенной зоны кристалла ΔE_g (рис. 1), которая для большинства рудных минералов известна [17] и которую можно получить экспериментально или рассчитать [4 и др.]. Однако использовать ее для указанных целей можно лишь для минералов с близкими значениями электронного сродства κ , которое представляет энергию удаления электрона из зоны проводимости кристалла в вакуум. Для силикатов величина κ обычно невелика (порядка 1 эв), тогда как у сульфидов она составляет около 4 эв.

Сумма $\Delta E_g + \kappa$ будет отражать кислотно-основные свойства любого минерала, однако без заметного учета его дефектности, примесей и вакансий. Наилучшей константой, отражающей кислотно-основные свойства минералов с учетом их реального строения (дефектности), является элект-

рохимический потенциал η , который, будучи величиной интенсивной, может выравниваться во всех минеральных фазах в равновесной системе и характеризовать кислотно-основные свойства среды минералообразования для условий равновесной кристаллизации. Электрохимический потенциал представляет полную термодинамическую работу выхода электрона из кристалла. Численно он равен сумме энергии удаления электрона с уровня Ферми в зону проводимости кристалла ω (внутренняя работа выхода) и электронного сродства κ (внешняя работа выхода), т.е. $\omega + \chi$. Величина χ зависит в основном от типа кристаллической решетки, тогда как ω может меняться в зависимости от температуры, количества и характера элементов-примесей, катионных и анионных вакансий, т.е. тех факторов, которые определяют положение уровня Ферми в кристалле.

Если сравнивать близкие по типу минералы, то для характеристики их кислотно-основных свойств можно ограничиться одной лишь величиной ω . Если же сопоставлять минералы, значительно отличающиеся по характеру кристаллических решеток, как, например, сульфиды и силикаты, то в этом случае необходимо определять сумму $\omega + \chi$. Величину ω можно получить экспериментально [16], а χ для простых бинарных веществ рассчитать по формуле

$$\chi = \frac{a_m \cdot e^2}{R} - \alpha(R) - \frac{1}{2} e\varphi + E_{cp} - \Delta E_g,$$

где в правой части равенства сумма всех членов, кроме последнего, представляет работу, необходимую для удаления электрона из валентной зоны в некоторую бесконечно удаленную точку вне кристалла, а ΔE_g соответствует энергии, необходимой для перевода электрона из валентной зоны в зону проводимости кристалла. Первый член выражает энергию кулоновского взаимодействия между катионом и анионом. Здесь a_m — константа Маделунга, e — заряд электрона, R — кратчайшее расстояние между ядрами ионов противоположного знака. Второй член в правой части равенства $\alpha(R)$ соответствует энергии электростатического отталкивания электронных облаков. Величина этой энергии составляет около 10% от энергии кулоновского взаимодействия. Третий член отвечает энергии, связанной с явлениями поляризации ионов. Электростатический потенциал φ может быть рассчитан по формуле

$$\varphi = \frac{e}{r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right),$$

где r — величина, зависящая от расстояния между ионами, а ϵ — диэлектрическая постоянная вещества [2]. Для кристаллов с $\Delta E_g < 1,7$ эВ величина $\frac{1}{2} e\varphi \approx 4,6$ эВ, а если $\Delta E_g > 1,7$ эВ, то $\frac{1}{2} e\varphi \approx 3,7$ эВ; E_{cp} соответствует сродству аниона к электрону.

Для определения по приведенной формуле величины χ у более сложных минералов, состоящих из многих катионов, следует провести сначала оценку электронного сродства в каждой конкретной единичной связи катион-анион, а затем, сложив полученные величины, вывести среднее значение χ . Такой прием вполне оправдан: хотя межатомные расстояния

Таблица 2

Электронное сродство некоторых полупроводниковых соединений*

Соединение	ΔE_g , эВ	$\chi_{\text{эксп}}$, эВ	$\chi_{\text{расч.}}$, эВ	$E_{\text{ср}}$, эВ	к.ч.	a_M
GaAs	1,43	4,07	4,0	1,08	4	1,638
GaP	2,25	4,3	3,9	0,80	4	1,638
GaSb	0,68	4,95	4,8	2,0	4	1,638
AlSb	1,6	3,65	3,8	2,0	4	1,638
InAs	0,36	4,9	4,2	1,08	4	1,638
InSb	0,17	4,6	4,8	2,0	4	1,638
ZnS	3,58	3,9	3,9	2,07	4	1,638
ZnSe	2,67	4,09	4,4	2,02	4	1,368
ZnTe	2,26	3,5	4,1	2,0	4	1,638
CdTe	1,44	4,28	3,8	2,0	4	1,638
PbTe	0,29	4,7	4,6	2,0	6	1,748
PbS	0,4	4,2	4,4	2,07	6	1,748
CdS	2,48	4,5	4,2	2,07	4	1,638
CdSe	1,7	4,95	4,8	2,02	4	1,638

* Значения ΔE_g и $\chi_{\text{эксп}}$ заимствованы из работы А. Милнс и Д. Фойхт. "Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник" (М.: Мир, 1975), а значения $E_{\text{ср}}$ из книги "Энергия разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону" (М.: Наука, 1974).

в каждой конкретной химической связи и могут различаться в зависимости от особенностей структуры и координационного положения ионов в кристаллической решетке, однако, различия эти не столь уж велики, чтобы вызвать ощутимую ошибку в расчетных данных только по этой причине. Расчеты показывают, что расхождения в этом случае не превышают 0,1–0,3 эВ. Если при этом учесть, что изменение величины R , стоящей в знаменателе первого члена приведенной формулы, неизбежно вызовет изменение в ту же сторону и величины a_M в числителе, то ошибка в расчетах по указанной причине будет еще меньше и ею можно пренебречь. В табл. 2 приводятся значения χ для ряда соединений, полученные экспериментальным путем и рассчитанные по приведенной формуле. Наблюдается относительно хорошая сходимость экспериментальных и расчетных значений χ .

Указанный способ нахождения η минералов по сумме $\omega + \chi$ малопригоден для силикатов и других широкозонных минералов-диэлектриков: определение величины ω у них затруднено. В этом случае можно рекомендовать более простой и универсальный способ расчета значений $\eta_{\text{мин}}$ по величинам электрохимических потенциалов атомов, слагающих минералы.

Известно, что полная энергия валентных электронов в твердых телах, складывающаяся из энергии изолированных атомов, слагающих твердое тело, и из энергии химической связи, определяется в основном электронно-энергетическим строением изолированных атомов и слабо зависит от характера взаимодействия между ними. Так, суммарная энергия валентных электронов в изолированном атоме кремния 103 эВ, а энергия химической связи в кристалле кремния в расчете на один атом не превышает 5 эВ. На этой основе существует и количественная связь между энергией

электронных уровней в твердых телах с электронно-энергетическими свойствами слагающих их атомов. Эта связь выражается через электрохимические потенциалы последних.

Если представлять себе кристалл как равновесную термодинамическую систему, то, очевидно, при его образовании электрохимические потенциалы каждого из слагающих кристалл атомов должны были выравниваться. Равенство потенциалов является необходимым условием для любого равновесного состояния. Электрохимический потенциал любого атома может быть рассчитан (см. табл. 3). Он представляет парциальный потенциал облака валентных электронов, т.е. равен $\eta_{ат} = \frac{\partial E}{\partial n}$, где E — полная энергия валентных электронов, а n — их количество.

В изолированных атомах величина E изменяется обычно дискретно, тогда как в твердых телах она имеет возможность изменяться плавно за счет перераспределения электронной плотности между взаимодействующими атомами. Такое перераспределение происходит до тех пор, пока электрохимические потенциалы их не станут равными и не наступит равновесное состояние, т.е. $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_{мин}$. При таком выравнивании электрохимических потенциалов взаимодействующих атомов последние приобретают равноименные эффективные заряды и между ними возникает разность электростатических потенциалов, обуславливающих химическую связь в кристалле.

За величину $\eta_{мин}$ следует принимать выравненное значение $\eta_{ат}$. С помощью сравнительно простых уравнений можно выполнить такое выравнивание. Для этого необходимо найти такие значения эффективных зарядов взаимодействующих в кристалле атомов, при которых их электрохимические потенциалы станут равными. Для простых бинарных соединений и минералов эти уравнения имеют вид $\eta_1 = \eta_2 = \eta_{мин}$ и $q_{1эф} + q_{2эф} = 0$, где $q_{1эф}$ и $q_{2эф}$ — значения эффективных зарядов взаимодействующих атомов в кристалле. Электрохимический потенциал минерала при отсутствии внешних полей будет $\eta_{мин} = \eta_0 \mp q \frac{q_{эф}}{r_{орб}}$, где η_0 — электрохимический потенциал изолированного атома, равный $\frac{\partial E}{\partial n}$; q — заряд электрона; $r_{орб}$ —

орбитальный радиус атома. Второй член в правой части равенства отвечает электростатическому потенциалу, возникающему в результате перераспределения электронной плотности при взаимодействии атомов в кристалле. Если η_0 соответствует более электроотрицательному атому, который в результате взаимодействия становится анионом в кристалле, между первым и вторым членами в правой части равенства должен стоять знак минус, если более электроположительному — то знак плюс.

Различия в координационном положении атомов, слагающих минерал, и вариации межатомных расстояний в однотипных видах химической связи катион—анион не могут вызвать значительных расхождений в определении величины $\eta_{мин}$. Эксперименты по определению эффективных зарядов атомов в структурных модификациях минералов с одинаковым химизмом, но с разным координационным положением ионов (кианит, силлима-

Таблица 3

Электрохимические потенциалы химических элементов*

Элемент	η_0 эВ	Элемент	η_0 эВ	Элемент	η_0 эВ
H	5,4	Fe	4,2	In	3,9
Li	2,4	Co	4,3	Sn	4,6
Be	4,1	Ni	4,4	Sb	4,5
B	4,0	Cu	4,6	Te	5,1
C	4,1	Zn	4,6	I	6,6
N	6,0	Ga	4,5	Cs	1,8
O	6,9	Ge	4,5	Ba	2,5
F	10,2	As	5,0	La	3,3
Na	2,3	Se	5,6	Hf	3,5
Mg	3,0	Br	7,5	Ta	4,0
Al	3,8	Rb	2,1	W	4,7
Si	4,6	Sr	2,3	Re	4,9
P	5,4	Y	3,1	Os	4,7
S	6,1	Zr	3,9	Ir	4,7
Cl	8,1	Nb	4,0	Pt	4,8
K	2,2	Mo	4,3	Au	4,5
Ca	2,7	Tc	4,2	Hg	4,5
Sc	3,3	Ru	4,6	Tl	3,8
Ti	4,5	Rh	4,7	Pb	4,2
V	3,9	Pd	4,8	Bi	4,2
Cr	4,0	Ag	4,7	Po	4,7
Mn	3,8	Cd	4,5		

* Значения η_0 заимствованы из работ: "Таблицы физических величин" (М.: Атомиздат, 1976); [28] и др.

нит, андалузит и др.) показывают, что различия в этих зарядах у одних и тех же ионов или отсутствуют [23], или сравнительно невелики и не превышают 0,02–0,03 [10]. Относительно малое влияние координационного числа на эффективный заряд объясняют обычно противоположным действием двух факторов: увеличение положительного сдвига уровня атома с возрастанием заряда при росте координационного числа компенсируется одновременным увеличением отрицательного маделунговского сдвига [23]. Только в таких контрастных высоко- и низкобарических структурных модификациях кремнезема, как стишовит и кварц, различия в эффективных зарядах одноименных атомов являются более заметными: у стишовита $q_{эфO} = -0,74$ и $q_{эфSi} = 1,48$, а у кварца $q_{эфO} = -0,54$ и $q_{эфSi} = 1,03$ [10]. Если при вычислении $\eta_{мин}$ сделать поправку на величину этих различий, то даже в этом случае электрохимический потенциал минерала изменится всего лишь на одну десятую для Si и несколько сотых долей электронвольт для кислорода. Геологам с такими контрастными модификациями в большинстве случаев иметь дело не приходится, но даже и в этом варианте величиной ошибки можно пренебречь.

Электростатические заряды у разных катионов, образующих химические связи, будут иметь свои значения. В термодинамически равновесном кристалле у аниона эти заряды должны быть равными в каждой

Таблица 4

Электрoхимические потенциалы окислов

Окисел	η		Окисел	η	
	эВ	ккал/моль		эВ	ккал/моль
H ₂ O	5,30	122,27	CoO	5,01	115,58
Li ₂ O	2,96	68,29	NiO	5,11	117,89
BeO	4,95	114,20	CuO	5,15	118,81
B ₂ O ₃	5,35	123,42	Cu ₂ O	4,92	113,50
CO ₂	5,76	132,88	ZnO	5,07	116,96
NO ₂	6,57	151,57	As ₂ O ₃	5,77	133,11
Na ₂ O	2,66	61,36	Rb ₂ O	2,53	58,37
MgO	4,01	92,51	SrO	3,20	73,82
Al ₂ O ₃	4,86	112,12	ZrO ₂	4,97	114,66
SiO ₂	5,63	129,88	Nb ₂ O ₅	5,21	120,19
P ₂ O ₅	5,98	137,96	MoO ₃	5,52	127,35
SO ₂	6,52	150,42	Mo ₃ O ₈	5,45	125,73
SO ₃	6,60	152,26	CdO	5,16	119,04
K ₂ O	2,55	58,83	SnO	5,21	120,19
CaO	3,59	82,82	SnO ₂	5,57	128,50
Sc ₂ O ₃	4,06	93,66	Sb ₂ O ₃	5,37	123,88
TiO ₂	5,38	124,12	Cs ₂ O	2,22	51,21
Cr ₂ O ₃	4,92	113,50	BaO	3,29	75,90
MnO	4,61	106,35	Ta ₂ O ₅	5,29	122,04
Mn ₂ O ₃	4,86	112,12	WO ₃	5,81	134,04
MnO ₂	5,08	117,19	PbO	4,93	113,73
FeO	4,93	113,73	HgO	4,96	114,43
Fe ₂ O ₃	5,15	118,81	Bi ₂ O ₃	5,13	118,35

катион-анионной паре. Уравнивая значения электростатических зарядов у аниона, можно определить величину $\eta_{\text{мин}}$ у минерала любой сложности. Для этого необходимо знать его химизм: величина электрoхимического потенциала минеральной фазы зависит в основном от ее состава и почти не зависит от особенностей ее структуры. В этом заключается еще одна особенность и определенное преимущество этого параметра. Чем больше минерал содержит электроположительных атомов, тем меньше его электрoхимический потенциал, и наоборот, последний возрастает с увеличением содержания электроотрицательных атомов в минерале.

Химическую формулу сложного минерала следует представить в виде простых окислов (анион-кислород) или сульфидов (анион-сера), по которым можно легко рассчитать η в каждом типе химической связи катион-анион (табл. 4), а затем, выровняв их, можно определить и $\eta_{\text{мин}}$. Величины электрoхимических потенциалов обычно меньше среднелогарифмических или среднегеометрических величин η_0 атомов, слагающих минерал. Это обусловлено тем, что значения η_0 обратно пропорциональны атомным радиусам и зависимость η_0 от величины заряда значительно сильнее у атомов с малым радиусом, чем с большим, так как у маленьких

атомов существеннее вклад электростатического потенциала $\frac{q_{эф}}{r_{эф}}$. Поэтому результирующая величина $\eta_{мин}$ всегда оказывается смещенной в сторону атома с относительно меньшим значением η_0 (табл. 5).

Так как величина $\eta_{мин}$ зависит в основном от химизма минерала, то последний при воздействии на него гидротермального раствора будет взаимодействовать с ним как единая химическая система с определенным набором химических элементов, стремящаяся придти в равновесие с этим раствором. С этих позиций можно и любую горную породу также представлять как единую химическую систему, способную взаимодействовать и приходиться в равновесие с растворами, циркулирующими по трещинам или межзерновому поровому пространству. Такое взаимодействие может существенно изменить кислотно-основные свойства как пород, так и растворов, особенно в том случае, когда $\eta_{пор}$ и $\eta_{раст}$ будут заметно различаться. Если эти потенциалы равны или близки по величине, то между породой и раствором не должны осуществляться реакционные взаимодействия: порода и раствор находятся в этом случае в равновесии или близки к этому состоянию.

Для определения $\eta_{пор}$ необходимо иметь химический анализ породы, выраженный в виде окислов. По молекулярным количествам каждого окисла указанным выше способом делается оценка каждой катион-анионной пары в расчете на один атом и полученные значения усредняются. Усредненные величины будут соответствовать $\eta_{пор}$. В табл. 6 приводятся рассчитанные способом, указанным выше, значения электрохимических потенциалов различных магматических, метаморфических и осадочных пород. Приведенные данные показывают, что у магматических пород наибольшие значения $\eta_{пор}$ имеют кислые кварцсодержащие породы, а наименьшие — ультраосновные нормального и щелочного ряда. Чем больше величина $\eta_{пор}$, тем большей кислотностью обладает порода, и наоборот, с уменьшением $\eta_{пор}$ возрастает ее основность.

Рудоносные растворы, просачиваясь по трещинам или сквозь межзерновые пространства горных пород, взаимодействуя с последними, могут постепенно менять свои свойства, выравнивая $\eta_{раст}$ и $\eta_{пор}$. Это естественно должно отразиться и на электрохимических потенциалах рудных минералов, если они будут образовываться в этой системе. Именно этим можно объяснить то, что величины η метасоматически измененных пород и η наблюдающихся в них рудных минералов в большинстве случаев весьма близки. Это хорошо видно по данным, приведенным в табл. 7, где показаны результаты расчета η исходных и метасоматически измененных пород, вмещающих некоторые колчеданные залежи Урала. Здесь же приводятся и значения η для прожилково-вкрапленных сульфидов из центральных зон метасоматических колонок. Во всех случаях η исходных пород отличается от η метасоматитов и η рудных минералов.

В подавляющем большинстве случаев η пород больше, чем η рудных минералов, поэтому вмещающие породы чаще повышают кислотность рудоносных растворов. Можно привести немало примеров, подтверждающих это. Так, на многих колчеданных месторождениях вокруг медно-пирротиновых залежей наблюдаются своеобразные пиритовые "рубашки" (обрамления). Такая картина фиксируется как в крупных рудных

Таблица 5

Электрoхимические потенциалы ($\eta_{\text{мин}}$) главнейших породообразующих и рудных минералов*

Минерал	$\eta_{\text{мин}}$		
	эВ	ккал/м	
1	2	3	
<i>Силикаты</i>			
Форстерит Mg_2SiO_4	4,55	104,97	
Фаялит Fe_2SiO_4	5,16	119,04	
Монтчеллит CaMgSiO_4	4,41	101,74	
Ларнит Ca_2SiO_4	4,27	98,51	
Мервинит $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	4,34	100,12	
Пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	4,82	111,20	
Альмандин $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	5,22	120,42	
Спессартин $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	5,08	117,19	
Гроссуляр $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	4,64	107,04	
Андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	4,69	108,20	
Уваровит $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	4,65	107,27	
Циркон ZrSiO_4	5,41	124,81	
Фенакит Be_2SiO_4	5,29	122,04	
Андалузит	5,24	120,89	
Кианит			
Силлиманит			
Сфен CaTiSiO_5	4,86	112,12	
Ставролит $2\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{OFe}(\text{OH})_2$	5,20	119,96	
Везувиан $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$	4,59	105,89	
Геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	4,41	101,74	
Волластонит CaSiO_3	4,61	106,35	
Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	5,35	123,42	
Дравит $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_6\text{O}_{27}]$	5,02	115,81	
Шерл $\text{NaFe}_3\text{Al}_6\text{B}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_6\text{O}_{27}]$	5,19	119,73	
Кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	5,10	117,66	
Энстатит $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,82	111,20	
Гиперстен	$\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{0,2}[\text{SiO}_3]$	4,98	114,89
	$\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}[\text{SiO}_3]$	5,05	116,50
Ферросилит $\text{Fe}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	5,28	121,81	
Диопсид $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,71	108,66	
Салит $\text{CaMg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,82	111,20	
Геденбергит $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	4,94	113,96	
Эгирин $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	5,05	116,50	
Жадеит $\text{NaAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	5,00	115,35	
Сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	5,06	116,73	
Грюнерит $\text{Fe}_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	5,30	122,27	
Купферит $\text{Mg}_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,90	113,04	
Тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,85	111,89	
Актинолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,96	114,43	
Роговая обманка $\text{NaCaMg}_{2,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Al}_{0,5}(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,83	111,43	

Таблица 5 (продолжение)

1	2	3
Глаукофан $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,99	115,12
Рибекит $\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,98	114,89
Арфведсонит $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$	4,98	114,89
Клиноцоизит $\text{Ca}_2\text{Al}_3[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})$	4,85	111,89
Эпидот $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})$	4,88	112,58
Эвклаз $\text{BeAl}[\text{SiO}_4](\text{OH})$	5,22	120,42
Пренит $\text{Ca}_2\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,89	112,81
Пирофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,44	125,50
Каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	5,34	123,19
Тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,48	126,42
Мусковит $\text{KAl}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,13	118,35
Парагонит $\text{NaAl}_3[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,14	118,58
Лепидолит $\text{KLi}_{1,5}\text{Al}_{2,5}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,88	112,58
Флогопит $\text{KMg}_3\text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,74	109,35
Биотит $\text{KMg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,91	113,27
Аннит $\text{KFe}_3\text{Al}[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,08	117,19
Сидерофиллит $\text{KFe}_{2,5}\text{Al}_2[\text{Si}_{2,5}\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	5,04	116,27
Циннвальдит $\text{KLiFeAl}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	4,96	114,43
Серпентин $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	4,84	111,66
Хлорит $\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Al}_2[\text{Si}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	4,99	115,12
Нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$	4,69	108,20
Плагиоклаз № 50 $\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}[\text{Al}_{1,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_8]$	5,04	116,27
Альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	5,16	119,04
Ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	5,15	118,81
Цельзиан $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	4,85	111,89
Анальцим $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	5,08	117,19
Натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,00	115,35
Содалит $\text{Na}_8\text{Cl}_2[\text{AlSiO}_4]_6$	4,74	109,35
Гаяин $\text{Na}_3\text{Ca}[\text{AlSiO}_4]_3(\text{SO}_4)$	4,80	110,74
Мейонит $\text{Ca}_4[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{CO}_3$	4,74	109,35
Мариалит $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}]\text{Cl}$	5,15	118,81
Канкринит $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,61	106,35

Окислы и гидрокислы

Периклаз MgO	4,01	92,51	
Вюстит FeO	4,93	113,72	
Куприт Cu_2O	4,92	113,50	
Цинкит ZnO	5,19	119,73	
Корунд Al_2O_3	4,86	112,12	
Гематит Fe_2O_3	5,15	118,81	
Ильменит	FeTiO_3	5,15	118,81
	$\text{Fe}_{0,6}\text{Mg}_{0,4}\text{TiO}_3$	4,97	114,66
Гейкилит MgTiO_3	4,69	108,20	
Пирофанит MnTiO_3	4,99	115,12	
Перовскит CaTiO_3	4,48	103,35	

Таблица 5 (продолжение)

1	2	3
Рутил TiO_2	5,38	124,12
Касситерит SnO_2	5,57	128,50
Кварц SiO_2	5,63	129,88
Шпинель $MgAl_2O_4$	4,43	102,20
Герцинит $FeAl_2O_4$	4,89	112,81
Магнезиоферрит $MgFe_2O_4$	4,58	105,66
Магнетит Fe_3O_4	5,04	116,27
Хромит $FeCr_2O_4$	4,92	113,50
Хризоберилл $BeAl_2O_4$	4,90	113,04
Диаспор $Al_2O_3 \cdot H_2O$	5,08	117,19
Брусит $Mg(OH)_2$	4,16	95,97
<i>Карбонаты</i>		
Кальцит $CaCO_3$	4,67	107,74
Доломит $CaMg(CO_3)_2$	4,78	110,27
Магнезит $MgCO_3$	4,88	112,58
Сидерит $FeCO_3$	5,34	123,19
Брейнерит $(Fe_{0,3}, Mg_{0,7})CO_3$	5,02	115,81
Родохрозит $MnCO_3$	5,18	119,50
Анкерит $CaMg_{0,5}Fe_{0,5}(CO_3)_2$	4,89	112,81
Смитсонит $ZnCO_3$	5,47	126,19
Церуссит $PbCO_3$	5,32	122,73
<i>Сульфаты, вольфраматы и др.</i>		
Ангидрит $CaSO_4$	5,09	117,42
Барит $BaSO_4$	4,95	111,20
Целестин $SrSO_4$	4,90	113,04
Англезит $PbSO_4$	5,32	122,73
Ярозит $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	5,20	119,96
Шеелит $CaWO_4$	4,70	108,43
Гюбнерит $MnWO_4$	5,21	120,19
Вольфрамит $Fe_{0,6}Mn_{0,4}WO_4$	5,30	122,27
Ферберит $FeWO_4$	5,37	123,88
Флюорит CaF_2	5,01	115,58
Фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$	4,25	98,05
<i>Сульфиды</i>		
Троилит FeS	4,96	114,43
Пирротин $Fe_{0,87}S$	5,01	115,58
Пирит FeS_2	5,28	121,81
Халькопирит $CuFeS_2$	5,06	116,73
Сфалерит (клеюфан) ZnS	5,28	121,81
Галенит PbS	5,19	119,73
Аргентит Ag_2S	5,24	120,89
Молибденит MoS_2	5,58	128,73
Антимонит Sb_2S_3	5,31	122,50

Таблица 5 (окончание)

1	2	3
Киноварь HgS	5,17	119,27
Халькозин Cu_2S	4,98	114,89
Ковеллин CuS	5,20	119,96
Борнит Cu_5FeS_4	5,00	115,35
Энардит Cu_3AsS_4	5,28	121,81
Теннантит Cu_3AsS_3	5,23	120,65
Прустит Ag_3AsS_3	5,30	122,27
Пираргирит Ag_3SbS_3	5,23	120,66
Бурнонит PbCuSbS_3	5,17	119,27
Буланжерит $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	5,22	120,42
Станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	5,14	118,58

* В таблице приведены значения $\eta_{\text{мин}}$, рассчитанные только по указанным химическим формулам, однако в любом минерале величина $\eta_{\text{мин}}$ может варьировать в некоторых пределах, отклоняясь в ту или иную сторону от приведенных значений. Это связано как с непостоянством содержаний основных компонентов минерала, так и с наличием в нем элементов—примесей, катионных или анионных вакансий, которые обычно отражены в формулах минералов, но которые обуславливают различные положения уровня Ферми в кристалле, а следовательно и вариации значений $\eta_{\text{мин}}$.

телах, так и в мелких прожилково-вкрапленных выделениях, вокруг которых на контакте с вмещающими породами выделяется пирит. Образование его обусловлено взаимодействием раствора с вмещающими породами. Электрохимический потенциал их в таких случаях близок к потенциалу обрамляющего пирита, тогда как η пирротина и халькопирита, слагающих центральную часть жил, имеют обычно более низкие значения.

С рассматриваемых позиций легко объяснить и многие примеры избыточного замещения пород рудным веществом, а также влияние подстилающего субстрата и фундамента на характер рудоносных растворов. В настоящее время известно, что если подстилающие породы, по которым просачивались растворы, представлены основными разностями, то гидротермальные меторождения во многих случаях обогащены сульфидами меди и железа, а если кислыми и кварцсодержащими — то в месторождениях обычно повышается содержание маложелезистого сфалерита, галенита и пирита с дырочной проводимостью. Думается, что далеко не во всех случаях это обусловлено первичными особенностями растворов и флюидов, отделившихся от магматического очага, и не общей эволюцией их кислотно-основных свойств, связанной с опережающей волной кислотных компонентов. Это может быть связано с кислотно-основным взаимодействием растворов и вмещающей среды, с близостью η указанных минералов и пород.

Во многих случаях не приходится сомневаться и в решающей роли двух первых факторов, однако недоучитывать указанное взаимодействие пород и растворов, стремящихся выравнять величины электрохимических потенциалов, по-видимому, нельзя. Это хорошо видно и на приведенных примерах с пирротинами. С этих позиций легче понять, почему многие рудные

залежи локализуются на контакте или вблизи него с контрастными по кислотности—основности породами, на что неоднократно обращалось внимание [11, 19, 20 и др.]. Здесь не столько сказывались структурно-механические свойства и свойства "компетентности" пород, сколько особенности их химизма и, в частности, кислотно-основных характеристик.

Избирательное замещение пород рудными минералами, так же как и осаждение последних при переходе гидротерм из одних толщ в другие, можно объяснить тем, что растворы оказывались в иных условиях и более интенсивно реагировали с неравновесными по отношению к ним породам, изменяя и постепенно выравнивая при этом как $\eta_{\text{раст}}$, так и $\eta_{\text{пор}}$. Изменение кислотно-основных свойств минерализующей среды могло послужить одной из главных причин осаждения рудных минералов. Рудообразование могло начаться и до достижения полного равновесия между породами и раствором, однако при последующей геологической истории как пород, так и образовавшихся руд такое равновесие в ряде случаев могло наступить. Метаморфизм, вызывающий перекристаллизацию кристаллического вещества, может выравнивать электрохимические потенциалы как у рудных минералов, так и у вмещающих их горных пород, однако в этом случае такие потенциалы будут характеризовать условия не первичного рудообразования, а послерудного метаморфизма. При изучении пиритов из колчеданных месторождений Среднего Урала нередко в краевых частях их зерен наблюдались своеобразные каймы перекристаллизованного пирита, обладающего иными физическими свойствами по сравнению с пиритом, занимающим центральные зоны кристаллов и сохранившим структуру роста [6, 15].

Если кислотно-основные свойства рудоносных растворов близки к таковым же свойствам пород, в которых они отлагали рудный груз, то на контактах с рудными телами в таких случаях могут и не встречаться зоны метасоматического изменения или эти зоны будут весьма незначительными. Такая картина нередко наблюдается в природе, в этих случаях η вмещающих пород и η рудных минералов обычно близки.

Таким образом, изучение сопряженной связи кислотно-основных свойств вмещающей среды с характером наблюдающихся в них минеральных парагенезисов и со свойствами рудных минералов поможет не только лучше понять процессы рудообразования, но и судить о технологических особенностях руд: эти особенности в значительной степени определяются величинами электрохимических потенциалов рудных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бетехтин А.Г.* Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Наука, 1953, с. 125—275.
2. *Борисова М.Э., Койков С.Н.* Физика диэлектриков. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 239 с.
3. *Брызгалов И.А., Ракчеев А.Д.* Поглощение и светопреломление троилитов, гексагональных и моноклинных пирроитов и диагностика их по оптическим свойствам. — Вестн. МГУ. Сер. геол., № 6, 1970, с. 64—71.
4. *Бьюб Р.* Фотопроводимость твердых тел. М.: Иностран. лит., 1962. 558 с.
5. *Жариков В.А.* Кислотно-основные характеристики минералов. — Геология руд. месторождений, 1967, № 5, с. 75—89.
6. *Иванов С.И., Прахова Е.В.* Микротвердость как возможный признак отличия метакристаллов пирита от его зерен главного этапа оруденения в колчеданных

- месторождениях Урала. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1965, т. 2, с. 487–492.
7. *Киреев П.С.* Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 583 с.
 8. *Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1953, с. 276–293.
 9. *Лоссерт И.* Значение селективного метасоматоза при возникновении псевдоседиментарных Рb–Zn-руд в альпийском триасе (на примере месторождения Дрисенок вблизи г. Банска Быстрица, Чехословакия). — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1963, т. 1, с. 572–577.
 10. *Нарбутт К.И.* Исследование эмиссионных $K\alpha_{1-2}$ -спектров атомов кремния и алюминия, входящих в состав минералов. — Изв. АН СССР, 1976, т. 40, № 2, с. 407–412.
 11. *Никитин В.Д.* К дискуссии о влиянии вмещающих горных пород на тип минерализации эндогенных месторождений. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва 1959, ч. 88, вып. 5, с. 73–76.
 12. *Палищева М.* Критерии образования магнетита при селективном метасоматозе plutonic пород. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1963, т. 1, с. 578 с.
 13. *Парк Ч.Ф., Мак-Дормид Р.А.* Рудные месторождения. М.: Мир, 1966, 544 с.
 14. *Пэк А.В.* Случай ясно выраженной зависимости степени оруденения от литостатического состава вмещающих пород. — В кн.: Академику Д.С. Белянкину к 70-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности. М.: Изд-во АН СССР, 1946, с. 135–142.
 15. *Ракчеев А.Д.* Об оптической неоднородности зерен пиритов из руд колчеданных месторождений Урала. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М.: Наука, 1972, с. 110–117.
 16. *Ракчеев А.Д.* Критерий электронных равновесий в ассоциациях рудных минералов. — Геология руд. месторождений, 1973, № 4, с. 96–110.
 17. *Ракчеев А.Д.* К методике выделения равновесных ассоциаций рудных минералов. — Геология руд. месторождений, 1976, № 3, с. 49–58.
 18. *Ракчеев А.Д.* Оптическая эллипсометрия и ее использование для решения ряда проблем современной минералогии. — В кн.: Сульфосоли, платиновые минералы и рудная микроскопия. М.: Наука, 1980, с. 248–258.
 19. *Рундквист Д.В., Чистяков Н.Е.* О берилл-флюорит-мусковитовом типе минерализации. — Геология руд. месторождений, 1960, № 2, с. 44–52.
 20. *Рундквист Д.В.* О влиянии химического состава вмещающих и подстилающих пород на развитие эндогенной минерализации. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования. Прага, 1963, т. 1, с. 584–588.
 21. *Смирнов В.И.* Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1969. 687 с.
 22. *Танабе К.* Твердые кислоты и основания. М.: Иностр. лит., 1973, 183 с.
 23. *Урусов В.С.* Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
 24. *Усанович М.И.* О кислотах и основаниях. — ЖОХ, 1939, т. 9, № 182, 65 с.
 25. *Усанович М.И.* Что такое кислоты и основания. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1958, 70 с.
 26. *Усанович М.И.* Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1970. 345 с.
 27. *Фицлль В.И.* Введение в физику полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 296 с.
 28. *Фюгель В.А.* Использование представлений об электроотрицательности в физике полупроводников. Новосибирск: Наука, 1975. 149 с.

О КОРРЕЛЯЦИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ С ИХ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫМИ СПЕКТРАМИ

Оценка сравнительной кислотности или основности минералов — актуальная задача геохимии. Данные о сравнительной кислотности—основности минералов характеризуют их способность участвовать в тех или иных реакциях замещения, вытеснения в разных природных процессах.

По существу своему кислотность—основность минерала является в общем случае некоей энергетической его характеристикой, оценивающей количественно реакционную способность минерала.

Так, В.А. Жариков [1] предложил для этой цели условные потенциалы ионизации, вычисляемые исходя из предположения о диссоциации соединения на катионы и анионы определенного вида. Перчук и Федькин [2] рассмотрели корреляцию кислотно-основных свойств со свободной энергией смещения окислов при образовании соединений. Маракушев [3] назвал в качестве меры основности-кислотности приращение свободной энергии в реакциях типа катионы + $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ минерал + H^+ , т.е. химическое сродство к протону.

Поиск таких характеристик и методов их определения продолжается. Можно отметить два основных направления этих поисков. С одной стороны — стремление найти наиболее общие характеристики, охватывающие различные классы соединений. С другой — выбор характеристик, которые по возможности просто могли бы быть оценены экспериментально (пусть иногда даже в ущерб их универсальности). Данная статья касается второго направления. В ней предлагается использовать для оценки кислотно-основных свойств минералов данные сравнительно нового метода рентгеноэлектронной спектроскопии. Этот метод базируется на уравнении Эйнштейна для фотоэффекта

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}},$$

где $h\nu$ — энергия кванта; $E_{\text{св}}$ — энергия связи электрона в веществе; $E_{\text{кин}}$ — кинетическая энергия электрона после фотоионизации.

Суть метода — в измерении кинетической энергии ($E_{\text{кин}}$) внутреннего или валентного электрона, выбитого квантом известной энергии $h\nu$. По ним находят $E_{\text{св}}$ — энергию ионизации при отрыве тех или иных электронов. Последняя характеризует химическую связь данного атома в соединении.

Возникают вопросы: химическая связь какого из атомов в силикатах наилучшим образом может отражать их кислотно-основные свойства? Спектральная характеристика каких именно электронов этого атома наиболее подходит для этой цели?

В физико-химической и геохимической литературе для характеристики основности растворов и главным образом силикатных расплавов применяется активность кислородных ионов [4, 5]. Основность минералов также может быть охарактеризована способностью отдавать ионы O^{2-} , т.е. в конечном счете энергией связи ионов кислорода с другими окружающими его

элементами. В минералах ионы кислорода испытывают сложное взаимодействие как со стороны катионов металлов, так и со стороны катионов, образующих комплексные анионы (Si^{4+} , Al^{3+}). Поэтому можно полагать, что валентное состояние кислорода, его эффективный заряд характеризует в целом энергию связи со всеми окружающими атомами и благодаря этому отражает кислотно-основные свойства минерала.

О преимуществах атома кислорода говорят следующие соображения. Формальное рассмотрение кислотно-основного взаимодействия, согласно Усановичу [6], может быть сведено в общем случае к отрыву или присоединению электрона. Но так как в силикатах кислород является единственным анионом, связывающим все прочие атомы, то его валентное состояние характеризует в целом сродство минерала к электрону. Из сказанного следует, что именно кислород может служить тем элементом, по химической связи которого в минерале можно судить о кислотно-основных свойствах последнего.

Теперь о выборе электронов кислорода. Спектр валентных электронов кислорода оказывается достаточно сложным и трудно поддающимся интерпретации. На рис. 1, а приведены, например, спектры кристаллов в системе $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$. Пока практически невозможно предложить приемлемую характеристику для сравнения спектров $2s$ электронов. В то же время спектры $1s$ (рис. 1, б) симметричны. А химический сдвиг этих полос отражает интегрально валентное состояние кислорода. Поэтому мы выбрали для рассмотрения именно $E_{\text{св}} 1s$ электронов.

Тот факт, что энергия связи внутренних электронов в соединении чувствительна к эффективному заряду (степени окисления) элемента, иллюстрируется на рис. 2, где по данным [7, 8] приведены энергии связи $1s$ электронов азота и хлора. Изменение заряда на единицу вызывает изменение энергии связи примерно на 1,5 эВ.

Согласно нашей работе [9], различия в значениях $E_{\text{св}} 1s$ электрона разных минералов составили около 2 эВ, т.е. можно думать, что изменение эффективного заряда электрона составляет более единицы. Все сказанное выше и послужило предпосылкой для применения в качестве критерия основности силикатных минералов энергии связи $1s$ электронов кислорода, определяемой непосредственно с помощью метода рентгеноэлектронной спектроскопии.

В наших работах использовался спектрометр типа Varian IEE-15 (анод из алюминия, фильтр из Al, вакуум 2×10^{-7} Тор), энергия связи электронов определялась относительно уровня Ферми материала спектрометра с точностью $\pm 0,3$ эВ. В качестве внешнего стандарта берется $1s$ линия углерода (285 эВ) от слоя углеводородов на поверхности образцов. Результаты по энергиям связи электронов воспроизводства в пределах $\pm 0,15$ эВ).

Приводимый ниже материал по сравнению спектров различных минералов позволяет утверждать наличие корреляционной связи между $E_{\text{св}} 1s$ и кислотно-основными свойствами. Так, в нашей работе [9] указывалось на систематическое изменение $1s$ уровня в ряду магниезных минералов с последовательным усложнением комплексного аниона $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{0-}$, т.е. с ростом кислотности минералов. На рис. 3 эти данные представлены в зависимости от доли мостиковых кислородов. На этом же рисунке приведены и данные по натрийсиликатным стеклам. Конечным членом, содержа-

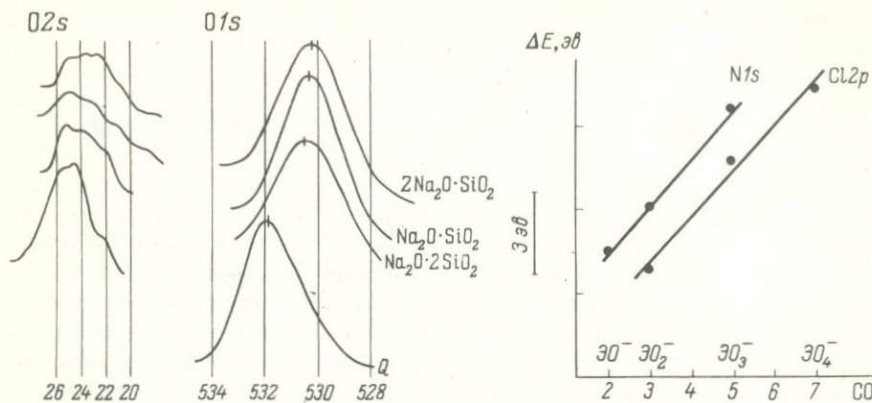


Рис. 1. Спектры 1s и 2s электронов кислорода ряда силикатов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

Рис. 2. Изменение энергии связи 1s электронов азота и хлора в зависимости от валентности атомов

CO — степень окисления

щим только мостиковые атомы кислорода для обоих рядов является кварц (кварцевое стекло). Несмотря на значительный разброс точек, нетрудно видеть, что с повышением числа мостиковых кислорода (ростом кислотности) систематически возрастает значение $E_{\text{св}}$ 01s уровня.

Рис. 3. интересен и в плане сравнения магниевых и натровых силикатов. Метасиликат натрия по основности (по $E_{\text{св}}$ 01s) близок к ортосиликату магния, а силикаты с одним и тем же количеством мостиковых кислорода, т.е. с равным отношением $\text{R}_2\text{O}(\text{RO}) : \text{SiO}_2$, существенно отличаются по основности. Это естественно, так как сильно различаются по основности окислы Na_2O и MgO . Данный пример лишний раз показывает невозможность применения в качестве критерия основности отношения $\text{O} : \text{Si}$ при выходе сравниваемых минералов за рамки двойной системы $\text{RO}-\text{SiO}_2$.

Показательно сравнение предложенной нами характеристики с другими характеристиками (условным потенциалом ионизации, по Жарикову, и свободной энергией реакции с протоном, по Маракушеву). На рис. 4 представлены графики, где в координатах $E_{\text{св}}$ 01 (условный потенциал ионизации) и $E_{\text{св}}$ 01s — ΔZ_{298} размещены точки, соответствующие различным минералам. Данные заимствованы из упомянутых работ Жарикова, Маракушева, Алешина и др. Эти графики показывают определенную корреляционную связь между рассматриваемыми величинами. Таким образом, предлагаемая характеристика, очевидно, так же как и условный потенциал и средство к протону, достаточно объективно характеризует основность минералов и хорошо отражает тенденции природных процессов, особенности состава и генетических отношений в породах.

Но она обладает еще и тем преимуществом, что может быть определена экспериментально, притом для любого минерала твердого раствора или нестехиометрического стекла, т.е. и для тех случаев, когда, например, не могут быть корректно рассчитаны условные потенциалы ионизации или ΔZ_{298} из-за недостатка справочных данных.

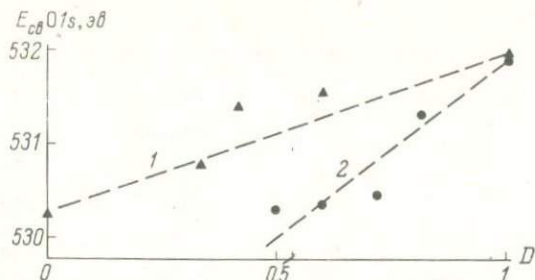


Рис. 3. Влияние доли мостиковых кислорода (D) на $E_{св} 01s$ серии магниевых минералов и серии натрийсиликатных стекол

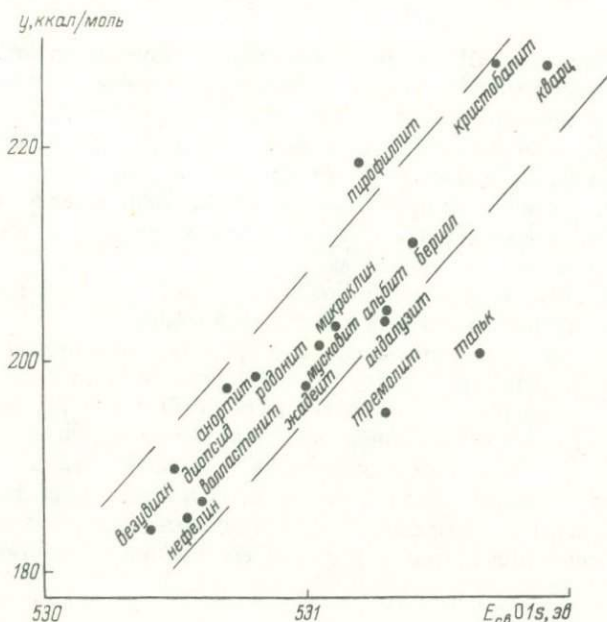


Рис. 4. Корреляционная связь между $E_{св} 01s$ электронами и условным потенциалом ионизации у различных изученных минералов

Применяя предложенный метод, мы сравнили основности "сухого" и водосодержащего стекла состава $Na_2O \cdot 5SiO_2$, двух стекол "жадеитового" состава, синтезированных при 1 атм и 35 кбар [10]. Последнее значительно основнее, это соответствует переходу красной структуры к цепочечной. Заметим, что в этом случае спектр внутренних электронов Al практически не изменился, т.е. координационное и функциональное изменение положения иона Al^{3+} , видимо, не сопровождается заметным изменением его валентного состояния, тогда как валентное состояние атомов кислорода при престройке структуры изменилось существенно.

Анализ электронных спектров ряда соединений показал, что законо-

Таблица 1

Энергия связи 1s электронов кислорода в различных соединениях

Вещество	$E_{cb} 01$	Вещество	$E_{cb} 01$
<i>Карбонаты</i>		<i>Оксиды</i>	
MgCO ₃	531,0	BeO	530,5
CaCO ₃	530,4	MgO	529,2; 531,1
BaCO ₃	529,7	CaO	530,4
		SrO	530,2
<i>Сульфаты</i>		BaO	530,3
MgSO ₄	528,9; 530,9	Al ₂ O ₃	530,4
CaSO ₄	530,9	SiO ₂	531,7
SrSO ₄	530,6	SnO ₂	529,5
BaSO ₄	530,8	PbO ₂	530,2; 528,1

мерно меняются $E_{cb} 01s$ в ряду карбонатов двухвалентных металлов (табл. 1). В то же время оказалось, что изменение в ряду сульфатов практически лежит в пределах ошибки. Все окислы второй группы также почти не отличаются по величине $E_{cb} 01s$. Вероятно, это связано с существенно ионным характером связи R—O. Уровни же 1s кислорода окислов IV группы сильно отличаются друг от друга, кроме того, окислы MgO и PbO₂, как оказалось, имеют по два неэквивалентных положения кислорода, о чем свидетельствуют два максимума.

Таким образом, в целом картина изменений $E_{cb} 01s$ в разных окисных соединениях весьма сложная и не единообразная.

Возможно, что чувствительность спектров 1s электронов кислорода силикатов к изменению валентного состояния обусловлена сочетанием существенно ковалентного характера связи Si—O и поляризующего влияния на атомы кислорода катионов металлов. Причины разной чувствительности $E_{cb} 01s$ к изменению основности в разных классах соединений представляют, очевидно, предмет специальных исследований. Но многочисленные материалы показывают, что сравнительная основность силикатов — наиболее важных для петрологии класса соединений — действительно может быть оценена по энергии связи 01s электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геология руд. месторождений, 1967, № 5, с. 75—89.
2. Перчук Л.Л., Федькин В.В. К проблеме кислотности и химической связи в минералах. — В кн.: Проблемы минералогии и петрографии. Л.: Наука, 1972, с. 59—79.
3. Маракушев А.А. Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты. — Вестн. МГУ, 1973, № 5, с. 3—25.
4. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. — Докл. АН СССР, 1959, вып. 128, № 2, с. 383—386.
5. Шварцман Л.А., Томили И.А. Кислотно-основные свойства металлургических шлаков. — В кн.: Металлургические шлаки и их применение в строительстве. М.: Стройиздат, 1962, с. 63—80.
6. Усанович М.И. Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1970. 345 с.
7. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 371 с.
8. Нефедов В.И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. — В кн.:

- Итоги науки и техники. Сер. Строение молекул и химическая связь. М.: ВИНТИ, 1973, с. 120–128.
9. *Алешин В.Г., Диков Ю.П., Немошкаленко В.В.* и др. Некоторые результаты рентгеноэлектронного исследования силикатов. – *Металлофизика*, 1975, вып. 60, с. 39–45.
10. *Эпельбаум М.Б., Чичагов А.В., Алешин В.Г., Немошкаленко В.В.* Определение основности минералов по рентгеновским фотоэлектронным спектрам. – В кн.: *Очерки физико-химической петрологии*. М.: Наука, 1978, вып. 7, с. 204–209.

УДК 549.623.7.001.5

Н.Ф. Челищев

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ-ЩЕЛОЧНОСТИ НА ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Для понимания механизма процессов гидротермального и гипергенного разложения алюмосиликатных минералов важное значение имеет экспериментальное изучение взаимодействия алюмосиликатов с растворами различной кислотности-щелочности. Вопросы термодинамики минеральных равновесий в системах с участием породообразующих алюмосиликатов в последние годы привлекают внимание исследователей [1, 2]. Однако изучению кинетики взаимодействия алюмосиликатов с кислотными водными растворами посвящены лишь единичные работы [5]. Поэтому представляется целесообразным более подробно рассмотреть механизм взаимодействия алюмосиликатов с растворами различной кислотности-щелочности.

Характер поведения алюмосиликатов при взаимодействии с водными растворами сильных кислот в значительной мере определяется отношением кремния к алюминию в кислородных тетраэдрах. Алюмосиликаты с отношением $Si/Al < 1,5$ обычно разлагаются под действием сильных кислот с образованием кремниевого тела. Высококремнистые алюмосиликаты с отношением $Si/Al > 1,5$ при кислотной обработке образуют осадок водного кристаллического кремнезема. При этом чем ниже отношение Si/Al в алюмосиликатах, тем они более кислотоустойчивы.

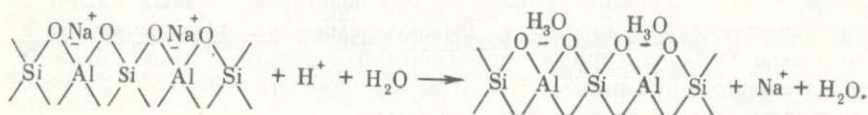
Каркасные и слоистые алюмосиликаты с достаточно открытой структурой (цеолиты, гидрослюды, глинистые минералы) уже при комнатной температуре являются ионообменниками. Минералы, содержащие обменные катионы в изолированных полостях (фельдшпатоиды, полевые шпаты), обнаруживают свойства в гидротермальных и надкритических условиях [4]. Ионнообменный механизм обладает важным значением при взаимодействии алюмосиликатов с кислотными водными растворами. При этом высококремнистые алюмосиликаты могут частично или полностью переходить в водородную форму путем замещения обменных катионов на водород (гидролизаться) без выноса алюминия и разрушения кристаллической структуры.

Другой важный механизм взаимодействия алюмосиликатов с кислотными водными растворами — кислотное декатионирование. Это явление приобретает особое значение для магнезиально-железистых слюд, где наряду с межслоевыми катионами в раствор переходят также катионы октаэдрических слоев [5]. Примером таких частично декатионированных железомagneзиальных слюд являются природные вермикулиты.

Под действием сильных кислот происходит не только полное декатионирование алюмосиликатов, но и частичное или полное деалюминирование с образованием сверхлегкого высококремнистого материала, сохраняющего в ряде случаев исходную форму зерен. Так, путем декатионирования и деалюминирования железомagneзиальных слюд удается получить новый материал, обладающий рядом уникальных свойств. Этот высококремнистый сверхлегкий слоистый материал при комнатной температуре представляет собой сыпучее, чешуйчатое, рентгеноаморфное вещество состава $2\text{SiO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ белого цвета с перламутровым оттенком. Появление перламутрового блеска обусловлено наличием в чешуйках интерферирующих микропустот, ориентированных по спайности исходной слюды, формы которой пластинки двуокиси кремния повторяют вплоть до тончайших элементов микроструктуры. Насыпной вес нового материала 0,2. Вода имеет цеолитный характер и удаляется в интервале температур $105\text{--}240^\circ\text{C}$. Кроме того, имеется и эндотермический эффект, соответствующий удалению гидроксильной воды. Содержание цеолитной воды составляет около 13%. При добавлении воды вещество набухает вплоть до образования водной суспензии, способной к последующему загустеванию. Свободная поверхность нового материала составляет $200\text{--}300\text{ м}^2/\text{г}$. Полученный материал можно рассматривать как вырожденную водородную форму слюды $\text{H}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})$, приближающуюся по свойствам к силикагелям за счет значительной доли силанольных и силоксановых групп.

В качестве основных процессов взаимодействия алюмосиликатов с водными растворами минеральных кислот можно выделить: 1) ионный обмен; 2) кислотное декатионирование; 3) деалюминирование. Эти процессы, как правило, идущие параллельно, могут быть индивидуализированы за счет значительных различий в кинетике.

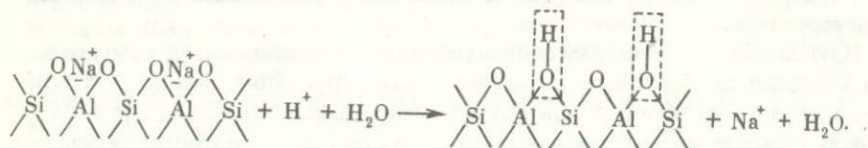
1. Ионный обмен с получением Н-формы алюмосиликата:



Кислота по Льюису

Н-форму удается получить только для кислотостойких высококремнистых цеолитов (клиноптилолит, морденит, эрионит) под действием слабых кислотных растворов с малой ионной силой. При обработке растворами щелочей с достаточной ионной силой водородная форма может быть обратно переведена в катионную. рН суспензии Н-форм цеолитов обычно составляет 3–5, что согласуется с представлением о наличии льюисовских кислотных центров.

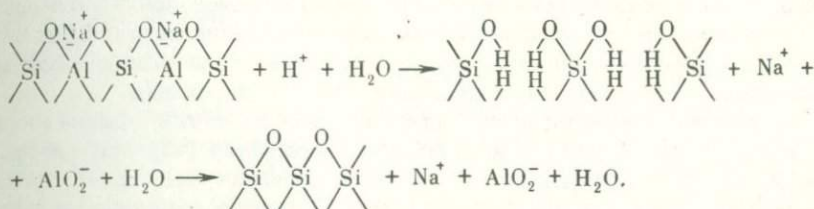
2. Кислотное декатионирование с понижением заряда матрицы за счет образования ОН-групп:



Кислота по Бренстеду

Кислотное декатионирование характерно для большого числа каркасных и слоистых алюмосиликатов при их взаимодействии со слабокислыми растворами большой ионной силы. рН суспензии декатионированных алюмосиликатов также обычно имеет кислый характер, что наряду с понижением обменной емкости подтверждает представление об образовании брэнстедовских кислотных центров.

3. Деалюминирование, сопровождающееся уничтожением центров обмена:



Уничтожение кислотных центров

Деалюминирование происходит под действием достаточно концентрированных водных растворов кислот.

Рассмотренные выше процессы гидролиза алюмосиликатов в значительной степени связаны с положением водорода в структуре минералов в зависимости от внешних условий (концентрации водородных ионов и катионов в растворе, температуры и давления). Действительно, из химического анализа минералов нельзя однозначно определить структурное положение водорода. При одном и том же дефиците катионов и избытке молекул воды водород может быть помещен либо в катионную часть в виде иона гидроксония (H_3O^+), компенсирующего дефицит катионов, либо в анионную часть в виде гидроксила (OH^-), понижающего положительный заряд алюмосиликатного радикала. Локализация структурного положения водорода термическими, рентгеновскими, спектральными, резонансными методами также встречает серьезные затруднения, и если молекулярная вода и гидроксильные группы устанавливаются достаточно четко, то установление иона гидроксония редко бывает однозначным. Кроме того, необходимо учитывать, что с повышением температуры ион гидроксония будет разрушаться, а протон с кислородом каркаса будет образовывать гидроксильные группы. Действительно, методами ИК-спектроскопии в дегидратированных цеолитах постоянно устанавливаются гидроксильные группы.

Для всех алюмосиликатов характерно присутствие поверхностных гидроксильных групп на внешних границах зерен, компенсирующих поверхностный положительный заряд, обусловленный понижением координации атомов кремния и алюминия на границе раздела фаз. При дегидратации цеолитов в водородной и аммонийной форме возникают структурные гидроксильные группы. В области валентных колебаний связей OH в ИК-спектрах декатионированных цеолитов наблюдаются три полосы поглощения, приписываемые структурным гидроксильным группам. При этом протон, вероятно, будет связываться с атомами кислорода каркаса, расположенными между атомами кремния и алюминия. Явление гидролиза от-

четливо проявляется в щелочном характере свежеприготовленных водных суспензий цеолитов в натровой форме (рН 9–12) и кислом характере суспензий цеолитов в водородной форме (рН 3–5), что указывает на гидролиз катионов и образование иона гидроксония или гидроксильных групп за счет диссоциации цеолитовой воды.

Рассмотренные явления достаточно широко распространены не только в алюмосиликатах, но и в других природных минералах, таких, как урановые слюдки, тантало-ниобаты, цирконо- и тантало-силикаты, и приводят к значительным отклонениям от стехиометрии. Например, при разложении такого сложного цирконосиликата, как эвдиалит, возникает целый ряд более простых каркасных цирконосиликатов, которые также обнаруживают способность к ионному обмену и кислотному декатионированию.

Значительный интерес представляет изучение кинетики реакций кислотного декатионирования алюмосиликатных минералов. Результаты изучения процессов декатионирования и деалюминирования природных высококремнистых цеолитов показывают, что только при воздействии разбавленных растворов кислот кислотное декатионирование происходит без заметного деалюминирования.

Уже при воздействии на клиноптилолит 0,1 Н, 1 Н и 2 Н серной кислоты в течение 4 ч параллельно с декатионированием происходит эквивалентное деалюминирование цеолита [4]. При этом с возрастанием степени деалюминирования увеличивается относительное содержание щелочноземельных металлов по сравнению со щелочными.

Тот же эффект наблюдается при воздействии на железомagneзиальные слюды достаточно концентрированными растворами серной кислоты [5]. Одновременно с выносом межслоевых катионов и катионов октаэдрических слоев происходит деалюминирование алюмокремнекислородной матрицы слюды. Только воздействие слабыми растворами кислот при низких температурах позволяет выявить различия в скоростях перехода в раствор межслоевых катионов, катионов в октаэдрах и тетраэдрического алюминия.

Процесс кислотного декатионирования происходит в две стадии. Первая стадия происходит по механизму одновременного вступления в реакцию всей поверхности, в то время как на второй стадии лимитирующей является диффузия катионов через декатионированную зону к внешнему контуру зерна. Путем увеличения степени измельчения материала может быть достигнуто подавление диффузионной стадии процесса, что приводит к резкому возрастанию доли извлечения катионов по быстрому реакционному механизму.

Под действием достаточно концентрированных водных растворов сильных щелочей алюмосиликаты могут разлагаться с переходом щелочных силикатов и алюмосиликатов в раствор. При этом легко гидролизующиеся металлы (магний, железо) выпадают в осадок. Однако в ряде случаев вместо прямого разложения наблюдается рекристаллизация новых фаз. Фазовые превращения в щелочной среде характерны для многих цеолитов. При этом следует указать, что, как правило, алюмосиликаты более устойчивы в щелочных растворах, чем в кислых.

Как уже отмечалось, процессы взаимодействия алюмосиликатов с водными растворами различной кислотности-щелочности имеют важное петрогенетическое значение. Гидролиз полевых шпатов с образованием мускови-

та и кварца, явление каолинизации с переходом тетраэдрического алюминия в октаэдрический и целый ряд других широко распространенных процессов происходят под действием кислых водных растворов. Из кинетических соображений очевидно, что при оценке длительности природных процессов кислотной стадии необходимо учитывать размер зерен минералов, подвергшихся кислотному декатионированию. Не менее важны кинетические данные и в технологическом отношении для разработки оптимальных режимов получения новых материалов на основе природных алюмосиликатов путем кислотного декатионирования.

Выводы

1. При взаимодействии алюмосиликатных минералов с водными растворами кислот в зависимости от концентрации кислоты, ионной силы раствора, температуры, давления, отношения Si/Al и структуры алюмосиликатов наблюдаются следующие процессы: ионный обмен катиона на ион гидроксония; кислотное декатионирование с переходом на ион обменных катионов и понижением заряда алюмокремнекислородной матрицы за счет образования гидроксильных групп в позициях кислорода; dealюминирование с образованием незаряженной кремнекислородной матрицы. Эти процессы проходят последовательно только под действием разбавленных растворов кислот при комнатной температуре, в достаточно концентрированных растворах и при повышенных температурах все перечисленные процессы протекают параллельно.

2. Путем кислотного декатионирования и dealюминирования на основе алюмосиликатов могут быть получены рентгеноаморфные высококремнистые сверхлегкие материалы, сохраняющие форму зерен исходных минералов. Наибольший интерес представляют слоистые модификации этого материала, получаемые на основе железомagneзиальных слюд.

3. Процессы кислотного декатионирования широко распространены в природе. На это указывает часто наблюдаемое в природных алюмосиликатах отклонение от стехиометрии, выраженное в дефиците катионов. Хорошим примером природного декатионированного минерала является вермикулит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе $H_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. М.: Наука, 1972. 210 с.
2. Маракушев А.А. Петрология метаморфических горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1973. 321 с.
3. Солодов Н.А., Чепижный К.И., Челищев Н.Ф., Хомяков А.П., Капитонова Т.А., Кременецкий А.А., Назарова А.Е. Природные минералы как основа новых материалов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, ч. 106, вып. 2, с. 58–62.
4. Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973. 202 с.
5. Челищев Н.Ф., Капитонова Т.А., Крачак А.Н. Подвижность металлов при кислотном декатионировании С-содержащего биотита. — Геохимия, 1974, № 9, с. 82–87.

УСЛОВИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ И МЕТАСОМАТОЗА ПОЗДНЕЩЕЛОЧНОЙ СТАДИИ В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ РАЗНОЙ ГЛУБИННОСТИ

Процессы кислотного выщелачивания широко проявлены в комплексах, испытавших региональный метаморфизм разной глубинности. Из всего разнообразия этих явлений наибольший интерес представляют преобразования в условиях кварц-андалузитовой и кварц-кианитовой фаций [11].

В статье на примере Балтийского щита рассматриваются процессы кислотного выщелачивания и железо-магнезиального метасоматоза, проявленные в Кольско-Норвежском метаморфическом поясе, в пределах Кейвско-Поросозерской шовной зоны в связи с малоглубинным метаморфизмом ребольского цикла (2550–2600 млн. лет) [7]. Специфика условий глубокого петрогенезиса в пределах упомянутых метаморфических поясов предопределила принципиальные отличия и особенности проявления в последних метасоматоза кислотной и позднещелочной стадий [12] послемигматитового метасоматоза на регрессивном этапе регионального метаморфизма [3].

Особенности малоглубинного метасоматоза в Кольско-Норвежском метаморфическом поясе

Рассматриваемый метаморфический пояс характеризовался проявлением неоднородного зонального метаморфизма в режиме A_3 (при повышенных плотностях тепловых потоков) [3].

Подробнее процессы кислотного выщелачивания и метасоматоза позднещелочной стадии, впервые систематически описанные В.И. Болотовым [1], изучались нами в полосе Колмозеро-Воронья в районе Вороньих тундр [5]. В прогрессивный этап регионального метаморфизма давление в этой зоне не превышало 5 кбар, а температуры достигали 650° [2]. Температуры формирования метасоматитов позднещелочной стадии оцениваются по Gr–Vt термометру [17] в 500 – 550° С.

Разнообразные по составу метасоматиты локализованы в зоне мощностью до 1 км и прослеженной протяженностью около 10 км, пересекающей под острым углом Воронье-Колмозерскую синклираль [5].

На основании наблюдений над соотношениями пород и минералов в конкретных зональных метасоматических телах были построены следующие метасоматические колонки, соответствующие изобарической модели процесса и характеризующие особенности метасоматоза кислотной и позднещелочной стадий.

Колонка метасоматитов стадии кислотного выщелачивания в кислых породах имеет вид:

	$\phi = Ki$	<i>Инертные компоненты</i>
I	Qu + And + Cord + St + Pl	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, FeO, CaO (или Na ₂ O)
II	Qu + And + Cord + St	
	Qu + And + Cord + Gr	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, FeO
	Qu + Cord + St + Cr	

	$\phi = \text{Ki}$	<i>Инертные компоненты</i>
III	Qu + And + Cord	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO
IV	Qu + And	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
V	Qu	SiO ₂

Особенностью развития взаимосвязанных процессов кислотного и основного метасоматоза является соответствие последовательности появления сначала более магнезиальных, существенно кордиеритовых, затем более железистых жедрит-гранатовых и кумминтонит-гранатовых и, наконец, наиболее поздних кальциевых диоксидовых метасоматитов в ряду относительной подвижности компонентов в колонке кислотного выщелачивания CaO, FeO, MgO, Al₂O₃, SiO₂.

Наибольший интерес в смысле разнообразия состава парагенезисов в зонах метасоматических тел представляют магнезиально-железистые метасоматиты. Анализ парагенезисов этих пород удобен для выяснения общей тенденции в эволюции метасоматоза от кислотной к позднещелочной стадии преобразований. Ниже приводится обобщающая колонка, характеризующая свойства зональности магнезиально-железистых метасоматитов:

	$\phi = \text{Ki}$	<i>Инертные компоненты</i>
I	а) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu} + \text{Cord} + \text{Gd} + \text{Pl} + \text{Cr} \\ \text{Qu} + \text{Cord} + \text{St} + \text{Pl} + \text{Gd} \\ \text{Qu} + \text{St} + \text{Cord} + \text{Gd} + \text{Gr} \end{array} \right.$	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, CaO
	б) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu} + \text{Gr} + \text{Gd} + \text{Pl} + \text{Hb} \\ \text{Qu} + \text{Cum} + \text{Gd} + \text{Gr} + \text{Cord} \\ \text{Qu} + \text{Cum} + \text{Gd} + \text{Cr} + \text{Pl} \end{array} \right.$	
	в) Qu + Gr + Cum + Pl + Hb	
II	а) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu} + \text{Cord} + \text{Gd} + \text{Pl} \\ \text{Qu} + \text{Cord} + \text{St} + \text{Pl} \\ \text{Qu} + \text{St} + \text{Cord} + \text{Gd} \end{array} \right.$	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O
	б) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu} + \text{Gr} + \text{Gd} + \text{Pl} \\ \text{Qu} + \text{Cum} + \text{Gd} + \text{Gr} \\ \text{Qu} + \text{Gr} + \text{St} + \text{Pl} \end{array} \right.$	
	в) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu} + \text{Gr} + \text{Cum} + \text{Pl} \\ \text{Qu} + \text{Cum} + \text{Pl} + \text{Hb} \\ \text{Qu} + \text{Gr} + \text{Pl} + \text{St} \\ \text{Qu} + \text{Pl} + \text{Cum} + \text{Gd} \end{array} \right.$	
III	а) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu} + \text{Cord} + \text{Gd} \\ \text{Qu} + \text{Cord} + \text{St} \end{array} \right.$	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO
	б) $\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu} + \text{Gr} + \text{Gd} \\ \text{Qu} + \text{Cum} + \text{Gd} \end{array} \right.$	
	в) Qu + Gr + Cum	
IV	а) Qu - Cord	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
	б) (Qu - Gr	
	в) (Qu - Gr	
V	а) Cord	SiO ₂ или Al ₂ O ₃
	б) Gr	
	в) Gr	

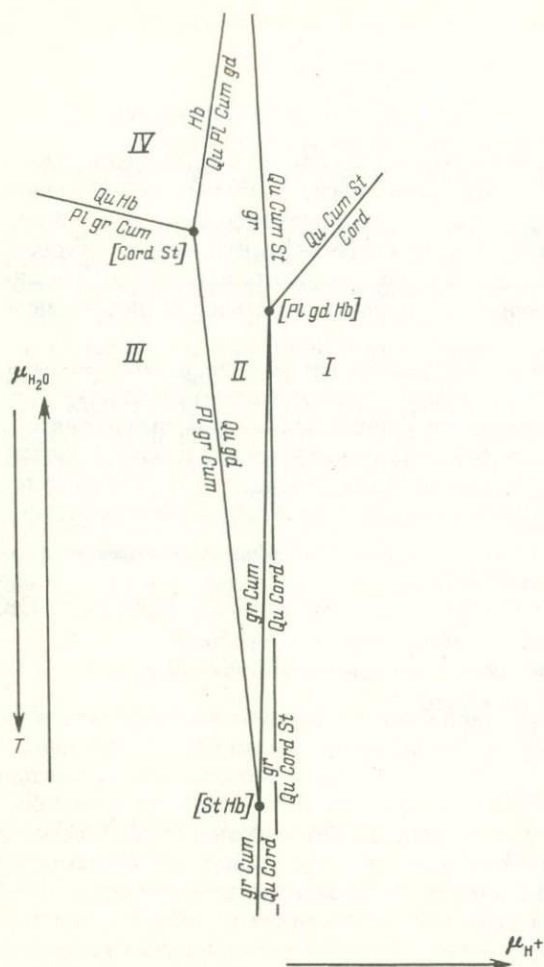


Рис. 1. Диаграмма в координатах $\mu_{H_2O}-\mu_{H^+}$ для парагенезисов зоны инертного поведения $SiO_2, Al_2O_3, MgO, Na_2O$ магнезиально-железистых метасоматитов района Вороньих тундр

В этой колонке объединены три главных типа зональных метасоматитов, парагенезисы которых обозначены буквами а, б, в и которые отличаются друг от друга, как будет показано ниже, режимом кислотности—щелочности процесса. На примере зональности типа б установлено повышение железистости граната по направлению к внутренним зонам (зона II, $Qu + Pl + Gd + Gr_{8,4} \rightarrow$ зона IV, $Qu + Gr_{9,0,2-91,7}$).

Для анализа условий образования выбраны четырехминеральные парагенезисы магнезиально-железистых метасоматитов, где инертными являются $SiO_2, Al_2O_3, MgO, Na_2O$. Геологические наблюдения над конкретными метасоматическими телами свидетельствуют о том,

что в этой зоне имело место последовательное появление парагенезисов в ряду $Qu + Pl + Cord + Gd \rightarrow Qu + Pl + Gr + Gd \rightarrow Qu + Pl + Gr + Cum \rightarrow Qu + Pl + Hb + Cum$. Для системы $SiO_2, Al_2O_3, MgO, Na_2O$ была построена диаграмма $\mu_{H_2O}-\mu_{H^+}$ (где μ_{H_2O} — химический потенциал воды, высвобождающейся в процессе дегидратации минералов) [5]. Здесь приводится часть этой диаграммы (рис. 1), на которой выделяются поля фаций метасоматитов с роговой обманкой (IV), куммингтонитовых метасоматитов с плагиоклазом и гранатом (III), плагиоклаз-жедрит-гранатовых метасоматитов, не содержащих роговой обманки и кордиерита (II) и кордиерит-содержащих метасоматитов (I). Из диаграммы следует, что переход от поля I к полю IV сопровождается повышением рН среды при снижении T° . Для обоснования такой качественной диаграммы предпринята попытка рассчитать ее в количественных координатах (рис. 2). При построении диаграммы $T - pH$ принимался во внимание тот факт, что в природных гидротермальных системах

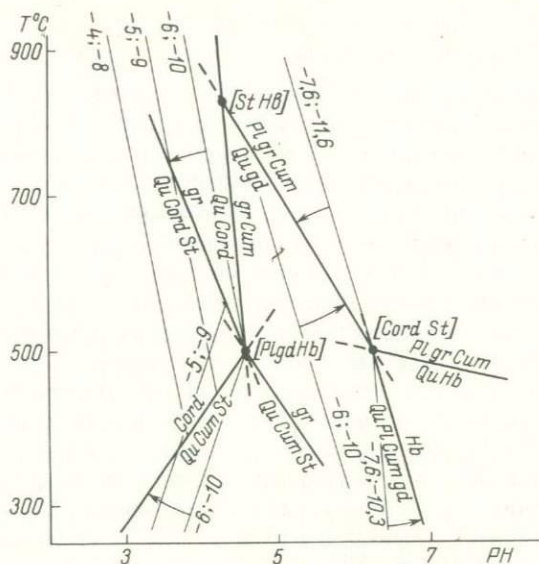


Рис. 2. Диаграмма в координатах $T^\circ - pH$ для парагенезисов зоны инертного поведения SiO_2 , MgO , Na_2O , Al_2O_3 магниезильно-железистых метасоматитов района Вороньих тундр

$P = 4000$ бар, $P_{H_2O} = 2000$ бар; тонкие линии – положение моновариантных равновесий при постоянной активности Ca^{++} и Fe^{++} , толстые – то же самое, но с учетом изменения активности Fe^{++} при изменении pH ; цифры около линии – десятичные логарифмы активностей Fe^{++} и Ca^{++} соответственно

с внешне задаваемой кислотностью активность конкретных ионизированных форм растворенных компонентов не является независимым фактором состояния системы [10]. Соответственно при построении диаграммы было учтено закономерное изменение активности простых катионов. Линии равновесий $Gr = Qu + Cum + St$ и $Qu + Hb = Pl + Gr + Cum$ проведены примерно в соответствии с качественной диаграммой, остальные линии рассчитаны с погрешностью, определяемой точностью термодинамических констант минералов и ионов в справочниках И.К. Карпова и др. [10] и Г.Б. Наумова и др. [13]. Константы для жедрита и куммингтонита рассчитаны по методу Л.В. Горбунова [6], а для ставролита с $F = 80\%$ – по материалам В.В. Федькина [19].

Имея в виду погрешность, с которой построена диаграмма, можно заключить, что в процессе метасоматоза существовал переход от слабокислой к щелочной обстановке, отражающий смену кислотного выщелачивания преобразованиями поздней щелочной стадии постмагматических изменений [11].

Особенности глубинного метасоматоза в Беломорско-Лапландском метаморфическом поясе

Беломорско-Лапландский пояс в свекофеннское время характеризовался проявлением зонального метаморфизма в режиме повышенных давлений (до 8–9 кбар) с тенденцией к снижению этой величины (до 6–7 кбар) в северо-западном направлении [7].

Наиболее детально процессы кислотного выщелачивания и сопряженного с ними основного метасоматоза исследованы на двух участках – в районе Хизоварского месторождения глиноземистого сырья и Шуерецких гранатовых месторождений. Выбор объектов для сравнительного анализа определялся заметными различиями термодинамических условий проявления рассматриваемых процессов. Судя по схеме минеральных фаций метапелитов, бедных калием [4], при температуре около 600°, определенной с помощью гранат-биотитового термометра [17], общее давление на Хизоваре было равным 6,5–7 кбар (о чем, например, свидетельствует устойчивость ассоциации роговой обманки, ставролита, кианита и плагиоклаза), а в районе Шуерецкой губы – 8–9 кбар (судя по устойчивости парагенезиса граната, жедрита и кианита). Оценки давлений (< 7 кбар на Хизоваре и 8 кбар на Шуерецкой) по коэффициентам распределения магния и кальция между гранатом и роговой обманкой не противоречат сделанным выводам.

Таким образом, различия в глубинности минералообразования, существовавшие во время формирования метаморфической зональности, сохраняются и на регрессивной стадии процесса. А отсюда следует, что фугитивность воды во флюиде, вызывающем метасоматические изменения пород, не была одинаковой при образовании рассматриваемых месторождений, что, как будет показано ниже, определяет принципиальные различия процессов кислотного выщелачивания в пределах сравниваемых участков.

Метасоматиты на месторождении Хизовара локализованы в зоне изоклиальной складчатости, ориентированной в северо-западном направлении. Мощность зоны измененных пород достигает 600 м. Следует подчеркнуть, что на этом участке выщелачиванию в значительной степени подвергнуты не только кислые породы – гнейсы, но и амфиболиты.

Приведем метасоматические колонки, характеризующие особенности метасоматоза на месторождении, которые более подробно рассматриваются в другой работе [5].

Обобщенная колонка кислотного выщелачивания:

	$\phi = Ki$	<i>Инертные компоненты</i>
I	Qu – Pl – Ky – St – Gr – Hb	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, MgO, Na ₂ O
II	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu – Pl – Ky – St – Hb} \\ \text{Qu – Pl – Ky – St – Gr} \\ \text{Qu – Ky – St – Gr – Hb} \end{array} \right.$	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, MgO
III	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Qu – Pl – Ky – Hb} \\ \text{Qu – Pl – Ky – St} \\ \text{Qu – Ky – St – Gr} \end{array} \right.$	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO
IV	Qu – Ky – St	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO
V	Qu – Ky	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
VI	Qu	SiO ₂

Во II зоне плагиоклаз резко повышает основность с №40 до № 80—90 за счет Са, высвободившегося из замещенного амфибола (обогащение перемещенным инертным компонентом, по Д.С. Коржинскому [12]). Судя по показателям преломления, по направлению к внутренним зонам проявлена тенденция к повышению железистости ставролита и граната.

Обобщенная колонка, характеризующая зональность магнезиальных метасоматитов, имеет следующий вид:

	$\phi = Ki$	Инертные компоненты
I	Qu - Pl - Gr - St - Hb	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, Na ₂ O
II	Qu - Gr - St - Pl	
	Qu - Gr - St - Hb	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO
	Qu - Pl - Gr - Hb	
III	Qu - Gr - St	
	Qu - Pl - Gr	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO
	Qu - Gr - Hb	
IV	Qu - Gr	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
V	Gr	SiO ₂ или Al ₂ O ₃

В этом случае по направлению к внутренним зонам колонки намечается повышение магнезиальности сосуществующих минералов [5].

Приведенные метасоматические колонки характеризуются рядом относительной подвижности компонентов, в котором из числа сильных оснований наиболее инертным является FeO, а MgO — наиболее подвижен.

Этими особенностями метасоматоз в глубинных метаморфических комплексах принципиально отличается от соответствующих преобразований в поясах с андалузит-силлиманитовым типом метаморфизма, где среди сильных оснований имеет место отчетливо выраженная инертность MgO и высокая подвижность CaO. Обратим внимание на то, что в приведенных колонках среди четырех минеральных ассоциаций отсутствуют парагенезисы Qu + Ky + Gr + Hb, а среди трехминеральных — Qu + Ky + Gr. Эти парагенезисы появляются в подобных колонках шуерецких метасоматитов. Отмеченные различия позволяют выяснить специфику проявления процессов на рассматриваемых участках.

В районе с. Шуерецкого кислотное выщелачивание и железомagneзиальный метасоматоз были изучены на гранатовых месторождениях Тербестров, Еловый Наволок и Солохина Луда [9].

Метасоматические породы перечисленных месторождений отчетливо приурочены к зоне изоклиальной складчатости северо-восточного простираения, которая пересекает все другие складчатые структуры района. В целом метасоматическая зона протягивается на расстояние более 15 км. В пределах месторождений метасоматиты стадии кислотного выщелачивания развиваются преимущественно по гнейсам. В значительно меньшей степени процессами выщелачивания затронуты амфиболиты, как правило, на контакте с сильно выщелоченными гнейсами. Различные типы метасоматической зональности кислотного выщелачивания, наблюдавшейся в амфиболитах, различающиеся по парагенезисам внутренних зон, отражены

в следующей обобщенной метасоматической колонке [5]:

	$\phi = Ki$	<i>Инертные компоненты</i>
I	Qu – Pl – Gr – St – Gd – Hb Qu – Ky – St – Gr – Gd – Pl	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, MgO, Na ₂ O
II	Qu – Pl – St – Gd – Hb Qu – Ky – Gr – Pl – Hb Qu – St – Gr – Pl ₃₅₋₄₀ – Hb Qu – Ky – Gr – Gd – St	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, MgO
III	Qu – Ky – Gr – Hb Qu – Ky – St – Gd Qu – Ky – Gr – Pl ₄₀₋₅₀	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO
IV	Qu – Ky – Gr	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO
V	Qu – Ky	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
VI	Qu	SiO ₂

Зональность магниезальных метасоматитов, развитых среди амфиболитов, представлена следующей обобщающей колонкой:

	$\phi = Ki$	<i>Инертные компоненты</i>
I	Qu – Pl – Gr – Gd – Hb Qu – Gr – Gd – Pl – St Qu – Gr – Gd – Ky – St Qu – Gr – Gd – Ky – Pl	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, Na ₂ O
II	Qu – Gr – Gd – St Qu – Gr – Gd – Ky Qu – Gr – Gd – Pl	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO
III	Qu – Gr – Gd Qu – Gr – Pl	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO
IV	Qu – Gr Qu – Gd	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
V	Gr Gd	Al ₂ O ₃ SiO ₂

Как и в предыдущем случае, среди сильных оснований MgO оказывается наиболее подвижным компонентом, тогда как CaO, а особенно FeO инертны, а выщелачивание граната осуществляется только на границе IV и V зон. Наблюдается эффект обогащения внешних зон перемещенным инертным компонентом – кальцием, что определяет заметное повышение основности плагиоклаза уже в III зоне колонки выщелачивания. В колонке магниезальных метасоматитов в этом же направлении намечается повышение магниезальности граната [5].

Выше отмечалось, что следствием большой глубинности минералообразования является меньшая величина фугитивности воды во флюиде на шурецких месторождениях по сравнению с Хизоварой. В то же время существуют заметные различия в характере минеральных парагенезисов рассмотренных участков, выявляющиеся, например, при изучении III зоны колонки выщелачивания и II зоны магниезального метасоматоза, где инертными компонентами являются SiO₂, Al₂O₃, FeO, CaO. Их сравнение, а также

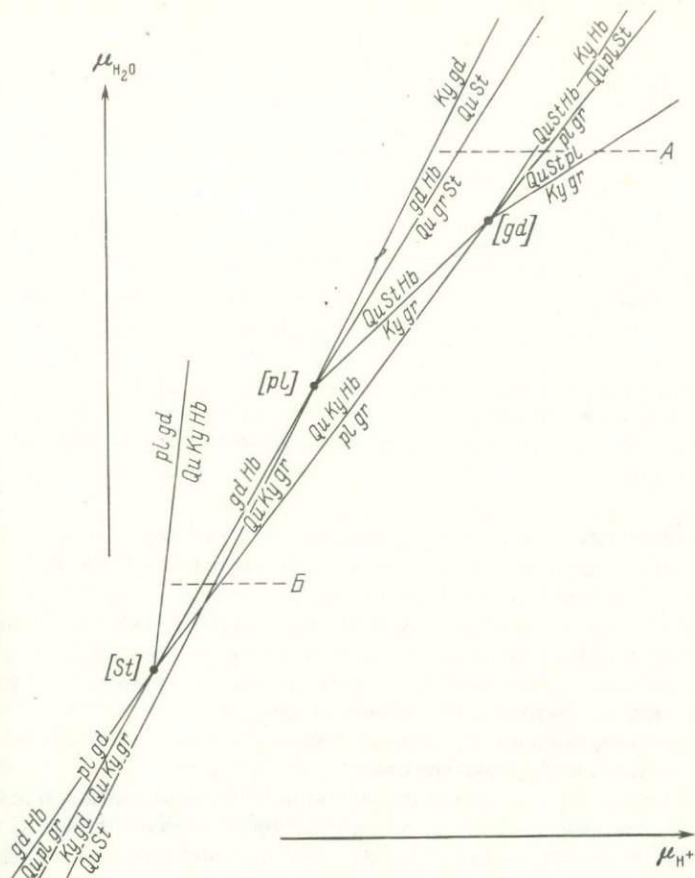


Рис. 3. Диаграмма в координатах μ_{H_2O} — μ_{H^+} для парагенезисов зоны инертного поведения SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , FeO глубинных метасоматитов

А — парагенезисы месторождения Хизовара, Б — парагенезисы Шуерецких месторождений

факт интенсивного выщелачивания амфиболитов на Хизоваре при слабом его проявлении в районе Шуерецкой губы заставляет прийти к заключению о большей кислотности метасоматизирующих растворов на первом участке по сравнению со вторым. Если же учесть характер проявления кислотного выщелачивания в малоглубинных комплексах андалузит-силлиманитовой фациальной серии, то можно сделать вывод о существовании некоторого интервала общего давления ($\sim 5,5-7,0$ кбар), в котором растворы приобретают (при прочих равных условиях) максимальную кислотность. Имея в виду, что в этом интервале общего давления величина P_{H_2O} — наибольшая (4–5 кбар) [3, 14], можно говорить об определенной зависимости кислотности растворов от величины P_{H_2O} , повышение которого вызывает увеличение кислотности растворов. Это не противоречит выводам [16] о том, что в природных гидротермальных системах с внешне задаваемой кислотностью (μ_{H^+}) существует экстремум при $P = P_{экс}$, отвечающий минимуму

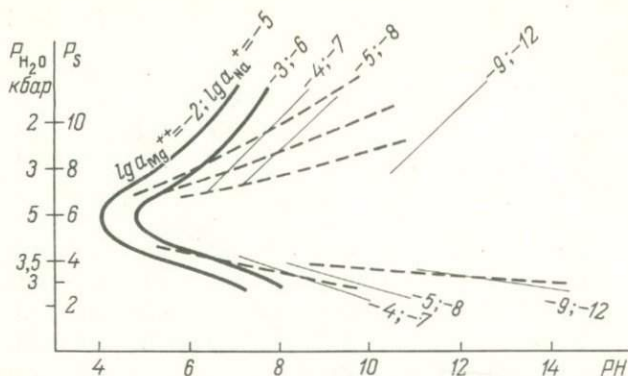


Рис. 4. Равновесие $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_{63} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Pl}_{30} + \text{St}_{60} + \text{H}^+$ в системе $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{FeO}, \text{CaO}$; $T = 600^\circ\text{C}$ $P_s = 8000$ бар

Пунктирные линии — положение равновесия при различном градиенте активности катионов

μ_{H^+} . Соответственно при $P > P_{\text{экс}}$ кислотность растворов возрастает. Отмеченные закономерности выявляются и при анализе условий образования глубинных метасоматитов на основе диаграммы $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}^+}$ (рис. 3). Из диаграммы следует, что парагенезисы, характерные для метасоматитов Хизовары, при прочих равных условиях ($T, P_{\text{общ}}$) формируются в более кислой обстановке при повышенном химическом потенциале H_2O ($\mu_{\text{H}_2\text{O}}$), прямо связанном с фугитивностью воды во флюиде.

Напротив, метасоматитам Шуерецких месторождений свойственна более щелочная обстановка при меньших величинах $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

Наличие экстремума кислотности растворов при максимальной величине $P_{\text{H}_2\text{O}}$ в области промежуточного интервала общего давления ($P_{\text{общ}} \approx 5,5 - 7$ кбар) можно показать на примере расчета моновариантного равновесия $\text{Cu} + \text{Gr} = \text{Qu} + \text{Pl} + \text{St}$ (рис. 4). Для расчета использовались константы минералов и ионов, взятых из справочников И.К. Карпова и др. [10] и Г.Б. Наумова и др. [13]. Константы для St с $f = 60\%$ были ориентировочно рассчитаны на основании материалов В.В. Федькина [19]. Легко убедиться в том, что другие равновесия, отраженные на качественной диаграмме $\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{H}^+}$ (рис. 3), обладают теми же свойствами. А это значит, что рассмотренные критические парагенезисы III зоны колонки выщелачивания при максимальном значении $P_{\text{H}_2\text{O}}$, достигающемся при средних величинах общего давления, формируются при минимальной для данной температуры pH раствора. Абсолютные значения этой величины существенно зависят от активностей вполне подвижных катионов.

Последние же, как отмечалось выше, не являются независимыми факторами равновесия, а меняются закономерно с изменением кислотности-щелочности среды. Как видно на диаграмме $P_{\text{H}_2\text{O}} - \text{pH}$ (рис. 4), при учете этой зависимости минимум pH на кривой равновесия $\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{Gr} = \text{Qu} + \text{Pl} + \text{St}$ становится еще более отчетливым.

Выводы

Сравнительный анализ колонок кислотного выщелачивания кварц-андалузитовой и кварц-кианитовой фаций, формирующихся в комплексах разной глубинности, приводит к заключению о существенно различных рядах подвижности сильных оснований. Это определяет различие в характере и направленности основного метасоматоза, следующего непосредственно за выщелачиванием.

В малоглубинных комплексах магнезиальные кордиерит-жедритовые и кордиерит-ставролитовые метасоматиты формируются первыми и локализуются непосредственно в телах вторичных андалузитовых кварцитов или на их контакте с основными породами. Железистые гранатовые и гранат-жедритовые породы приурочиваются к телам амфиболитов, пересекают магнезиальные породы. Еще более поздними являются магнезиально-железисто-кальциевые метасоматиты. Устанавливается, что переход от магнезиальных к железистым метасоматитам отражает эволюцию раствора от нейтрального к слабощелочному. Последнее объясняет выявленную эмпирически связь медноколчеданных руд с магнезиальными, а полиметаллических руд с железистыми и магнезиально-железисто-кальциевыми метасоматитами [18].

В глубинных комплексах переотложение относительно инертных кальция и железа происходит непосредственно в периферических частях зональных тел, подвергнутых кислотному выщелачиванию. Магнезиальные гранат-жедритовые (со ставролитом, кианитом и плагиоклазом) и гранат-ставролит-роговообманковые метасоматиты образуют более поздние самостоятельные тела, локализующиеся вне зон выщелачивания.

Существует максимум кислотности метасоматизирующих растворов, отвечающий средним величинам общего давления (5,5–7 кбар). Его наличие в определенной степени объясняет приуроченность мусковитовых пегматитов, формирующихся в кислых средах, к метаморфическим комплексам кианит-силлиманитового типа умеренно высоких давлений [15]. В то же время низкие значения рН растворов при регрессивных изменениях подобных комплексов Балтийского щита являются причиной отсутствия в них богатого реометаморфического сульфидного медноколчеданного и особенно полиметаллического оруденения [18].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Болотов В.И.* Характеристика метасоматических образований регрессивного этапа регионального метаморфизма (на примере зоны Колмозеро-Воронья). — В кн.: *Метаморфизм докембрийских комплексов. Апатиты: Наука, 1976, с. 105–110.*
2. *Болотов В.И., Белолипецкий А.И.* Минеральные парагенезисы и метаморфизм пород амфиболитового комплекса зоны Колмозеро-Воронья. — В кн.: *Материалы по геологии и металлогении Кольского полуострова. Апатиты: Наука, 1972, вып. 3, с. 205–210.*
3. *Глебовицкий В.А.* Проблемы эволюции метаморфических процессов в подвижных областях. Л.: Наука, 1973. 128 с.
4. *Глебовицкий В.А.* Схема минеральных фаций и термодинамический режим метаморфизма. — В кн.: *Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976, с. 105–120.*
5. *Глебовицкий В.А., Бушмин С.А.* Кислотное выщелачивание и Fe–Mg метасоматоз в метаморфических комплексах Балтийского щита. — В кн.: *Процессы глубинного петрогенезиса и минералогении в докембрии СССР. Л.: Наука, 1978, с. 78–91.*

6. Горбунов Л.В. Метод приближенного расчета термодинамических величин композиций окислов и кристаллогидратов. — ЖФХ, 1971, № 7, с. 1626–1628.
7. Земная кора восточной части Балтийского щита. Л.: Наука, 1977. 256 с.
8. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. М.: Наука, 1972. 160 с.
9. Игнатьев И.А. Амфиболиты, гранатовые гедрититы и слюдиты окрестностей с. Шурецкого. — Труды Петрограф. ин-та, 1934, вып. 6, с. 65–82.
10. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии: (Справочник). Иркутск: Наука, 1971. 385 с.
11. Кориковский С.П. Метаморфизм, гранитизация и постмагматические процессы в докембрии Удокано-Становой зоны. М.: Наука, 1967. 298 с.
12. Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 335–456.
13. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
14. Перчук Л.Л. Режим воды и углекислоты при метаморфизме и гранитизации. — В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976, с. 68–78.
15. Салье М.Е., Глебовицкий В.А. Металлогеническая специализация пегматитов. Л.: Наука, 1976. 188 с.
16. Самойлов В.С. О возможном влиянии давления на кислотность минералообразующей среды. — В кн.: Ежегодник 1971 Сибирского отделения Института геохимии. Иркутск, 1972, с. 177–181.
17. Термо- и барометрия метаморфических пород. Л.: Наука, 1977. 206.
18. Турченко С.И. Металлогения метаморфогенных сульфидных месторождений Балтийского щита. Л.: Наука, 1978. 217 с.
19. Федькин В.В. Ставролит. М.: Наука, 1975. 272 с.

УДК 550.4.553.661.2

Е.И. Венцловайте

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКОЛУРУДНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ КОРБАЛИХИНСКОГО КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА РУДНОМ АЛТАЕ

Характер метасоматических изменений пород, вмещающих Корбалихинское колчеданно-полиметаллическое месторождение, в значительной степени обусловлен эволюцией кислотно-основного режима рудообразующих растворов. Околорудные преобразования накладываются на минеральные ассоциации, связанные с площадным изменением.

Корбалихинское колчеданно-полиметаллическое месторождение приурочено к осадочно-вулканогенным породам давидовской свиты верхнего девона. Гидротермально-метасоматические породы в районе месторождения контролируются теми же разрывными структурами, которые обусловили и отложение руд. Основное значение имели субмеридиональный крутопадающий разлом ($60-80^{\circ}C$), носящий сбросово-сдвиговый характер, и сопряженная с ним зона мелких надвигов и взбросов северо-западного простирания [3]. Полоса измененных и новообразованных пород приурочена к наиболее мобильному участку месторождения. По простиранию она прослеживается на расстоянии около 700 м, а по падению — 600 м, мощность ее исчисляется более 200 м. Проявляются две характерные зоны: хлорит-кварцевых и кальцит-талк-хлоритовых пород. Первая зона обычно

располагается ниже по разрезу. Ее метасоматиты образуются по вулкано-генным породам кислого состава, имеют постепенные переходы к породам, не испытавшим околорудных превращений, и составляют зональность, напминающую зональность кислотного выщелачивания.

Характерным для хлорит-кварцевых зон является вытеснение хлоритом серицита, а не наоборот, как это наблюдается в типичных зонах кислотного выщелачивания. Для выяснения режима устойчивости хлорита и серицита в этой зоне были проведены термодинамические расчеты предполагаемых химических реакций [4]. Составленные диаграммы показывают, что парагенезис хлорит + кварц возникает в условиях высокой активности магния (превышающей в 7–8 раз активность калия), при более высоких температурах (350–400°С) и в менее кислотных условиях (рН 4–5) по сравнению с условиями образования серицит-кварцевого парагенезиса. К тому же более низкий потенциал серы в гидротермальных растворах также способствует развитию хлорит-кварцевого парагенезиса.

По разрезу выше зоны хлорито-кварцевых пород располагается зона кальцит-талк-хлоритовых образований. Она возникла в две временные подстадии: пирит-хлоритовую и кальцит-талковую. Продукты обеих подстадий совмещаются в пространстве, образуя полосу кальцит-талк-хлоритовых пород протяженностью около 400 м и мощностью до 100 м.

В начале процесса аргиллиты, алевролиты, туфогенные песчаники и гравелиты андезито-дацитового состава превращаются в пирит-хлоритовые породы. Образование пирит-хлоритовых пород идет с привнесением магния, количество которого увеличивается в 5–6 раз по сравнению с исходной породой. Содержание железа также увеличивается. Полностью выносятся из системы натрий, калий, кальций. Уменьшается количество кремния. Алюминий и титан остаются в почти неизменных состояниях. Возникают хлориты типа пикнохлорита, клинохлора. Менее характерны диабантит и пеннин. После некоторых тектонических подвижек, которые достаточно сильно брекчируют и рассланцовывают пирит-хлоритовую породу, в систему приходят гидротермальные растворы, обогащенные углекислотой и кальцием. Развивается талк, кальцит, меняют состав хлориты.

Процесс образования хлорита, талка, кальцита и пирита происходил в условиях инертного поведения магния, кальция и железа. Инертность кальция определяется наличием образующегося кальцита, ибо имеющаяся в его составе углекислота — один из наиболее подвижных компонентов в любом метаморфическом и метасоматическом процессе. На инертность железа указывает присутствие в породах пирита. Сера, входящая в состав сульфида железа, также являлась вполне подвижным компонентом и привносилась из глубины.

Магний при замещении магниезального хлорита тальком целиком переходил из замещенного минерала в состав заместителя (талка) и вел себя инертно так же, как и железо, которое, высвобождаясь из хлорита, шло на образование пирита.

Кремний при процессе замещения хлорита тальком и карбонатом был, по-видимому, в несколько более растворимом и подвижном состоянии и постепенно накапливался в растворах по мере возрастания интенсивности процесса, который происходил с увеличением активности углекислоты в растворах. Это хорошо согласуется с исследованиями А.И. Захарченко [7],

который показал, что с возрастанием CO_2 в растворах SiO_2 становится все более растворимым. Кремний начал выпадать из раствора лишь в конечные стадии процесса в виде свободного кварца, который начал замещать и вытеснять тальк. С появлением парагенезисов с кварцем инертным компонентом становится кремний, а магний переходил во вполне подвижное состояние. Условия образования перечисленных минералов, возникших в кальцит-тальковой подстадии, рассмотрим в координатах pH–T. Для расчета брались следующие типы реакций: $3\text{Mg}_{5,0}\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_{1,50}\text{Si}_{3,20}\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 1,8\text{H}_2\text{S} + 10,4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 5\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 0,9\text{FeS}_2 + 4,5\text{Al}^{+3} + 35,60\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{e}$. Расчет велся по методике, описанной Р.М. Гаррелсом и Ч.Л. Крайстом [5]. Активности компонентов ионов и веществ подбирались по имеющимся данным концентраций компонентов в газовой-жидких включениях, в термальных водах и по результатам растворимости этих компонентов [12, 15, 5].

На рис. 1 изображены результаты расчетов полей устойчивости фиксированных составов клинохлора, пеннина, талько-хлорита, талька, кварца и пирита. Из диаграммы следует, что с понижением щелочности поле устойчивости клинохлорита сменяется полем развития пеннина. Пеннин образуется в достаточно широком диапазоне pH (5,3–9) и температур (250–550°). С понижением щелочности (pH ≈ 5) пеннин вытесняется тальком, с уменьшением температуры он сменяется талько-хлоритом.

С увеличением интенсивности метасоматического процесса устанавливается на месторождении следующий ряд изменений хлоритов: клинохлор → пеннин → талько-хлорит с переходом в тальк. По химизму в составе хлоритов идет увеличение содержания кремния, в меньшей мере — магния и соответственно уменьшение алюминия и железа. Вынос глинозема и образование малоглиноземистого хлорита в парагенезисе с тальком отмечается на тальковых Уральских месторождениях: Кирьябское, Пугачевское, Бикиляр и др. [8]. Как видим, такая направленность в метасоматическом процессе достаточно широко распространена. Параллельно с развитием малоглиноземистых хлоритов и талька осаждается кальцит. Поле устойчивости кальцита в координатах pH–T при активности $\lg a\text{Ca}^{+2} = -3$ и $\lg a\text{H}_2\text{CO}_3 = -0,8$ совпадает с полем развития пеннина, талько-хлорита и талька (рис. 1, усл. 11). Характерно, что кальцит развивается в основном висячем боку зоны, где pH среды колебалась в пределах 5–7.

В лежащем боку зоны гидротермального изменения кальцит вытесняется кварцем. Хлориты в парагенезисе с ним становятся более железистыми и глиноземистыми (пикнохлорит, диабанит, клинохлор). Парагенезисы с кварцем образовывались в более кислой среде (pH = 4–5).

Таким образом, как интенсивность метасоматического процесса, так и смена минеральных парагенезисов в вертикальном разрезе метасоматитов зависели от меняющихся кислотно-щелочных условий среды при относительно постоянной температуре (300–400°С)*.

*Методами гомогенизации и декрепетации газовой-жидких включений Н.Н. Шатагиным [14] для кальцит-тальковой подстадии минералообразования были получены следующие температуры: 310–210°С (гомогенизация), 350–250°С (декрепетация). Термодинамическими подсчетами мы установили несколько более высокие температуры (400–275°С), которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

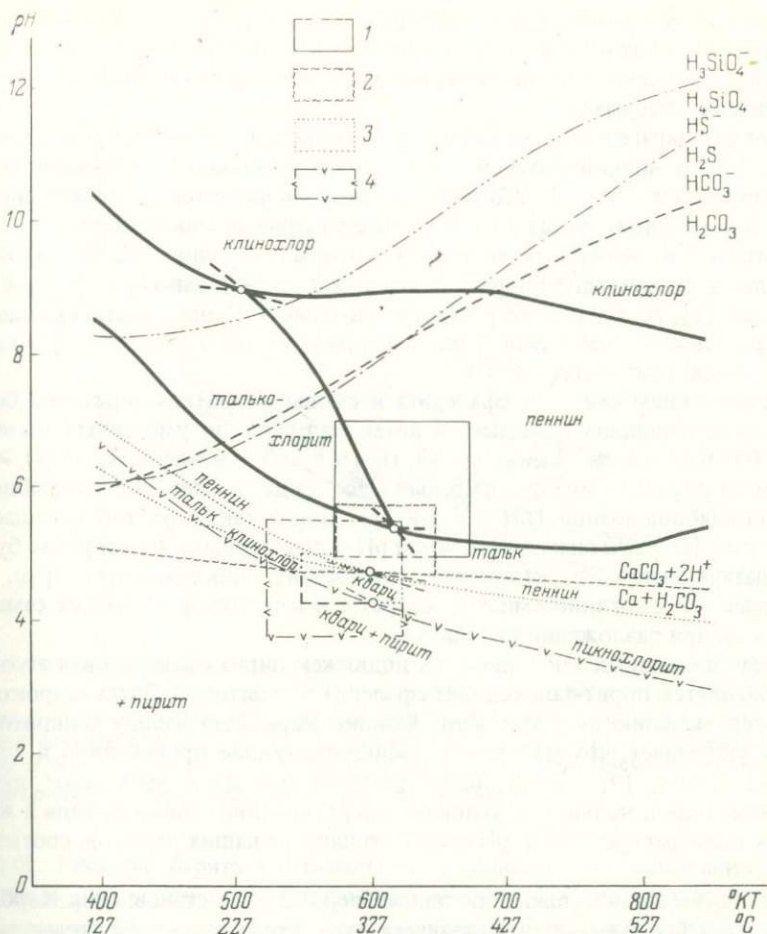


Рис. 1. pH-T диаграмма минералообразования для кальцит-тальковой подстадии
 1, 2, 3, 4 — области наиболее вероятного минералообразования в условиях собственно I, II, III, IV

I — инертное поведение Mg, Fe, $\log a Al^{+3} = -20$; $\log a H_4SiO_4 = -5$; $\log a HS^- = -2$, $\log a H_3SiO_4 = -5$, $\log a H_2S = -2$, $P_{H_2O} = 200$ атм, $E = -4$; II — $\log a Ca^{+2} = -3$, $\log a H_2CO_3 = -0,8$; III — инертное поведение Si, Fe, $\log a Al^{+3} = -7$, $\log a Mg^{+2} = -5$, $\log a H_2S = -2$, $\log a HS^- = -2$, $P_{H_2O} = 200$ атм, $E = -0,4$; IV — инертное поведение Si и Fe, $\log a Al^{+3} = -7$, $\log a Mg^{+2} = -5$, $\log a H_2S = -2$, $\log a HS^- = -2$, $P_{H_2O} = 200$ атм, $E = -0,4$

$\frac{H_3SiO_3}{H_4SiO_4}, \frac{HS^-}{H_2S}, \frac{HCO_3^-}{H_2CO_3}$ — кривые равновесия диссоциации кислот при одинаковых активностях компонентов

Осаждение рудных минералов и образование медноколчеданных и колчеданно-полиметаллических руд происходило после некоторых тектонических подвижек, фиксируемых дроблением участков прерудных метасоматитов, подновлением и возникновением новых тектонических швов. Среди указанных руд отмечаются сменяющие друг друга во времени минеральные

ассоциации: пирротин-халькопиритовая, пирит-сфалеритовая и пирит-халькопирит-сфалерит-галенитовая. В минеральных парагенезисах ранней ассоциации принимают участие магнетит, кубанит. Сфалерит этой ассоциации относится к марматиту.

Наличие парагенезиса халькопирит + пирротин + магнетит указывает на относительно низкий потенциал серы и относительно более высокий потенциал кислорода [10]. Это подтверждается и наличием более железистых хлоритов (пикнохлорита) в парагенезисе с рудными минералами.

Магнетит в водных растворах, в которых величина $(\Sigma S) = 0,001N$, стабилен в присутствии пирротина или без него, — только при высокой щелочности [1]. Для 250°C pH раствора примерно 9. Наши расчеты указывают на стабильность диабантита и пикнохлорита также в щелочных условиях (pH 7–8 при температуре 300°C).

С появлением светлого сфалерита и смены пирротина пиритом в более поздних ассоциациях повышается потенциал серы до умеренных значений (при 800 К он равен 13 ккал/моль). При $T = 250^\circ\text{C}$ и значениях $(\Sigma S) \geq 0,1$ в момент образования сфалеритовых масс среда должна быть от слабокислой до слабощелочной (pH = 5–8) [1]. Пирит также охотно замещается хлоритом. По расчетам с понижением pH среды первыми из хлоритов будут замещаться наиболее железистые (диабантит, пикнохлорит) (рис. 2). Наиболее высокоглиноземистые хлориты и клинохлор останутся самыми стойкими при разложении их пиритом.

После локальных тектонических подвижек пирит-сфалеритовая ассоциация сменяется пирит-халькопирит-сфалерит-галенитовой. Здесь широко отмечается мельниковит, марказит. Обилие марказита наряду с пиритом в рудах указывает, что массовое сульфидоотложение происходило в слабокислой среде [9]. Здесь шире развиты нерудные минералы: кварц, хлориты, тальк, кальцит. В условиях инертного поведения кремния и железа для температуры 250°C pH среды, по данным наших расчетов, соответствует 5–6.

Все перечисленное выше составляет первый этап становления Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения. Незначительные проявления калиевого метасоматоза и связанного с ним барит-полиметаллического оруденения относится ко второму этапу формирования месторождения. Между первым и вторым этапами фиксируется тектоническая активизация, выразившаяся в подновлении и в возникновении новых мелких трещин.

В предрудных метасоматитах второго этапа развивается серицит, хлорит, кварц, доломит. Развитие серицита в предрудных метасоматитах свидетельствует о действии кислых и слабокислых растворов (pH 2,8–5,7) при температуре 250°C [11].

Устойчивость доломита также указывает на более кислую обстановку (pH 5), чем в момент образования кальцита (pH 5–7) (см. рис. 1) в метасоматитах первого этапа формирования месторождения. Среди рудных минералов второго этапа широко развиты галенит, блеклая руда — теннантит [14]. Менее распространены сфалерит и халькопирит. Характерным является развитие борнита, халькозина (немного), серебра, золота, барита, ангидрита — гипса. Факт появления борнита и халькозина указывает на относительно высокий потенциал серы, а также более окислительную обстановку

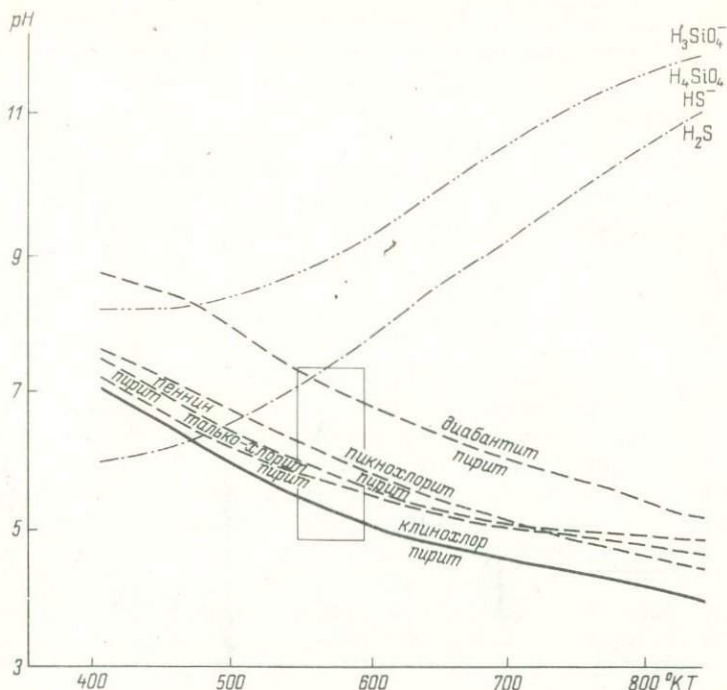


Рис. 2. Порядок разложения хлоритов пиритом при снижении pH и T в условиях инертного поведения Fe $\log a \text{Al}^{+3} = -7$, $\log a \text{Mg}^{+2} = -5$, $\log a \text{H}_4\text{SiO}_4 = -5$, $\log a \text{H}_2\text{SiO}_4 = -5$, $\log a \text{H}_2\text{S} = -1$, $\log a \text{HS}^- = -1$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 200$ атм, $E = -0,4$. Прямоугольником обозначена область наиболее вероятного минералообразования

[10]. Развитие барита указывает, что в условиях его устойчивости величина μ_{O_2} не может сильно превышать значений μ_{O_2} , соответствующих сульфидно-сульфатной границе, а это отвечает pH 7–8 для $T = 250^\circ\text{C}^*$ и (ΣS) 0,1. Близко по времени образования барита, но на несколько большей глубине (50–100 м) возникает ангидрид, который при регрессивном характере изменений замещается гипсом. О причинах пространственной разобщенности барита и ангидрита–гипса трудно судить, хотя известно, что для осаждения барита из гидротермальных растворов, в которых сера находится в окисленном состоянии, важную роль играет падение температуры. В то же время этот же фактор (по крайней мере, до 200°C), наоборот, увеличивает растворимость ангидрита [13]. Однако повышение давления тоже повышает растворимость ангидрита. Учитывая несколько более высокую кислотофильность ангидрита по сравнению с баритом [6], можно предполагать, что главной причиной их разобщенности являлись кислотно-щелочные свойства среды, т.е. в момент осаждения ангидрита значения pH среды должны были быть ниже, чем в участках образования барита.

*По данным Н.Н. Шатагина [14], температуры гомогенизации газовой-жидких включений в баритах определены от 140 до 278°C . Преобладают замеры с температурой 220°C .

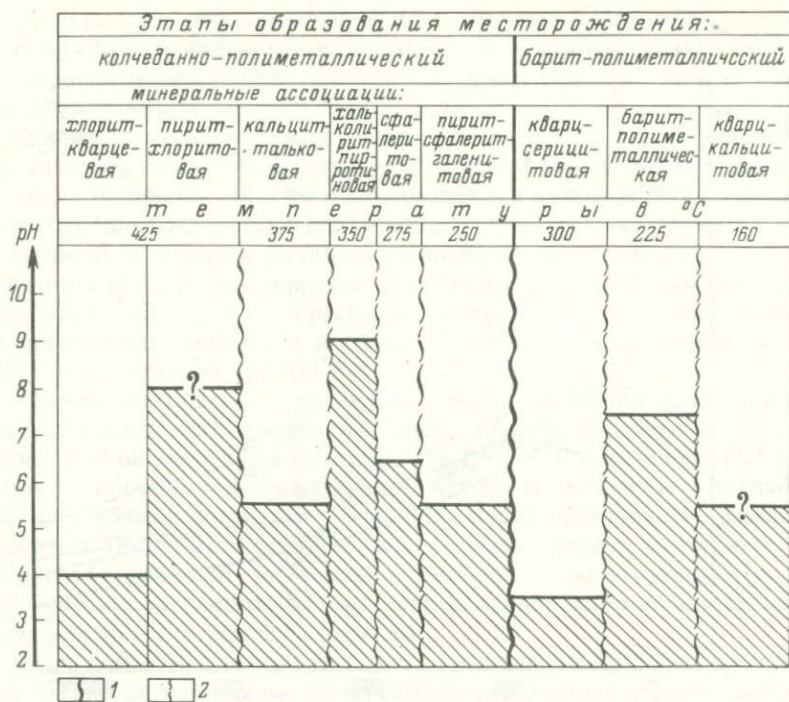


Рис. 3. Температурные и кислотно-основные условия образования месторождения
Тектонические подвижки: 1 – повсеместные; 2 – локальные

Это как будто бы подтверждается и геологическими наблюдениями: ангидрит-гипс распространен в местах широкого развития пирита, халькопирита, талька, т.е. минералов, являющихся более кислотофильными [6], чем кальцит, галенит, которые часто ассоциируются с баритом.

Формирование месторождения заканчивается широким развитием комплекса пострудных кварцевых и кальцитовых прожилков, включающих мелкие вкрапления галенита, сфалерита, халькопирита, пирита, гематита.

Образование всех метасоматитов, связанных со становлением месторождения, происходило практически при постоянном статическом давлении, в неспокойной тектонической обстановке, выразившейся наиболее четко на границе двух этапов формирования месторождения и внутри первого этапа, между формированием пирит-хлоритовой и кальцит-тальковой ассоциаций (рис. 3).

Температуры образования месторождения колеблются в пределах 160–400 °С. Они постепенно уменьшаются к концу метасоматического процесса и лишь в начале второго этапа становления месторождения отмечается некоторое повышение температуры (см. рис. 3). Наиболее высокой (300–400 °С) она была в момент образования хлорит-кварцевых и кальцит-тальковых минеральных ассоциаций. Для рудных минеральных парагенезисов характерна температура 300–225 °С. Наиболее низкие значения температу-

ры приходится на заключительный момент образования месторождения — в момент развития кварцевых и кальцитовых прожилков (160°C)*.

Причиной понижения температуры гидротермальных растворов, вероятно, является затухание метасоматического процесса и его регрессивная направленность. Падение температуры растворов, по-видимому, надо считать главной причиной окисления серы [10]. Подтверждением этого может служить окислительно-восстановительный потенциал, который, начиная от условий, характерных для образования пирротина, имел тенденцию роста вплоть до условий возникновения барита и ангидрита. Нельзя объяснять явления окисления серы только близповерхностными условиями образования минералов, обогащенных серой, так как разница в глубинности их развития невелика (50–60 м).

Наиболее сильные колебания (3,5–9) испытывали значения pH гидротермальных растворов (см. рис. 3). Отмечаются следующие закономерности. Предрудные метасоматические процессы в обоих этапах начинались в кислой обстановке (pH 3,5–4). Отложение первых минералов рудных ассоциаций (с учетом температур) [2] происходило в слабощелочных условиях (pH 8–9). В обоих этапах рудоотложение заканчивалось постепенным окислением гидротермальных растворов до нейтральных и слабокислых значений pH (5,5–6). Таким образом, для каждого этапа в общем имело место волнообразное изменение кислотности растворов с дополнительным осложнением в первом этапе, выразившемся в падении pH растворов. Характерно, что данное поокисление растворов произошло после значительных повсеместных тектонических подвижек и что это можно связать с поступлением новых порций гидротермальных растворов. Данный вывод подтверждается появлением новых минералов: талька, кальцита и новообразованного хлорита (талькохлорита). В систему привносится кальций и углекислота.

На основе всего изложенного можно прийти к следующему выводу: образование Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения в целом происходило в условиях повышенной основности среды минералообразования на фоне более высоких температур, чем у сходных месторождений Рудного Алтая. Отражением этого явились отсутствие на месторождении в предрудных метасоматитах нормальной колонки зоны кислотного выщелачивания, широкое развитие магниезиального метасоматоза, выразившееся в образовании хлорита, талька, а также наличие определенных парагенезисов рудных минералов (халькопирит + пирротин + магнетит), повышенная обогащенность элементами-примесями: висмутом, индием, мышьяком, бором и др.

Следует отметить, что кислотность условий образования предрудных метасоматитов зависит в основном от щелочно-метальности потока и в меньшей мере от субстрата изменяемых пород. Это подтверждается широким развитием хлорита как в кремнекислых породах, так и в глиноземистых осадочных образованиях. Отличен лишь состав хлоритов. В осадочных породах они более глиноземистые и менее железистые.

*По данным гомогенизации [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Барнс Х., Куллеруд Г. Равновесия в системе Fe-As-S в водных растворах, содержащих серу, и их корреляция с рудоотложением. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Мир, 1966, с. 251—314.
2. Бартон П. Химизм рудоотложения и проблема переноса элементов. — В кн.: Геохимические исследования. М.: Иностранная литература, 1961, с. 123—130.
3. Венцловайте Е.И., Шатагин Н.Н. Вопросы генезиса Корбалихинского и Зареченского полиметаллических месторождений на Рудном Алтае. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1969, № 9, с. 67—83.
4. Венцловайте Е.И. Особенности метасоматической колонки зоны кислотного выщелачивания Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай). — В кн.: Современные методики петрологических исследований. М.: Наука, 1976, с. 136—141.
5. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 362 с.
6. Жариков В.А. Кислотно-основные характеристики минералов. — Геология руд. месторождений, 1967, т. 9, № 5, с. 75—89.
7. Захарченко А.И. Минерализующие растворы и генезис кварцевых жил: На опыте изучения кварцевых жил Памира и включений растворов в минералах. — Материалы ВСЕГЕИ. Нов. сер., 1955, вып. 6, с. 78—85.
8. Коренбаум С.А. Минеральные парагенезисы тальковых месторождений. М.: Наука, 1967. 326 с.
9. Королев Д.Ф., Козеренко С.В. Экспериментальное изучение условий образования сульфидов железа из растворов. — Докл. АН СССР, 1965, № 6, с. 113—116.
10. Маракушев А.А., Безмен Н.И. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования. М.: Наука, 1972. 310 с.
11. Омеляненко Б.И. О физико-химических условиях процессов околорудного изменения типа березитизации. — В кн.: Метасоматиты и другие вопросы физико-химической петрологии. М.: Наука, 1968, с. 132—137.
12. Ходаковский И.Л. Характеристика гидротермальных растворов по данным изучения газовой-жидкой включений в минералах. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965, с. 165—172.
13. Холланд Г.Д. Жильные минералы в гидротермальных месторождениях. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 123—128.
14. Шатагин Н.Н. Статистическая оценка факторов рудообразования. М.: Изд-во МГУ, 1972. 211 с.
15. Эллис А.Дж. Химия некоторых исследованных гидротермальных систем. — В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970, с. 87—94.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И МАГМАТИЧЕСКИЕ
РАСПЛАВЫ

УДК 549.623.7.001.5

*В.Н. Румянцев, И.Г. Ганеев*ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ
КАК ОСНОВНОЙ МЕХАНИЗМ ЭВОЛЮЦИИ
КИСЛОТНОСТИ-ЩЕЛОЧНОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Эволюция кислотности-щелочности послемагматических растворов признается основной причиной рудообразования и изменения вмещающих пород [7, 8]. Это обстоятельство определяет важность для теории рудообразования понимания природы непостоянства во времени химизма гидротермальных растворов.

Согласно данным многочисленных анализов химического состава газожидких включений в минералах в широком диапазоне температур и давлений, химический фон гидротермальных растворов определяется водой, углекислотой и хлоридом натрия. Постоянное присутствие в составе включений хлорида натрия и углекислоты не случайно, оно обусловлено их низкой растворяющей способностью, в большинстве случаев мало отличающейся от таковой у чистой воды.

То обстоятельство, что минералообразующий раствор, вероятнее всего, представляет собой раствор "отработанный", характеризующий солевой и газовый состав среды в зоне кристаллизации минерала, создает дополнительные трудности для интерпретации химизма и реконструкции условий мобилизации минерального вещества. В то же время ограниченный набор компонентов и отчетливое осознание того, что поступающие в распоряжение исследователей материалы характеризуют лишь конечные продукты реакций в значительной мере облегчают эту задачу, накладывая определенные ограничения на выбор возможных реакций. При таком подходе с необходимостью вытекает, что при теоретическом анализе или экспериментальном моделировании предпочтительной является такая схема, по которой в составе продуктов реакции образуются указанные вещества [5]. При теоретическом и экспериментальном исследовании эволюции кислотно-щелочного гидротермальных растворов необходимо также возможно более полный учет факторов как чисто физико-химического, так и геологического порядка.

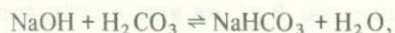
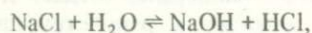
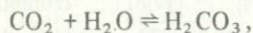
Наиболее строгий анализ изменения кислотности гидротермальных растворов с температурой должен проводиться с учетом сопряженного изменения констант диссоциации и гидролиза всех основных компонентов [9]. На основании проведенных физико-химических расчетов авторами указанной работы показано, что в интервале температур 150–350°C

водный раствор хлорида калия (как аналога NaCl) обладает кислотными свойствами, а при 350°C происходит инверсия свойств и раствор становится щелочным.

Существование температурной зависимости эволюции кислотности хлоридных растворов может быть выявлено экспериментально при сравнительном изучении растворимости минерала в воде и водном растворе хлорида щелочного металла. Удобным объектом для исследований является кварц, растворимость которого заметно реагирует на изменения кислотности среды. Сравнительные данные по растворимости кварца в воде и водных растворах хлорида натрия различной концентрации (1 М KCl, а также 1, 2 и 3 М HCl, 0,5 М NaCl + 0,1 М NaHCO₃) при температурах 200, 250, 300 и 350°C при постоянном давлении 500 ат, полученные в равновесных условиях по усредненным значениям из значительного числа определений, приведены в табл. 1. Опыты проводились в автоклавах, футерованных фторопластом.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что растворимость кварца в водных растворах хлоридов щелочных металлов при температурах до 300°C несколько ниже, чем в чистой воде. Растворимость кварца в водных растворах соляной кислоты снижается по сравнению с водой (см. табл. 1). Снижение его растворимости действительно может свидетельствовать о кислотном характере среды. Правда, различие в растворимости составляет всего тысячные доли весового процента, что говорит о слабом проявлении кислотных свойств водных растворов хлоридов щелочных металлов. При этом подобные свойства у хлорида натрия выражены в меньшей степени, чем у хлорида калия. Выше 300°C растворимость кварца в растворе 1 М NaCl начинает заметно превосходить растворимость в чистой воде.

Введение в систему бикарбоната натрия, появление которого в природных условиях особенно при сравнительно невысоких (до 300°C) температурах неизбежно ввиду протекания реакций.



приводит к резкому увеличению растворимости кварца, что свидетельствует о приобретении раствором щелочных свойств.

Другим возражением против правомерности применения модели Г.Б. Наумова и В.А. Дорофеевым к описанию эволюции кислотности в реальной природной обстановке является полное игнорирование ими возникновения эффекта пространственной химической (кислотно-щелочной) дифференциации в газодных растворах при наличии в системе градиента температур.

Как следует из условий залегания рудных тел, имеющих нередко крутое падение и протяженность в сотни и даже тысячи метров, существование температурного градиента вокруг рудных тел и в них самих — неотъемлемая и характерная черта эндогенного минералообразования [3]. Экспериментальные исследования эволюции кислотности-щелочности гидротермальных растворов, проведенные с учетом наличия в системе этого обязательного параметра, позволили обнаружить существование в подоб-

Таблица 1

Растворимость кварца в воде и водных растворах хлоридов щелочных металлов при температурах 200–350°С (давление 500 ат).

Растворимость г/л											
t °С	H ₂ O	Водный раствор NaCl, моль/л					i М KCl	0,5 М NaCl + 0,5 М NaHCO ₃	Водный раствор NaCl, моль/л		
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0			1,0	2,0	3,0
200	0,271	0,210	0,244	—	0,177	0,162	0,172	0,412	—	—	—
250	0,54	0,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	0,85 0,80*	0,84	0,79	0,78	0,80	0,70	—	—	0,77	0,67	—
350	1,10*	—	1,58	—	—	—	—	—	—	—	—

* По данным [14].

ных условиях эффекта пространственной химической дифференциации, непредсказуемого теории.

Сущность эффекта состоит в пространственном разобщении продуктов гидролиза, приводящем к кислотно-щелочной дифференциации исходных растворов электролитов. Техника и методика проведения экспериментальных исследований, объектом которых являлись водные растворы карбоната, бикарбоната, хлорида, фторида и сульфида натрия, выбранные из-за их обычного присутствия в природных гидротермах, а также полученные результаты описаны нами ранее [4, 2, 12, 5]. Здесь необходимо лишь подчеркнуть, что причиной высокой подвижности кислотных компонентов, лежащей в основе опережающей волны кислотности (как одной из стадий кислотно-основной эволюции гидротермальных растворов, по Д.С. Коржинскому), является невысокая прочность связей их с молекулами воды [11]. Как известно, атомы S, Cl и F в составе молекул H₂S, HCl, HF способны к установлению водородной связи с молекулами воды, а энергия водородной связи в ряду сочетаний атомов HS, HCl, HF (в соответствии с увеличением электроотрицательности атомов от S к F) возрастает. О прочности этих связей можно судить по величинам растворимости соответствующих газообразных веществ в воде, которая закономерно уменьшается в ряду CO₂ < H₂S < HCl < HF, коррелируя с изменением электроотрицательности (S 2,6, Cl 3,0, F 3,9) и полярными свойствами молекул CO₂ (дипольный момент 0), H₂S (0,93 D), HCl (1,03 D), HF (1,91 D).

Эффект разделения исходного раствора по кислотности-щелочности в замкнутой системе при постоянном давлении начинает проявляться сразу же, как только система отклоняется от равновесных условий, т. е. при $\Delta t > 0^\circ\text{C}$ [5]. Подобной дифференциации гидротермального раствора следует ожидать, безусловно, и во всякой открытой для летучих кислотных компонентов систем.

О том, что решающий вклад в возникновение волны повышенной кислотности дает именно высокая летучесть кислотных компонентов, весьма наглядно свидетельствуют экспериментальные результаты, полученные при изучении кислотно-щелочной дифференциации в водных

растворах Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, сходных по своим буферным свойствам и склонности к гидролизу, но отличающихся присутствием летучего кислотного компонента (CO_2) в первом случае. В водном растворе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, несмотря на значительный гидролиз тетраборнокислотного натрия и его температурную зависимость (выражающиеся в высокой растворимости корунда в этих растворах [15]) и применение в экспериментах большого температурного перепада [5], эффект пространственной химической дифференциации по существу не проявляется.

В пользу корректности примененной методики экспериментальных исследований и объективности полученных данных по кислотно-щелочной дифференциации газодонных растворов в гидротермальных условиях при наличии градиента температур служат результатом другой серии проведенных нами опытов, согласующиеся с геологическими наблюдениями.

Отличительная особенность данной серии экспериментов, выполненных для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaHCO}_3$: опыты проводились в изотермических условиях, а переменным параметром было давление. Установлено, что с переходом системы от гомогенного состояния к условиям кипения (гетерогенное состояние) начинает проявляться, все усиливаясь по мере уменьшения давления, пространственная химическая дифференциация. Подобная пространственная дифференциация гидротермальных растворов вследствие их дегазации происходит в областях вулканизма [1], а также на ранних этапах жильного минералообразования, когда вслед за приоткрыванием трещин начинается засасывание раствора в полость вмещающих пород и его вскипание с отгонкой летучих кислотных компонентов. Периодическое возобновление трещинообразования и приоткрывание залеченных трещин обуславливает пульсационный характер отделения гидротермальных растворов с проявлением кислотной стадии в каждом импульсе минералообразования на его раннем этапе. Подобные представления развиваются применительно к условиям жильного минералообразования, связанного с системами трещин и трещиноватых зон.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аверьев В.В.* Условия разгрузки Паужетских гидротерм на юге Камчатки. — Труды Лаб. вулканологии, 1961, вып. 19, с. 80–98.
2. *Ганеев И.Г.* О механизме растворения и формах миграции кремнезема в щелочных гидротермальных растворах. — Геохимия, 1968, № 6, с. 727–729.
3. *Ганеев И.Г.* Строение и свойства гидротермальных растворов. Форма миграции минерального вещества. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 3, с. 22–35.
4. *Ганеев И.Г., Румянцев В.Н.* О кислотной дифференциации карбонатных растворов в условиях высоких температур и давлений. — В кн.: VII Международ. конгр. и симпозиум по росту кристаллов. М.: Наука, 1966, с. 262–267.
5. *Ганеев И.Г., Румянцева В.Н.* Физико-химические аспекты гидротермального выращивания кристаллов. — Кристаллография, 1977, № 1, с. 162–167.
6. *Кигаи И.Н.* О пульсационной теории, стадиях гидротермального минералообразования и зональности оруденения. — В кн.: Вопросы генезиса и закономерности размещения эндогенных месторождений. М.: Наука, 1966, с. 60–87.
7. *Коржинский Д.С.* Режим кислотности послемагматических растворов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 12, с. 3–12.
8. *Коржинский Д.С.* Проблемы метасоматических процессов. — В кн.: Проблемы метасоматизма. М.: Недра, 1970, с. 14–21.
9. *Наумов Г.Б., Дорофеева В.А.* Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов. — Геохимия, 1975, № 2, с. 248–258.

10. Никитин В.Д., Рундквист Д.В. Влияние динамики тектонических движений на процессы гидротермального минералообразования. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1967, вып. 5, с. 597–607.
11. Румянцев В.Н. К вопросу об информативности термобарогеохимических исследований газово-жидких включений в минералах. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1977, вып. 3, с. 265–273.
12. Румянцев В.Н., Менковский М.А., Ганеев И.Г. О дифференциации в водных растворах карбоната натрия при повышенных давлениях и температурах. — Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1972, № 5, с. 964–965.
13. Рундквист Д.В. О факторе времени при формировании метасоматических пород, жил, прожилков грейзеновых месторождений. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1965, вып. 1, с. 10–27.
14. Kennedy G.C. A portion of the system silica-water. — Econ. Geol. 1950, vol. 45 N 7, p. 629–653.
15. Levinson S., Douglas G., Johnson L.R. Hydrothermal solubility of Al_2O_3 in $Na_2B_4O_7$ solution. — Amer. Mineralogist, 1965, vol. 50, N 3/4, p. 403–410.

УДК 549.623.7.001.5

Н.В. Петровская, М.И. Новгородова

ИЗМЕНЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ—ЩЕЛОЧНОСТИ РАСТВОРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Исследования закономерностей кислотно-щелочной эволюции рудообразующих растворов, стимулированные работами Д.С. Коржинского, В.А. Жарикова, А.А. Маракушева и других ученых, оказали существенное влияние и на развитие представлений о генезисе руд золота. Ревизии подвергалась концепция многостадийного рудообразования. Новое освещение получили взаимоотношения парагенетических ассоциаций минералов. Выявились любопытные признаки изменений кислотности растворов, ранее не привлекавшие внимания минералогов. В рассматриваемом аспекте стали анализироваться особенности состава газово-жидких включений в минералах, сопровождающих самородное золото. Появился ряд интересных публикаций, характеризующих кислотность—щелочность сред, в которых кристаллизовался золотиносный кварц (работы Ю.В. Ляхова, В.Г. Моисеенко, В.И. Гончарова, Н.А. Рослякова и др.).

Анализ накопленных к настоящему времени материалов позволяет наметить некоторые общие тенденции изменений состава и свойств растворов, продуктами деятельности которых явились золоторудные месторождения. Предпринимая попытку такого анализа, авторы не ставят целью сколько-нибудь полное теоретическое исследование выявляемых закономерностей, акцентируя внимание на их эмпирической основе — минералогических показателях изменений во времени кислотности-щелочности рудоносных растворов.

Некоторые общие особенности процессов формирования золотых руд

В широком разнообразии геологических условий (эвгеосинклинали, миогеосинклинали, области активизации платформ) и значительном диапазоне глубин, на которых формировались золоторудные месторождения (от десятков до нескольких тысяч метров), образовавшие их гидротермы были в известной мере однотипны. По мнению большинства исследователей, это разбавленные водные растворы, слабокислые до слабощелочных, большей частью щелочно-хлоридные или щелочно-бикарбонатные, богатые углекислым газом, содержащие большие или меньшие количества сернистых соединений метана, предельных и непредельных углеводородов. Режимы серы и кислорода, важнейшее значение которых было показано [3], менялись на разных уровнях глубин, предопределяя разную степень сульфидности разноглубинных золоторудных месторождений.

По данным минералотермометрии (работы Л.И. Колтуна, Ю.В. Ляхова, В.И. Гончарова, Н.М. Давиденко и др.), общий диапазон температур рудообразования составлял 50–450°, причем фактор глубинности не оказывал на него существенного влияния. Значительно сильнее этот фактор влиял на динамику изменения параметров процесса: медленное, спокойное его течение на относительно больших глубинах по мере перехода к зоне малых глубин становилось порывистым, с резкими скачками давления и температуры с дегазацией растворов, флюктуациями их свойств и агрегатного состояния. Эти различия сказывались и на кислотно-щелочной эволюции рудообразующих растворов.

Дискуссионным остается вопрос о стадийности золоторудного процесса. Как упоминалось выше, представления о существенной роли стадийности при формировании руд золота подвергаются критике. Отмечается ненадежность текстурно-структурных показателей дискретности рудного процесса, подчеркивается возможность объяснить смену во времени минеральных парагенезисов эволюцией состава и свойств одного потока гидротерм.

Поиски доказательств полициклического изменения щелочно-кислотных свойств рудообразующих растворов приобретают значение общей проверки теории стадийности рудообразования, поскольку построение этой теории во многом базировалось на результатах изучения золоторудных месторождений.

Последовательность образования минералов

Первые свидетельства эволюции рудоносных растворов можно было получить изучая возрастные соотношения минералов, для которых известны [13, 8] приближенные характеристики кислотно-основных свойств. Задача облегчалась тем, что в большинстве золоторудных месторождений отчетливо выявляются комплексы минералов, кристаллизовавшиеся в определенной последовательности.

Вначале нередко возникали щелочные полевые шпаты (альбит или адуляр), затем калиевые слюды, хлориты, иногда турмалин. Все эти минералы обычно развивались в жильных полостях вблизи границ с алюмосиликатными породами, вещество которых частично заимствовалось

Таблица 1

Влияние кислотности—щелочности растворов на формы нахождения в них золота (по [4])

Среда	Относительно устойчивые соединения Au
Кислая	$AuCl_2^-$
Слабокислая	AuS
Нейтральная	$Au(HS)^-$
Слабощелочная	AuS^+
Щелочная	$Au_2(HS)_2S^{2-}$

растворами. На контактах с известковыми породами их место, как правило, занимали ранние выделения карбоната. Состав минералов позволяет считать, что в период их кристаллизации реакция растворов была щелочной или слабощелочной, приближающейся к нейтральной. Вытяжки из кварца, содержащего включения упомянутых минералов, имеют рН около 8 или несколько выше.

Явления кислотного выщелачивания пород по-видимому опережали формирование рассматриваемой ассоциации минералов. Об этом свидетельствуют многочисленные факты пересечений измененных пород прожилками полевых шпатов и карбонатов.

Несколько позже, но без существенного перерыва во времени, отлагается жильный кварц, в котором сохранились "тени" обломков выщелоченных пород. Экспериментально доказана возможность переноса кремнезема как кислыми, так и щелочными растворами [1], однако в рассматриваемых условиях более вероятно его миграция в слабокислых средах. Об этом свидетельствуют результаты анализов газово-жидких включений в кварце, рН которых зачастую близко к 6,5 или меньше; этому не противоречат признаки коррозии кварцем карбонатных скоплений.

Вслед за кварцем обычно появились сульфиды и самородное золото. Отложение их в большей мере регулировалось постепенным повышением щелочности растворов, чему в существенной мере могли способствовать (наряду с другими факторами) потери CO_2 . Следы дегазации растворов (нередко их вскипания) выявлены при изучении газово-жидких включений в золотоносном кварце многих золоторудных месторождений [11].

Примечательно, что кварц в участках скоплений сульфидов и золота несет следы коррозии. К их характеристике мы вернемся в следующих разделах статьи. Отметим лишь, что упомянутые явления, естественно, интерпретировались как результат действия агрессивных щелочных растворов, при котором за счет кварца могут образовываться хорошо растворимые силикатные комплексы.

Формы переноса и условия осаждения золота во многом зависели от свойств среды, что подтверждено результатами экспериментальных работ [4] (табл. 1). В щелочных растворах, играющих существенную роль в гидротермальных условиях, при малой активности ионов серы могли возникать гидроксокомплексы и гидроксохлоркомплексы золота [22]. Изменение кислотно-щелочного режима было одним из главных факторов, способствовавших распаду комплексных соединений и выпадению

нию металлического золота, Не случайно высокие концентрации золота возникали преимущественно в конце формирования минерального комплекса. О повышенной щелочности растворов этого периода свидетельствуют не только признаки коррозии кварца, но и во многих случаях также развитие карбонатов (кальцита или анкерита).

Таким образом создается (в первом приближении) представление о двух периодах повышенной щелочности растворов, разделенных периодом их "покисления". Такая схема, казалось бы, соответствует концепции кислотно-щелочной дифференциации одного потока гидротерм [10], однако следует иметь в виду, что эта схема относится к формированию лишь одного минерального комплекса. Картина оказывается более сложной, если рассматривать золоторудные месторождения в целом, поскольку в большинстве своем они образованы несколькими разновременными комплексами минералов [16, 22, 20].

Комплексы минеральных ассоциаций и последовательность их формирования

Сравнительное изучение золоторудных полей показало, что серии главных минеральных ассоциаций в них поразительно однообразны; варьируют лишь их количественные соотношения и некоторые детали состава [16]. В последние годы однообразие минеральных ассоциаций отмечается и при исследовании сульфидно-кварцевых руд других металлов. Этим подтверждается существование общих закономерностей, управляющих развитием минералообразования в кремнеземсернистых системах, в большой мере в связи с кислотно-щелочной эволюцией растворов.

В эндогенных месторождениях золота, как правило, присутствуют два-три разновременных комплекса минеральных ассоциаций, последовательность образования которых была в общем однотипной. Формирование каждого комплекса начиналось с отложения кварца с реликтами полевых шпатов или карбонатов, затем возникали одна-две и более ассоциаций сульфидов и кристаллизовалось самородное золото.

Изменения количественной роли кремнезема и сернистых соединений металлов в рудном процессе описываются, таким образом, полимодальными кривыми (рис. 1). Формы кривых, построенных по данным, относящимся к разноглубинным формациям золоторудных месторождений, не одинаковы, однако их различия выражаются в основном в разных величинах характеризуемых максимумов, но не в относительном положении.

Отчетливо выявляются признаки разрыва во времени периодов образования рассматриваемых минеральных комплексов: нередко они отделялись друг от друга внедрением даек или региональным метаморфизмом пород и руд. Всеми исследователями признается их зависимость от тектонической жизни участков, в которых развивался рудный процесс. К таким признакам относятся широко развитые в золоторудных полях текстуры внутрирудного брекчирования и цементации, приуроченность минеральных ассоциаций к разновременным трещинам и зонам дробления, с более или менее отчетливыми пересечениями ранних жил и прожилков более поздними и другие явления, характеристике которых посвящена

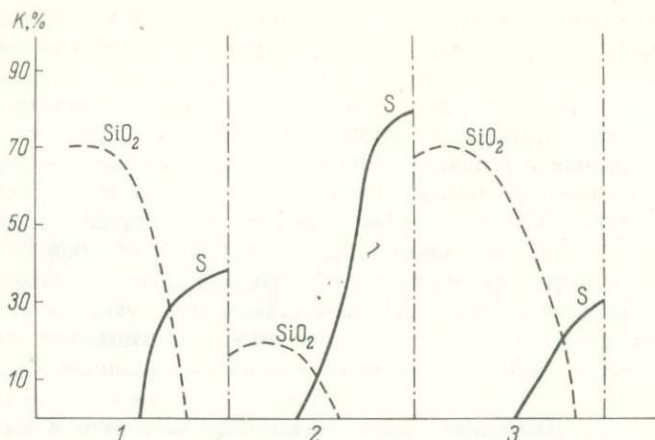


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая соотношения (K) количеств кварца и сульфидов в минеральных комплексах, формировавшихся в разные стадии рудного процесса
 1 — допродуктивных; 2 — ранне- и позднепродуктивных; 3 — послепродуктивных

достаточно обширная литература. Анализируя эти данные можно заключить, что значительные массивы кварца всюду отлагались вслед за крупными импульсами тектонической активности, вызывавшими оживление глубинных разломов, с которыми связано подавляющее большинство золоторудных полей. Резкие изменения тектонического режима определяли дискретность развития всей рудообразующей системы, от области генерации металлоносных растворов, до сферы их разгрузки, т. е. стадийность рудного процесса, в понимании С.С. Смирнова.

С позиции стадийности может быть объяснена повторяемость во времени циклов минералообразования, начинавшихся с отложения кварца и завершавшихся кристаллизацией сульфидов, самородного золота, карбонатов; она представляется следствием циклического изменения состава и свойств каждой "порции" рудоносных растворов, переживавших свою кислотно-щелочную эволюцию. Некоторые признаки такой цикличности отмечались ранее [16, 9, 7]. На основе имеющихся в настоящее время материалов схема изменений свойств растворов, формировавших руды золота, представляются в следующем виде.

Каждая стадия начиналась с повышения кислотности раствора. Агрессивные недосыщенные кремнеземом растворы выносили кремнезем из пород и при снижении кислотности отлагали его в трещинах, полостях. Этот процесс, особенно интенсивный в условиях относительно больших глубин, приводил к аккумуляции огромных масс кварца. В некоторых районах (Енисейский край и др.) кварц составлял до 10–20% объема минерализованных зон. Работами [23] доказано сегрегационное происхождение кварцевых жил Ленского и некоторых других районов.

Вслед за кварцем в первую стадию возникали парагенезисы сульфидов железа и мышьяка, в более поздние стадии — сульфидов меди, цинка, свинца, сульфосолей, теллуридов. Золото отлагалось вначале синхронно с ранними сульфидами, затем — среди поздних рудных ассоциаций. Приз-

наки подобной последовательности, отмечавшиеся как в малосульфидных, так и в колчеданных месторождениях, могут рассматриваться как показатели повышения щелочности растворов.

Особенности состава растворов, капсулированных в одновременных агрегатах кварца, позволяют предполагать, что снижение кислотности растворов в ранние и поздние стадии было неодинаковым и вызывалось разными причинами. В раннюю стадию при относительно высоких температурах (300–400°), по данным минералотермометрии, существенно сказывалось удаление растворимых галлоидных или бикарбонатных комплексов; их реликты фиксируются в содержимом вакуолей, находящихся в индивидах раннего кварца. В позднюю стадию ведущую роль мог играть режим углекислоты. Удаление CO₂ при дегазации растворов, особенно в условиях малых глубин, резко меняло свойства растворов и понижало их кислотность.

Неодинаковым развитием явлений вскипания растворов и выделения CO₂, по-видимому, можно объяснить различие мнений исследователей о повышенной концентрации углекислоты как показателе кварца продуктивных стадий. Некоторые исследователи, основываясь на признании этой роли, предполагают распознавать "продуктивный золотоносный кварц по полосам поглощения в инфракрасной области спектров, обусловленных валентными колебаниями группировок углекислоты" [2]. Однако подобные признаки во многих случаях отсутствуют [15], что может быть следствием достаточно полной дегазации растворов в продуктивные стадии рудного процесса.

Есть основания полагать, что от первых стадий к последним щелочность растворов неравномерно возрастала. Об этом говорят не только факты увеличения в продуктах поздних стадий количественной роли сульфидов и золота, но и результаты прямого сравнения состава растворов, капсулированных в кварце ранних и поздних ассоциаций. Так, анализ водных вытяжек из минеральных агрегатов поздней золото-аргентитовой стадии, формировавшей продуктивные ассоциации золоторудных месторождений Востока СССР, привел В.И. Гончарова и его соавторов [6] к выводу о более высоком содержании щелочных компонентов в растворах этой стадии: рН среды от 6, 7 до 8, 9.

Интересные данные были получены при сопоставлении кислотно-основных характеристик ассоциирующихся минералов. Используя известные положения [8], согласно которым мерой таких характеристик могут служить аддитивные величины условных потенциалов соответствующих соединений, мы попытались их оценить с учетом фактически наблюдавшихся количественных соотношений минералов каждой ассоциации (табл. 2). В результате установлена тенденция уменьшения рассматриваемых величин от начала к концу каждой стадии. Заслуживают внимания особенности растворов продуктивной стадии; их свойства изменяются в более широких пределах, чем в условиях предшествующих и последующих стадий, а щелочность достигает небольших пределов. Причины, определившие эти отличия, пока не ясны, но можно полагать, что они связаны с общей кульминацией активности металлоносных растворов в продуктивные стадии, возможно, с их газовым режимом.

Закономерности, близкие к отмеченным, выявляются при анализе

Таблица 2

Условные потенциалы ионизации у, характеризующие одновременные ассоциации золоторудных минералов

Минеральные ассоциации*	у, ккал/моль
I. Ассоциации ранней стадии	
1. Ранние мономинеральные выделения кварца (100)	227
2. Ранние продуктивные ассоциации:	
а) кварц (10) + пирит (90) + золото (<1)	219
б) кварц (30) + арсенопирит (60) + пирит (10) + золото (<1)	213
II. Ассоциации продуктивной стадии	
1. Поздние выделения кварца (100)	227
2. Поздние продуктивные ассоциации:	
а) кварц (10) + пирит (80) + халькопирит (10) + золото (<1)	217
б) пирит (20) + халькопирит (20) + сфалерит (30) + галенит (30) + золото (<1)	198
в) пирит (10) + халькопирит (40) + блеклая руда (70) + буронит (10) + золото (<1)	190
г) пирит (10) + пираргирит (50) + тетраэдрит (30) + халькопирит (10) + золото (<1)	166
III. Ассоциации послепродуктивных стадий	
а) кварц (50) + антимонит (50)	221
б) кварц (40) + карбонат (кальцит, анкерит) (40) + пирит (20)	211,6
в) карбонат (70) + пирит (30)	200
г) барит (50) + кальцит (50)	183

* В скобках даны количественные соотношения минералов в %.

зависимости между изменением кислотности растворов и степенью концентрации в них серы не только по общему количеству сульфидов, но и по изменению отношения суммы металлов в сере. Опыт такого анализа был предпринят одним из авторов при исследовании золотоносных колчеданных руд Южного Урала [14].

Признаки нарушений равновесия в системе минералы—растворы и внутрирудного выщелачивания

Одним из следствий изменений кислотно-щелочных свойств растворов являлось развитие внутрирудных замещений и выщелачивание вещества пород и ранее отложенных минералов. Уже давно были замечены признаки кислотного выщелачивания, предвещающего формирование каждого одностадийного минерального комплекса [16]. Полости выщелачивания ранней стадии были более крупными, в отдельных рудных полях они достигали в длину 1 м; чаще они были мелкими и быстро залечивались кварцем полностью или частично в виде инкрустационных шеток кристаллов.

Новые данные позволяют утверждать, что циклически повторялись явления не только кислотного, но, если можно так сказать, щелочного выщелачивания, причем в ряде случаев последние были даже более ин-



Рис. 2. Отпечатки ямчатой поверхности корродированного кварца и кристаллов карбоната на самородке золота из Миасского района Урала, ув, 1,1

тенсивными. Исследования границ сульфидных и особенно золотых скоплений в кварце показывают их коррозионный характер. В [5] описаны случаи почти полного замещения сульфидами кварцевых кристаллов из золоторудных месторождений. Весьма интересны отпечатки разъеденных поверхностей агрегатов кварца на золотых самородках (рис. 2); примечательно, что находящиеся с кварцем кристаллы карбоната остаются не корродированными.

Нарушения равновесия в системе минерал-раствор, очевидно, были значительными и достаточно длительными. Мы предполагаем, что

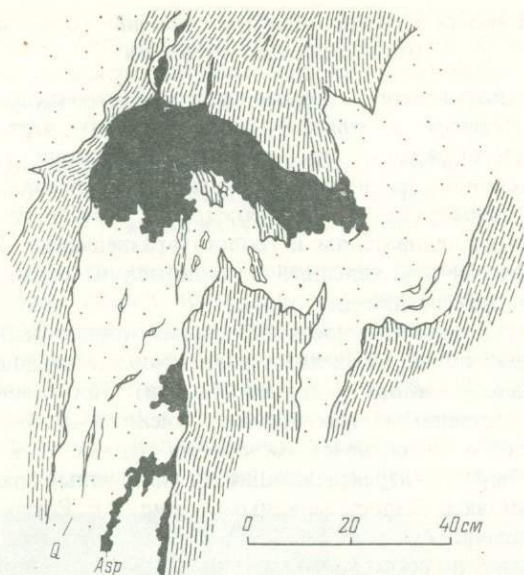


Рис. 3. Жильный кварц с гнездовидными скоплениями сульфидов угловатой формы. Зарисовка штуфа

растворению подвергались нередко крупные массы раздробленного деформированного кварца и что таким путем, а не только простым раскрытием трещинных полостей, освобождались пространства для образования крупных скоплений сульфидов и золота. Об этом свидетельствуют не только коррозионные границы, но также наличие разъеденных реликтов кварца в сульфидах и сложные, часто угловатые формы упомянутых скоплений. Положение их в рудных телах определяется приуроченностью к наиболее дробленным участкам жильного выполнения, причем вне прямой связи с изменением мощности жил (рис. 3).

Кремнезем мог выноситься в виде растворимых гидратов кремневой кислоты, или силикатов щелочей (Na, K), или водных гидратов, высокая подвижность которых доказана экспериментально. Вероятно, при этом менялись состав pH и агрегатное состояние растворов. Их реликты в минералах, в частности в изученных авторами вакуолях среди самородного золота [19], обычно содержат элементы, входившие в состав раннего вещества, выщелачивавшегося у фронта кристаллизации рудных минералов.

Таким образом, мы приходим к выводу о разнообразии и неодинаковом значении явлений интратрудного выщелачивания: раннее, кислотное знаменует собой начало каждой новой стадии рудного процесса, т. е. поступление новой порции растворов, неравновесных с окружающей средой, щелочное — развивалось в ходе эволюции одного потока растворов в период, когда они из близнейтральных становились щелочными.

О влиянии пород на кислотно-щелочные свойства металлоносных растворов

Если общие закономерности изменений кислотно-щелочных свойств растворов сказываются в единообразии основных черт минералогии золоторудных месторождений, то местные флюктуации таких свойств во многом обуславливают неоднородность золото-сульфидно-кварцевой минерализации золоторудных месторождений, непостоянство которой хорошо известно исследователям и геологам-разведчикам. Из множества причин, порождавших эти явления, остановимся на одной, связанной с влиянием состава рудовмещающих пород.

Широко известна приуроченность локальных концентраций сульфидов к участкам рудных полей, сложенных известковыми осадочными породами (Алдан, Западная Сибирь и другие области). Нет сомнений, что она связана с существенным изменением кислотно-щелочных свойств растворов. Однако остается неясным, почему рудные тела при переходе из карбонатных пород в перекрывающие их силикатные сразу же меняют свой состав, становясь малосульфидными (рис. 4). Резко ослабевает и сульфидная вкрапленность в породах. Очевидно, что кислотно-щелочные свойства изменялись не во всем объеме гидротермальных потоков. Можно предполагать, что они происходили лишь в узких зонах непосредственного контактирования растворов с рудовмещающими породами. Именно здесь возникли зоны зародышевой кристаллизации сульфидов, а иногда и золота. Дальнейшее развитие процесса, по-видимому регулировалось не столько общим снижением кислотности растворов, сколько активным осаждающим действием "затравок" кристаллизации.

Можно высказать предположение, согласно которому локальные изменения режима кислотности-щелочности растворов в отличие от общей

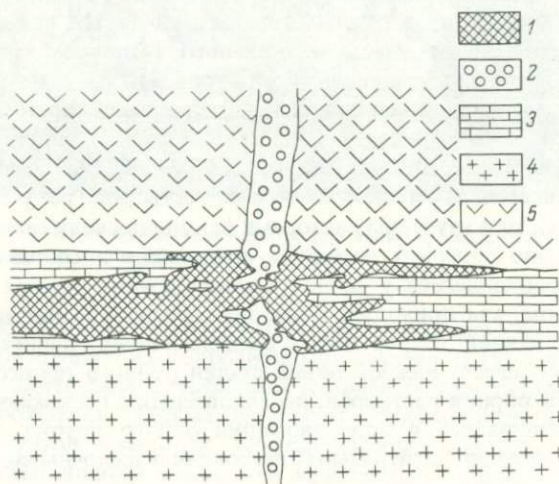


Рис. 4. Сплошные скопления сульфидов (1) в участке пересечения кварцевой жилы (2) прослоя доломитов (3), расположенного между докембрийскими гранитами (4) и юрскими сиенит-порфирами (5). Схематический разрез, Центральный Алдан

эволюция такого режима служили лишь "спусковыми пружинами" процесса кристаллизации. Они сказывались на вариациях количественной роли минералов, обладающих разными кислотно-основными свойствами, и определяли локальную неоднородность их развития в разных средах.

О некоторых особенностях кислотно-щелочного режима минералообразующих систем в условиях малых глубин

Специфика кислотно-щелочной эволюции растворов в зоне малых глубин в условиях резких перепадов давления и гетерогенизации рудоносных растворов еще мало исследована. По-видимому, рассматриваемые изменения развивались не столько в процессе последовательной кристаллизации минералов из раствора, сколько после выпадения сложных поликомпонентных гелей. В таких гелях нередко оказывались смешанными коллоидные осадки, резко различающиеся по кислотно-основным свойствам, неустойчивые, способные к существенным перестройкам и перераспре-



Рис. 5. Полости интерминерализационного выщелачивания с дендритами золота на месте отдельных слоев халцедоновидного кварца. Обломки этого кварца включены в более позднем полосчатом кварцевом агрегате. Забайкалье. Полир. штупф., ув. 6.

делению вещества. В гелевых системах, насколько можно судить по результатам наших наблюдений в месторождениях Забайкалья и других областей, многократно развивались явления кислотного и щелочного метасоматоза и выщелачивания, объектами которых служили одновременные продукты раскристаллизации коллоидов.

Висящие в слоях кремнеземных гелей тончайшие кристаллики карбоната замещались кварцем, что явилось одной из причин возникновения широко известных "псевдокальцитовых" пластинчатых кварцевых агрегатов. Принадлежность таких структур к типу метаколлоидных, подтверждается их приуроченностью к ритмически повторяющимся фестончато изогнутым слоям халцедоновидного кварца, в которых можно видеть следы трещин синерезиса [18]. Вдоль таких трещин кварц частично растворялся и вновь отлагался, образуя сеть тончайших линзовидных или ветвящихся жилков. Полости в нем служили местами кристаллизации сульфидов и золота, после отложения которых возникали новые генерации кварца.

Интересные следы интраминерализационного выщелачивания наблюдались нами в обломке тонкополосчатых метаколлоидных агрегатов кварца, заключенном в более позднем метаколлоидном кварце; на месте растворяющихся слоев раннего кварца остались щелевидные полости, на стенках которых можно видеть свободно выросшие тонкие дендритоиды самородного золота (рис. 5). В других участках место золота занимают кристаллики блеклой руды или миаргирита. Наиболее активно выщелачивание кварца проявлялось в продуктивной стадии рудного процесса, что согласуется с представлением о повышенной щелочности растворов в этот период.

Не останавливаясь на доказательствах стадийного развития рудообразования на малых глубинах, приведенных в ряде опубликованных работ [18, 21], отметим, что количественная роль коллоидных фаз в отдельных периоды была непостоянной, меняясь в пространстве в зависимости от характера рудовмещающих пород; в трещинах, секущих осадочные толщи пористых пород, коллоидные массы выпадали чаще и в больших количествах. Можно предполагать, что в этих условиях осуществлялась наиболее быстрая дегазация растворов и, следовательно, резко менялись их кислотнo-щелочные свойства.

Заключение

Приведенные данные далеко не полностью характеризуют минералогические показатели кислотнo-щелочных свойств рудообразующих растворов. Намечается лишь абрис общей картины эволюции таких свойств, существенно влияющих на формирование руд золота. Часть ее фрагмента остается в области предположений, однако такие предположения хорошо согласуются с наблюдаемыми взаимоотношениями минералов и минеральных ассоциаций.

Главные выводы заключаются в признании полициклических изменений кислотнo-щелочных свойств минералообразующих сред, что согласуется с концепцией стадийности рудного процесса; в установлении признаков повышенной щелочности растворов продуктивной стадии этого

процесса; в постановке вопросов о существенной роли не только кислотного, но и щелочного растворения вещества пород и руд; в выявлении специфики растворимых явлений в условиях малых глубин, при выделении из раствора коллоидных масс и их раскристаллизации.

Проверка изложенных представлений остается задачей будущих теоретических и экспериментальных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Балицкий В.С.* Особенности растворимости и переноса кремнезема в гидротермальных растворах различного состава. — В кн.: Проблема метаморфогенного рудообразования. Киев: Наукова думка, 1969, с. 167–172.
2. *Бархударян Н.Б., Гребенчиков А.М.* Применение метода инфракрасной спектроскопии к изучению кварцев золоторудных месторождений. — Труды ЦНИГРИ, 1974, вып. 112, с. 94–102.
3. *Бетехтин А.Г.* О влиянии режима серы и кислорода на парагенетические соотношения минералов в рудах. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1949, № 3, с. 56–68.
4. *Вилор Н.В., Карпов И.К., Казьмин Л.А.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ процессов гидротермального рудообразования в системе Au–S–NaCl–SiO₂–H₂O. — В кн.: Геохимия золота. Владивосток: Наука, 1974, с. 154–163.
5. *Генкин А.Д.* О разведании кварца в сульфидных рудах. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1954, ч. 83, вып. 4, с. 78–82.
6. *Гончаров В.И., Еремин Р.А., Сидоров А.А.* Условия образования продуктивных минеральных ассоциаций золото-серебряных месторождений Северо-Востока СССР. — В кн.: Геохимия золота. Владивосток: Наука, 1974, с. 65–73.
7. *Григорчук Г.Ю.* О характере растворов и температурных условиях формирования минералов в сульфидных рудах. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1964, вып. 2, № 18, с. 56–64.
8. *Жариков В.А.* Кислотно-основные характеристики минералов. — Геология руд. месторождений, 1967, т. 9, № 5, с. 75–89.
9. *Кидай И.Н.* Месторождения Лифудзин как пример совмещения моно- и полиасцентентной зональности. — В кн.: Проблема постмагматического рудообразования. Прага, 1963, т. 1, с. 180–183.
10. *Коржинский Д.С.* Общие закономерности постмагматических процессов. — В кн.: Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании. М.: Недра, 1966, с. 79–87.
11. *Ляхов Ю.В.* О горизонтальной и вертикальной температурной зональности в пределах Балейского рудного поля. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, с. 94–102.
12. *Маракушев А.А.* Процессы окисления–восстановления в связи с режимом кислотности постмагматических растворов. — Геохимия, 1969, № 3, с. 103–107.
13. *Маракушев А.А., Перчук Л.Л.* Минералы переменного состава как показатели режима кислотности и температуры постмагматических растворов. — В кн.: Материалы к II конференции по околорудному метасоматозу. М.: Недра, 1966, с. 142–153.
14. *Новгородова М.И.* Типоморфные особенности халькопирита из медноколчеданных месторождений Южного Урала и Северных Мугоджар. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1977, с. 89–95.
15. *Новгородова М.И., Фролова К.Е., Бершов Л.В., Власова Е.В., Рашидова Г.Ш.* Золото-карбонатно-кремнеземные минеральные смеси. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 7, с. 57–63.
16. *Петровская Н.В.* Характер золотоносных минеральных ассоциаций и формации золотых руд СССР. — В кн.: Доклады советских геологов на XXI сессии Международного геологического конгресса. М.: ГОНТИ, 1960, с. 98–105.
17. *Петровская Н.В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347 с.
18. *Петровская Н.В., Берштейн П.С., Мирчинк С.Г., Андреева М.Г.* Геологическое строение, минералогия и особенности генезиса золоторудных месторождений Балейского рудного поля в Восточном Забайкалье. — Труды ЦНИГРИ, 1961, вып. 45, с. 86–93.

19. Петровская Н.В., Новгородова М.И., Цепин А.И. О химическом составе реликтов минералообразующей среды в самородном золоте. — Геология руд. месторождений, 1975, № 5, с. 76–83.
20. Сахарова М.С. Типоморфизм ассоциаций минералов висмута и теллура в золоторудных месторождениях восточного Забайкалья. — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972, с. 72–81.
21. Сидоров А.А., Найборodin В.И., Савва Н.Е. Минеральные ассоциации в золоторудных месторождениях восточно-азиатских вулканогенных поясов. — В кн.: Минералогия золота. Владивосток: Наука, 1974, с. 121–128.
22. Суцеская Т.М., Баранова Н.Н., Козеренко С.В., Барсуков В.Л. Состав гидротермальных растворов, формировавших касситерит-сульфидное и золото-серебряное оруденение (по данным анализа включений). — В кн.: Геохимия, минералогия, петрография. М.: Наука, 1976, с. 68–74.
23. Тимофеевский Д.А. Геология и минералогия Дарасунского золоторудного региона. — Труды ЦНИГРИ, 1972, вып. 98, с. 63–70.
24. Шер С.Д. К вопросу об источнике кварца в жильных месторождениях. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1963, № 1, с. 57–64.

УДК 549.623.7.001.5

Л.К. Яхонтова

О РОЛИ КИСЛОТНОСТИ—ЩЕЛОЧНОСТИ СРЕДЫ В РАЗВИТИИ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

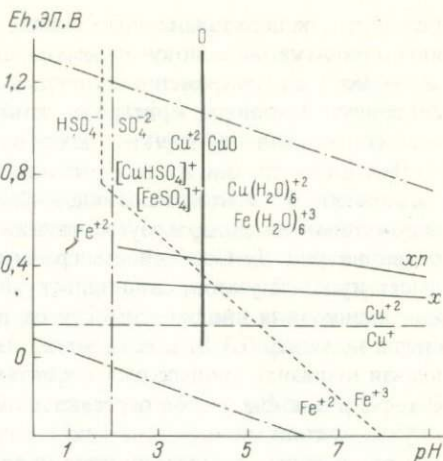
Величина рН среды (раствора) служит важнейшим параметром формирования гипергенеза рудных месторождений. Главнейшие химические процессы, развивающиеся в ней — окислительные и гидролизные (активационные реакции, с которыми связаны механизмы разрушения первичных руд и образования гипергенных минералов, контролируются величиной щелочности—кислотности растворов гипергенной зоны. С этой величиной также связан характер рудоразрушающей и минералообразующей деятельности микроорганизмов (бактерий), активно участвующих в формировании зоны гипергенеза [5].

Как известно, в основе построения диаграмм состояния элементов в воде при +25°С и оконтуривания полей устойчивости гипергенных минералов на этих диаграммах лежат теоретические представления о протекании процессов окисления (разрушения) рудных проводящих минералов (сульфидов, арсенидов и др.) по законам электрохимической (коррозионной) модели. Для необходимых расчетов в этих построениях используется известное уравнение Нернста, в котором через активность участвующих в реакции ионов H^+ заложена величина рН. Больше того, рассматриваемые диаграммы Eh—рН эту величину имеют в качестве одной из координат.

Изучение процесса окисления арсенидов, сульфоарсенидов и некоторых сульфидов, проведенное нами [3, 4, 1], показало, что максимальную информацию о химизме окисления минералов можно получить через экспериментальную работу по изучению зависимости их электродного потенциала (ЭП) от рН раствора, который по составу выбирается близким к природным окисляющим водам данного месторождения. Экспериментально полученный график ЭП—рН (рис. 1) накладывается на диаграмму состояния элементов, входящих в состав изучаемого минерала, и с

Рис. 1. Графики ЭП–рН халькопирита (хп) халькозина (х), наложенные на диаграмму состояния Cu , Fe и в H_2O при $+25^\circ\text{C}$

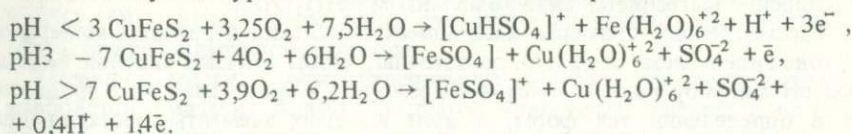
Толстая вертикальная линия – реакция образования тенорита при единичной концентрации Cu^{2+} в растворе



учетом углов наклона графика в различных диапазонах рН диаграммы и с использованием уравнения Нернста, а также состояния элементов на участках диаграммы, пересекаемых графиком, химически интерпретируется – ведется конструирование уравнений окисления минерала. Именно урав-

нений, а не уравнения, так как в диапазонах рН с различным углом наклона графика и с различным состоянием элементов в растворе процесс окисления минерала совершается по-разному. Это различие фиксируется различным характером поведения ЭП минерала в данной области рН. Так, параллельное координатной оси рН положение графика ЭП–рН свидетельствует о протекании процесса окисления минерала без участия ионов H^+ в числе продуктов реакции и при строго определенной величине окислительного потенциала (Eh) раствора. Вертикальное положение графика служит показателем течения реакции неокислительного типа, например гидролизной, без участия электронов среди продуктов реакции. Наконец, наклонное расположение графика (или его участка) фиксирует процесс изменения минерального электрода, зависящий одновременно от Eh и рН среды. В числе продуктов такой реакции должны быть электроны и ионы H^+ .

На приведенной (рис. 1) диаграмме Eh–рН показан график ЭП–рН халькопирита, полученный опытным путем. Он состоит из трех различных участков, средний из которых имеет нулевой уклон. Для этих участков рассчитаны следующие уравнения окисления халькопирита:



В уравнениях показаны химические продукты, накапливающиеся в растворе, формирующемся при окислении халькопирита. Их характер отвечает состоянию меди, железа и серы в водном растворе с определенной щелочностью–кислотностью. Чем лучше изучено состояние элемента в водном растворе с данной величиной рН, тем точнее можно вести отбор уравнений окисления минерала.

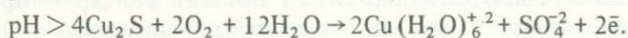
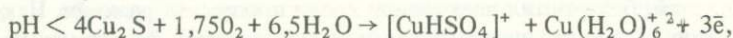
Описанная методика позволяет с максимальной корректностью составлять уравнения окисления (деструктивирования) первичных минералов: она включает проведение эксперимента, приближенного к природным

условиям, использование теоретических расчетов и уравнений, описывающих принятую за основу электрохимическую модель процесса окисления, а также учет современных данных по состоянию элементов в водных системах. Основным критерием этой работы служат данные минералогических исследований конкретных зон гипергенеза.

Для иллюстрации метода рассматривается еще один пример, связанный с окислением халькозина. Экспериментальный график ЭП–рН халькозина, наложенный на диаграмму состояния меди и серы в растворе, также приведен на рис. 1. Особенность графика: на всем интервале рН (1–10) он имеет нулевой уклон, свидетельствующий о протекании процесса окисления халькозина вне зависимости от рН среды. Требуется лишь потенциал среды не менее 0,3 В, т. е. не менее величины ЭП сульфида. В то же время нельзя выразить процесс окисления халькозина одним уравнением: график ЭП–рН в данном случае пересекает области устойчивости различных ионов двухвалентной меди.

Современные данные по состоянию меди в водном сульфатном растворе свидетельствуют о высокой роли сульфатного комплексного иона $[\text{CuHSO}_4]^+$ при $\text{pH} < 4$, который с ростом щелочности сменяется преимущественным состоянием меди в форме комплексного аква-иона $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ [2]. Прделанные нами специальные опыты подтвердили это положение: растворение халькозина в сернокислой среде с $\text{pH} < 4$ сопровождается ощутимым повышением рН раствора (с 1–2 до 6), что можно объяснить связыванием водорода из раствора в сульфатный комплекс меди, показанный выше.

Таким образом, составленные уравнения окисления халькозина оказались следующими:



В уравнениях окисления халькопирита также учтены данные о состоянии меди и железа в сульфатных водах – в них наряду с сульфатным и аква-комплексами меди использован весьма характерный для кислых и умеренно кислых растворов (границы интервала рН не установлены) сульфатный комплекс трехвалентного железа $[\text{FeSO}_4]^+$, который с увеличением рН постепенно вытесняется аква-комплексом $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$.

Рассмотренные примеры, касающиеся окисления первичных минералов в зоне гипергенеза, очевидно, достаточны, чтобы показать значение величины рН мигрирующих в окисленной зоне вод в протекании этих процессов и в определении тех форм, в виде которых элементы, составляющие первичный минерал, поступают в формирующийся раствор и далее участвуют в гипергенном минералообразовании.

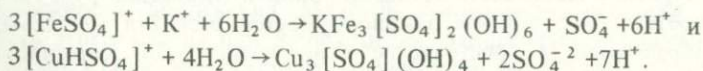
Анализируя диаграммы состояния элементов в водном растворе и используя современные данные по химизму водных систем, можно получить материал, характеризующий условия образования гипергенных минералов и свидетельствующий об определяющем значении кислотно-щелочных параметров среды и в этом процессе. Достаточно рассмотреть несколько примеров.

1) Взаимодействие иона Cu^{+2} с H_2O^* осуществляется как реакция гидролиза $\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+$ с образованием тенорита. Элементар-

ный расчет этой реакции с привлечением известного уравнения $-1,364 \lg k = \Delta F_R$, связывающего константу диссоциации (k) с величиной свободной энергии реакции (ΔF_R), приводит к выражению $2pH = 8 - \lg [Cu^{+2}]$. Приняв активность иона Cu^{+2} (концентрацию) равной 10^{-2} , получаем величину pH выделения тенорита для заданной активности меди, равную 5. На диаграмме состояния меди в H_2O (см. рис. 1) поле образующегося тенорита отделяет от области устойчивости иона Cu^{+2} вертикальная граница, как во всех случаях, когда реакция совершается без изменения валентности элементов, т. е. без электронов. На рисунке эта граница показана для $pH = 4$, что характеризует процесс выделения тенорита при единичной активности меди в растворе. Как видно, уменьшение концентрации меди смещает развитие рассматриваемого процесса вправо, в область повышения щелочности раствора.

Аналогичным путем можно проанализировать роль pH в образовании гидроокиси Fe через гидролизную (акватационную) реакцию $Fe^{+3} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$, которая в случае единичной активности Fe^{+3} в растворе осуществляется при $pH = 2$ и смещается вправо с уменьшением концентрации железа.

2) Гидролизные реакции комплексных сульфатных ионов $[FeSO_4]^+$ и $[CuHSO_4]^+$ завершаются образованием основных сульфатов железа и меди, таких, как батлерит, славикит, ярозит, антлерит, брошантит и др. Образование каждого из перечисленных минералов происходит при определенном значении pH раствора. Реакции образования ярозита и антлерита соответственно имеют следующее выражение:



К сожалению, из-за отсутствия необходимых термодинамических констант для комплексных ионов оказалось невозможным рассчитать величину pH образования ярозита и антлерита.

Приближенный расчет pH образования для минералов группы батлерита — ряда основных сульфатов, отличающихся друг от друга только числом молекул H_2O и имеющих в составе одну и ту же сульфатно-основную группировку $Fe[SO_4]OH$, показал, что с увеличением количества H_2O в формуле минерала (от батлерита $Fe[SO_4]OH \cdot 2H_2O$ до славикита $Fe[SO_4]OH \cdot 8H_2O$) образование сульфатов происходит при постепенно возрастающей щелочности раствора.

Очевидно, многие другие гипергенные минералы из групп основных карбонатов (малахит и др.), фосфатов (либетенит, тагилит и пр.), арсенатов (оливинит, адамин, аустинит и др.), ванадатов (деклуазит) образуются через гидролизные реакции соответствующих комплексных ионов. В условия их образования входит кислотно-щелочная характеристика растворов. В основе процесса образования нормальных солей лежит механизм высаждения (выкристаллизации) их из водных растворов, контролируемый правилами растворимости солей. Но в числе таких важнейших условий этого процесса, как произведение растворимости, ионная сила раствора, активности ионов, константы диссоциации и пр., вновь первостепенное значение имеет величина pH раствора.

* Для облегчения расчетов использован обычный ион Cu^{+2} , а не аква-комплексный.

1. Грудев А.П., Яхонтова Л.К. Новые данные по процессам гипергенного окисления сульфоарсенидов. — В кн.: Минералы СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25, с. 134–138.
2. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 420 с.
3. Яхонтова Л.К., Грудев А.П. К электрохимии зоны окисления арсенидного кобальт-никелевого месторождения. — Вестн. МГУ, 1970, № 6, с. 75–80.
4. Яхонтова Л.К., Ильчук Н.Г., Грудев А.П. Экспериментальное исследование процессов окисления сульфидов Норильских месторождений. — Вестн. МГУ, 1975, № 1, с. 83–87.
5. Яхонтова Л.К., Каравайко Г.И. Геохимическая деятельность микроорганизмов в зоне гипергенеза рудных месторождений. — Вестн. МГУ, 1977, № 1, с. 75–81.

УДК 549.623.7.001.5

Г.П. Зарайский

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ—ЩЕЛОЧНОСТИ РАСТВОРОВ НА МИГРАЦИЮ КОМПОНЕНТОВ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ КОЛОНКАХ

Режим кислотности-щелочности гидротермальных растворов — один из главных факторов, определяющих основные черты метасоматических процессов: смену одних метасоматических формаций и фаций другими, закономерности миграции компонентов и ряды их относительной подвижности, строение метасоматических колонок и отложение руд. На основании теоретического анализа закономерностей развития метасоматических преобразований в пространстве и во времени Д.С. Коржинским была обнаружена общая эволюционная направленность послемагматического гидротермального процесса, обусловленная изменением режима кислотности растворов [9].

Геологические наблюдения поставляют прямые данные о вещественном и минеральном составе метасоматитов, но они лишь по косвенным признакам позволяют судить о составе, кислотности и других характеристиках гидротермальных растворов. В этом отношении определенную помощь могут оказывать экспериментальные исследования, предоставляющие возможность одновременного изучения как продуктов метасоматоза, так и растворов, с действием которых они связаны. Имеется довольно много экспериментальных работ, рассматривающих взаимодействие минералов и горных пород с водой и различными растворами в гидротермальных условиях. Большинство этих исследований посвящено изучению "растворимости" отдельных минералов в чистой воде, причем суждения о выносе компонентов делаются на основании анализа раствора после опыта и очень редко приводятся параллельные данные об изменении химического состава твердой фазы [12, 14, 13, 17, 18]. В немногих работах предпринимались попытки оценить зависимость выноса порообразующих компонентов от кислотности-щелочности раствора [16, 15, 2, 1]. Сопоставление результатов показывает, что вынос компонентов во всех случаях происходит дифференцированно, а на его общую интенсивность и относительную способность компонентов к миграции сильное влияние оказывает изменение рН раствора. Вместе с тем упомянутые

исследования, разнообразные по методике и касающиеся отдельных минералов, недостаточны для выявления общих закономерностей, отражающих зависимость миграционных свойств породообразующих компонентов от кислотности—щелочности растворов, воздействующих на горные породы. По-видимому, для этих целей удобнее использовать метод моделирования зональных метасоматических колонок, анализ строения и состава которых позволяет получить наиболее надежные данные о подвижности компонентов при метасоматозе.

Методика исследования

В качестве объектов для исследования были выбраны экспериментальные диффузионные колонки кислотного выщелачивания и щелочного метасоматоза гранитов, кварцевых диоритов и кварц-биотитовых пород. Методика получения и исследования таких колонок описана в наших предыдущих работах [4, 5]. Поэтому укажем только, что главной движущей силой процесса является встречная диффузия компонентов раствора в пробирку, заполненную порошком измельченной породы, а компонентов породы — в обратном направлении, из пробирки в раствор, изначально не содержащий этих компонентов. Объем раствора в 50—100 раз превышает объем породы, так что его состав и концентрацию можно считать постоянными в течение эксперимента. Особенность подхода при данном исследовании состояла в использовании для анализа химического состава колонок рентгеновского микроанализатора "Camebax". Помимо возможности достижения высокой локальности, ценность и незаменимость этого метода для наших целей заключается в получении не относительных (как при обычном химическом анализе), в абсолютных данных о содержании элементов, поскольку измеряемой величиной является интенсивность излучения, пропорциональная количеству атомов элемента в любом интересующем нас объеме. Прямое сравнение с интенсивностью излучения в исходной породе сразу позволяет получать абсолютные значения привноса—выноса компонентов без каких-либо петрохимических пересчетов, всегда оставляющих место сомнениям.

Измерения производились на полированных шлифах, изготовленных из экспериментальных колонок, предварительно консолидированных пропиткой и разрезанных вдоль. Аналогичным образом изготавливались эталоны из измельченных исходных пород, набивавшихся в пробирки точно таким же способом, как при подготовке к эксперименту. Количественный анализ на зонде производился в растровом режиме при размере участков сканирования от 50 x 50 до 300 x 300 мкм в зависимости от ширины зон. При достаточной мощности зон (несколько мм) предпочтнее отдавалось максимальной площади сканирования 300 x 300 мкм. В отличие от наших предыдущих исследований [6] участок сканирования не оставался неподвижным в течение времени накопления (20 с), а непрерывно перемещался с помощью одного из верньеров предметного столика по профилю, перпендикулярному к оси колонки в диапазоне 3—4 мм. Это позволяло получить усредненные данные по валовому составу в каждом поперечном сечении колонки и избежать случайных ошибок, вызванных возможным неравномерным распределением минералов.

Подобным образом измерялась интенсивность излучения элементов на эталонах (исходных породах). Колонки анализировались на основные породообразующие элементы: Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K. Число профилей (поперечных сечений), по которым производились измерения, колебалось для разных зон от 3 до 10, а расстояние между ними изменялось от 0,1 до 5 мм в зависимости от степени изменчивости состава. При дальнейшем изложении все эти исходные данные не используются, а приводятся лишь вычисленные по ним средние содержания компонентов для каждой из зон экспериментальных колонок, которые рассчитывались, как средневзвешенные с учетом разного расстояния между профилями. В качестве общей закономерности можно указать, что для всех компонентов вариации содержания на протяжении одной зоны обычно невелики, в то время как перепады концентраций на границах зон намного существеннее.

Миграция компонентов при экспериментальном метасоматозе

Сравнение миграции главных породообразующих компонентов в кислой и щелочной среде производилось на примере трех колонок кислотного выщелачивания и двух колонок щелочного метасоматоза. Условия экспериментов, при которых были получены эти колонки, приведены в табл. 1. Исходными породами для первых четырех колонок служили гранитоиды (граниты и кварцевые диориты), а для последней — более богатые фемическими компонентами кварц-биотитовые породы. Большая разница в продолжительности опытов объясняется стремлением получить

Таблица 1

Условия экспериментов по диффузионному кислотному выщелачиванию и щелочному метасоматозу

№ колонки	№ опыта	Тип метасоматических процессов	Исходная порода	T, °C	P, кг/см ²
2	369	Березитизация	Кварцевый диорит	300	1000
3	358/1	Кварц-калишпатовый метасоматоз	Кварцевый диорит	300	1000
4	41/2	Щелочной натровый метасоматоз гранитов	Гранит	500	1000
5	47/2	Щелочной натровый метасоматоз кварц-биотитовых пород	Кварц-биотитовая порода	500	1000

колонки сопоставимой мощности в условиях разной температуры и агрессивности растворов. Схема зональности всех пяти изученных колонок изображены в табл. 2. Основные закономерности их строения обсуждались в ранее опубликованных работах, поэтому укажем только, что особенности минерального состава и последовательность расположения зон позволяют параллелизовать первую из этих колонок с андалузитовыми грейзенами, вторую — с березитами, третью — с кварц-калишпатовыми метасоматитами, а четвертую и пятую — со щелочными натровыми метасоматитами, формирующимися соответственно по гранитоидам и породам повышенной основности.

В качестве единого критерия оценки миграционной способности компонентов при метасоматозе была выбрана интенсивность их выноса из породы в раствор, которая определялась непосредственным сравнением на микрозонде содержания компонентов в зонах метасоматических колонок с их исходным содержанием в неизменной породе. Это делалось с целью исследования миграции в равных условиях. В тех случаях, когда породообразующий компонент привносился в породу из раствора, его миграция не рассматривалась (калий в колонках 2 и 3, натрий в колонках 4 и 5).

В табл. 3 обобщены результаты анализа химического состава экспериментальных колонок. Номера метасоматических зон возрастают от передовой зоны 1, наступающей на неизменную породу, к наиболее проработанной тыловой зоне 4, граничащей со стороны открытого отверстия пробирки с воздействующим раствором. Уже простое сопоставление цифр обнаруживает различную способность компонентов к миграции в условиях опытов. Общей закономерностью является уменьшение содержания от передовых зон к тыловым, т.е. вынос вещества. Однако интен-

Состав раствора	pH раствора		Время, ч	Число зон колонки	Суммарная мощность зон, мм
	исходного	после опыта			
0,3M HCl	0,4	0,8	168	4	40
0,1M KCl + 0,01MS ₂ +SiO ₂ (изб.) при X _{CO₂} = 0,1	—	2,8	1342	4	40
1,0M KCl + 0,01MS ₂ +SiO ₂ (изб.) при X _{CO₂} = 0,1	—	4,9	2012	4	44
0,1M Na ₂ CO ₃ + 0,1M NaCl	11,0	9,5	94	4	36
0,1M Na ₂ CO ₃ + 0,1M NaCl	11,0	9,7	95	4	40

Таблица 2

Схема строения экспериментальных метасоматических колонок*

1	Кв	Кв	Кв	Кв	Пл	Гранит
	Анд	Прф	Мск Мгт	Мск	Би	
	1,0	6,0	16мм			
2	Кв	Кв	Анк	Кв	Анк	Кварцевый диорит
	Сер Пир	Сер	Пир	Сер	Хл	
	0,5	0,8		5,7мм		
3	Кв	Кв	Кв	Анк	Кв	Кварцевый диорит
	Кпш Пир	Кпш Хл	Кпш	Хл	Сер Би	
	0,5	1,0		28,0мм		
4	Ккр	Аб	Аб	Эг	Кв	Гранит
	Эг Амф	Эг Амф	Кпш	Амф	Кпш Амф	
	3,0	8,0		18,0мм		
5	Эг	Ккр	Аб	Эг	Кв	Кварц- биотитовая порода
	Амф	Эг Амф	Кпш	Амф	Би	
	1,5	10,0		23,0мм		

*Цифры слева соответствуют номерам колонок в табл. 1. Под каждой колонкой указано расстояние границ метасоматических зон от открытого торца пробирки. Аб – альбит, Амф – амфибол (в колонках 4 и 5 щелочной), Анд – андалузит, Анк – анкерит, Би – биотит, Ка – кальцит, Кв – кварц, Ккр – канкринит, Кпш – калиевый полевой шпат, Мгт – магнетит, Мск – мусковит, Пир – шпирит, Пл – плагиоклаз, Прф – пиррофиллит, Сер – серицит, Хл – хлорит, Эг – эгирин.

сивность этого процесса для разных компонентов различна. На фоне общего выноса одни компоненты почти не изменяют своего содержания при переходе от зоны к зоне, тогда как снижение концентрации других, наоборот, опережает средний вынос. Сравнение степени выноса затрудняется неодинаковым содержанием компонентов в породе. Чтобы получить показатели миграционной способности, которые можно было бы сравнивать между собой по абсолютному значению, следует перейти к относительным величинам. Таким удобным показателем может служить "относительный вынос" компонента $1 - \frac{C}{C_0}$, где C – содержание компонента в метасоматической зоне или в любой точке, а C_0 – первоначальное содержание в неизменной породе. Показатель относительного выно-

са 0,4, например, указывает, что вынесено 40% исходного количества компонента. Однако эти значения лучше оставить в виде десятичных дробей, чтобы не путать с содержанием, выраженным в весовых процентах.

Сопоставление результатов анализа показывает, что можно выделить три группы компонентов, обладающих близкими значениями относительного выноса и сходными тенденциями миграции в разных условиях. Таковыми группами являются: 1) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO}$, 3) $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. Анализ на микрозонде не позволяет разделять окисное и закисное железо. Полученные суммарные данные по железу обнаруживают у него миграционные свойства, наиболее близкие к магнию и кальцию. Поэтому все железо объединено во вторую группу, хотя не исключено, что закономерности миграции окисного железа могут оказаться несколько иными.

Влияние кислотности-щелочности среды на миграцию компонентов в метасоматических колонках удобно рассмотреть с помощью диаграмм, отражающих соотношения интенсивностей выноса групп компонентов, характеризующихся близкими миграционными свойствами. На рис. 1 по трем координатным осям отложены значения относительного выноса выбранных групп компонентов. Для краткости вместо окислов указаны только символы элементов. В группе щелочей учитывался либо натрий, либо калий, в зависимости от того, какой из этих элементов выносился. Лишь для колонки 1, при образовании которой происходил вынос обеих щелочей, рассматривалось суммарное изменение содержания $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$. Точки на этой диаграмме соответствуют зонам колонок и отражают вынос компонентов из зоны по отношению к исходному содержанию. Фигуративные точки зон одной и той же колонки соединены линиями, а цифры у последней (тыловой) зоны означают номер колонки. Точка начала координат соответствует исходной породе, все компоненты здесь имеют первоначальное содержание, вынос отсутствует. Наиболее интенсивным выносом характеризуются тыловые зоны, расположенные в конце каждого из лучей. Общей закономерностью является возрастание выноса при движении от передовых зон колонок к тыловым. Редкие нарушения этого правила, по-видимому, объясняются неточностями анализа (колонки 3, 5). Обычно они не превышают 3–4 относительных процентов.

На рис. 2 аналогичным образом изображен вынос компонентов для каждой из пяти изученных колонок в целом. Здесь точки, находящиеся в конце лучей, показывают суммарный вынос компонентов из колонки в процессе метасоматического преобразования породы по отношению ко всему исходному количеству компонента в объеме пробирки. Диаграмма, построенная на основании этих усредненных данных, сохраняет главные закономерности поведения компонентов, отраженные на рис. 1, но более наглядна и однозначна в силу своей простоты. Рассмотрим с помощью этой диаграммы, как влияет кислотность-щелочность растворов на вынос компонентов из экспериментальных метасоматических колонок.

Сразу бросается в глаза, что зависимость такая существует и выражена вполне отчетливо. Действительно, на всех трех квадрантах графика обнаруживается, что колонки кислотного выщелачивания (1–3) и щелочного метасоматоза (4, 5) характеризуются различными, иногда противо-

Таблица 3

Химический состав зон экспериментальных метасоматических колонок (вес, %)*

№ колонки	Тип метасоматических процессов	№ зоны	Мощность зоны, мм	Компоненты							
				SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Грейзенизация	0	—	72,70	0,53	13,90	2,05	1,10	2,10	3,46	3,76
		1	24	65,4	He опр.	13,9	2,05	1,1	1,9	2,7	2,8
		2	10	63,6	"	13,9	1,4	0,5	1,2	0,8	2,0
		3	5	56,6	"	13,9	0,7	0,37	0,8	0,51	0,66
		4	1	39,8	"	13,9	0,4	0	0,6	0,53	0,47
2	Березитизация	0	—	57,58	0,40	17,50	6,59	3,64	6,36	3,56	1,14
		1	33	57,6	0,4	17,4	6,2	3,6	6,4	3,1	1,3
		2	5,7	57,6	0,4	17,1	6,5	3,6	6,0	2,9	1,5
		3	0,8	57,6	0,4	17,4	6,5	3,2	5,8	2,9	1,6
		4	0,5	43,8	0,4	17,5	5,8	1,9	2,5	1,2	3,2
3	Кварц-калийшпатовый метасоматоз	0	—	57,58	0,40	17,50	6,59	3,64	6,36	3,56	1,14
		1	16	57,6	He опр.	17,5	4,9	3,0	4,0	2,1	3,6
		2	27	57,5	"	17,5	5,4	2,7	3,0	1,5	6,2
		6	0,5	55,7	"	17,5	3,7	1,6	1,2	1,4	7,2
		7	0,5	57,6	"	15,5	4,6	1,5	0,96	1,0	6,7

4	Щелочной натровый метасоматоз гранитов	0	—	72,91	0,30	15,03	2,23	0,70	1,53	4,26	3,48
		1	18,1	71,8	0,3	15,03	2,1	0,70	1,53	4,9	3,5
		2	10	62,0	0,3	12,3	2,2	0,70	1,53	5,0	2,6
		3	5	43,6	0,3	12,3	2,23	0,58	1,36	5,7	0,6
		4	3	39,7	0,28	14,4	2,2	0,6	1,53	10,0	0,4
5	Щелочной натровый метасоматоз кварц-биотитовых пород	0	—	60,10	0,80	8,60	13,50	8,10	0,36	0,20	5,50
		1	17	39,1	0,8	7,1	13,5	7,5	0,32	1,1	5,2
		2	13	36,9	0,8	6,6	12,7	7,4	0,35	4,0	5,1
		3	8,5	31,1	0,8	5,5	13,0	7,1	0,33	7,8	1,4
		4	1,5	22,4	0,67	2,4	11,1	8,1	0,22	4,1	1,6

* В качестве исходных использовались последующие породы (соответственно номерам колонок): 1 — биотитовый гранит, Алтай, месторождение Белая гора; 2 и 3 — кварцевый диорит, Казахстан, месторождение Джеламбет; 4 — биотитовый гранит Казахстан, массив Кергетас; 5 — искусственная кварц-биотитовая смесь в отношении 1:2 вес. частей. Состав пород приведен для каждой колонки в графе с нулевым номером.

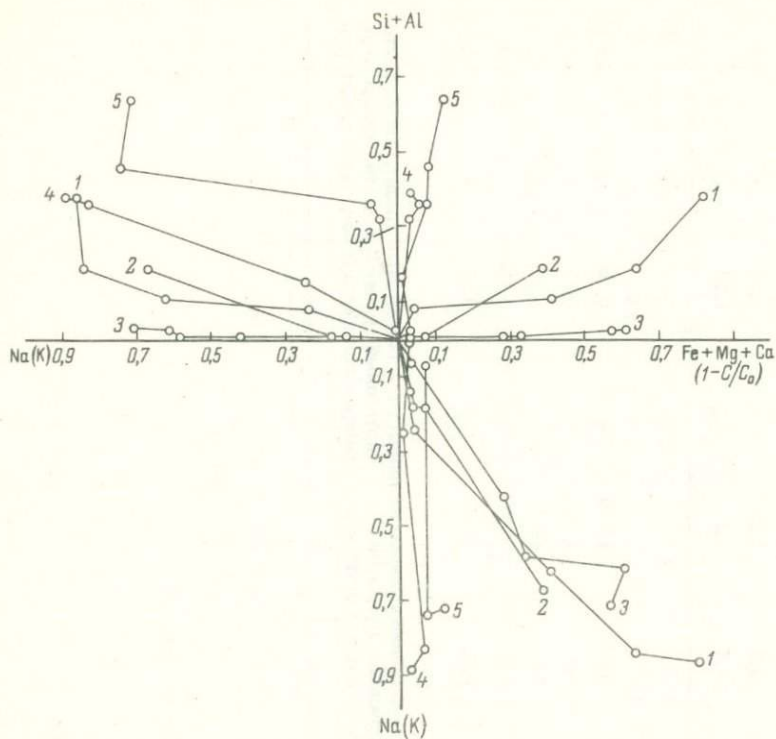


Рис. 1. Относительный вынос компонентов в зонах метасоматических колонок

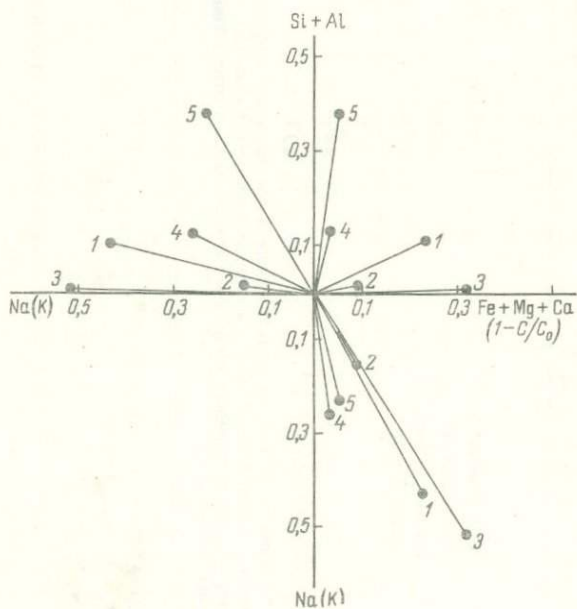


Рис. 2. Относительный вынос компонентов из колонок в целом

положными тенденциями в отношении миграции вещества. Противоположная направленность наиболее отчетливо выявляется при сравнении выноса $Si + Al$ с выносом группы оснований $Fe + Mg + Ca$. В кислой среде компоненты-основания выносятся заметно интенсивнее, чем кремний и алюминий, в то время как в опытах со щелочными растворами суммарный относительный вынос кремния и алюминия в 5—8 раз превышает вынос суммы оснований. На диаграмме это выражается в разделении колонок на две группы: линии выноса при щелочном метасоматозе приближены к оси $Si + Al$, а лучи трех колонок кислотного выщелачивания ориентированы под небольшим углом к перпендикулярной оси $Fe + Mg + Ca$. Щелочные металлы (Na и K) выносятся интенсивнее других компонентов как в кислых, так и в щелочных условиях, что отражено в относительном приближении линий выноса всех колонок к оси щелочей. Исключением является колонка щелочного метасоматоза кварц-биотитовых пород (5), для которой вынос $Si + Al$ несколько опережает вынос K . На тех графиках, где одной из координат является ось выноса щелочей, также проявлено разделение колонок в зависимости от кислотности, хотя здесь оно выражено не так резко, как в координатах $(Si + Al) - (Fe + Mg + Ca)$. При этом вынос щелочей по отношению к группе щелочноземельных элементов и железа сильнее выражен при щелочном метасоматозе, тогда как по отношению к группе $Si + Al$ щелочи интенсивнее выносятся в условиях кислотного выщелачивания. Вполне определенные закономерности обнаруживаются и при сравнении разных колонок кислотного выщелачивания или щелочного метасоматоза между собой, хотя в этих случаях эффекты более слабые. Так, кремний и алюминий почти не обнаруживают выноса в слабокислых условиях, характерных для колонки кварц-калишпатовых метасоматитов (3), но их способность к миграции возрастает с ростом кислотности (колонки 2 и 1), правда, это обусловлено в основном усилением выноса кремния. Соотношение выноса щелочей и оснований для этих трех колонок практически одинаково, наклон линий очень близкий. Но если учесть, что в колонках 2 и 3 основания частично связывались в карбонаты, то можно предположить, что усиление выноса щелочей относительно группы $Fe + Mg + Ca$, слабо проявляющееся по мере возрастания кислотности от колонок 3 и 2 к колонке 1, должно возрасти в условиях отсутствия CO_2 . При щелочном метасоматозе вынос группы $Si + Al$ относительно увеличивается с повышением основности исходной породы (колонки 4 и 5).

Из компонентов, объединенных в одну группу, интересно рассмотреть взаимные соотношения миграции кремнезема и глинозема (рис. 3). На этом графике видно, что оба компонента почти не удаляются из колонок в кислых и слабо кислых условиях (2, 3), но выносятся в ощутимых количествах в присутствии сильно щелочных растворов (4, 5). Вынос кремнезема при этом происходит интенсивнее, но и глинозем достаточно подвижен. С переходом от гранитов к кварц-биотитовым породам повышенной основности интенсивность выноса обоих компонентов усиливается. Лишь в сильно кислой среде ($pH=0,4$) эти компоненты обнаруживают различные тенденции: глинозем остается инертным, как и в слабокислой обстановке, а кремнезем в заметном количестве выносятся из колонки (1). По этому поводу следует заметить, что вынос кремнезема

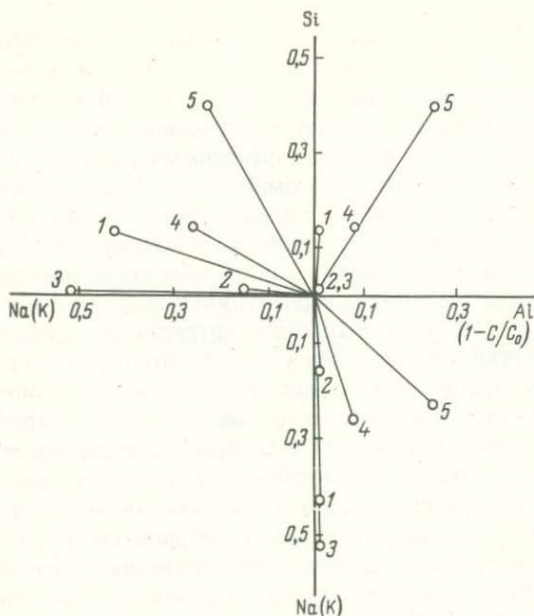


Рис. 3. Сравнение относительного выноса кремния, алюминия и щелочей

в какой-то степени имеет место и при умеренной кислотности растворов. В колонках 2 и 3 это не проявилось из-за изначального насыщения исходного раствора SiO_2 , присутствовавшего в избытке в виде порошка, помещенного на дно автоклава (см. табл. 3). В аналогичных опытах без дополнительного введения SiO_2 в систему наблюдался вынос кремнезема из тыловых зон колонок, хотя и в существенно меньшем количестве, чем в сильнокислых, а тем более в щелочных растворах.

Миграционная способность и подвижность компонентов

В геологической литературе довольно часто сознательно или не придавая этому существенного значения смешивают понятия подвижности и миграционной способности компонентов. В английской литературе оба эти понятия вообще никак не различаются и обозначаются одним термином "mobility", под которым подразумевается только способность компонента к миграции. Такой подход обедняет возможности исследования метасоматических процессов. Мы здесь будем следовать Д.С. Коржинскому, придающему терминам "подвижность" и "инертность" термодинамический смысл в отличие от "миграционной способности", характеризующей просто геохимическую миграцию компонентов, которая обычно и анализируется при рассмотрении привноса-выноса вещества в процессе метасоматических преобразований [7, 10]. Как известно, заключения о подвижном или инертном поведении компонентов, о рядах относительной подвижности выводятся не из результатов химических анализов, а из сопоставления минеральных парагенезисов зон метасоматических ко-

лонок, закономерностей их последовательной смены. Именно в закономерностях строения метасоматических колонок наиболее ярко проявляется дифференциальная подвижность компонентов. В общем случае ряды подвижности и миграционной способности компонентов не тождественны, хотя, по-видимому, чаще всего близки, а иногда могут полностью совпадать. Действительно, чем быстрее осуществляется перемещение массы компонента, тем легче при прочих условиях может происходить выравнивание его химического потенциала по всему объему системы и, следовательно, тем выше его "термодинамическая" подвижность. И наоборот, невозможно представить, чтобы компонент, мигрирующий с большим трудом, мог обладать высокой подвижностью. Однако при близких значениях миграционной способности компонентов возможны несовпадения миграционного ряда с рядом подвижности, которые, по-видимому, могут быть объяснены спецификой конкретных реакций, протекающих на границах зон, разными количествами вещества, участвующими в реакции. Вопрос этот теоретически исследован недостаточно, поэтому и представляется особенно интересным произвести сопоставление рядов подвижности и миграционной способности компонентов в условиях наших экспериментов.

Такое сопоставление произведено в табл. 4. Относительный вынос компонентов рассчитан в целом для каждой из колонок описанным выше способом. Ряды подвижности получены на основании анализа строения колонок, схемы зональности которых изображены в табл. 2. В этих рядах запятыми разделены компоненты, относительное расположение которых не может быть установлено однозначно из-за недостаточности критериев. К ним относятся компоненты-примеси (Ti во всех колонках, Mg в колонке 4, Ca в колонке 5), компоненты, совместно сохраняющие инертность вплоть до тыловой зоны, а также компоненты, подвижные во всех зонах. В отличие от подвижности миграционные ряды в каждом случае устанавливаются вполне однозначно: наиболее интенсивно мигрирующие компоненты обнаруживают максимальные значения относительного выноса, а все остальные могут быть расположены в ряд по мере снижения этого показателя. Как и следовало ожидать, последовательность расположения компонентов в рядах миграционной способности и подвижности оказалась близкой. Для колонок 3 и 5 оба ряда полностью совпадают, в колонке 1 различие ограничивается обратной последовательностью наиболее подвижных K и Na , а в колонке 4 обратным расположением обладают Si и K , также имеющие высокую подвижность. Более существенные несовпадения обнаруживаются в колонке 2, однако здесь значения относительного выноса почти всех компонентов крайне низки (сотые и тысячные доли) и в силу этого близки между собой. В целом можно заключить, что в рассматриваемых условиях миграционная способность компонентов, определенная путем сравнения интенсивности относительного выноса, хотя и не совпадает полностью с подвижностью, но весьма близка к ней, что позволяет использовать данные о миграции компонентов в качестве полезного дополнительного критерия при установлении рядов относительной подвижности. Главная ценность этого критерия: в отличие от подвижности он может быть выражен количественно.

Учитывая выявленную близость между подвижностью и миграционной

Таблица 4

Относительный вынос ($1 - C/C_0$) и ряды подвижности в экспериментальных колонках кислотного выщелачивания и щелочного метасоматоза

№ колонки	Тип метасоматических процессов	pH раствора	Вынос и подвижность	Компоненты							
				SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	Грейзенизация гранитов	0,4	Относительный вынос	0,13	Не опр.	0,00	0,18	0,24	0,26	0,45	0,38
			Ряд подвижности	K, Na, Ca, Mg, Fe, Si, Al, Ti							
2	Березитизация кварцевых диоритов	2,8	Относительный вынос	0,003	0,00	0,01	0,05	0,01	0,02	0,15	Привн.
			Ряд подвижности	K, Na, Ca, Mg, Fe, Si, Al, Ti							
3	Кварц-калишпатовый метасоматоз кварцевых диоритов	4,9	Относительный вынос	0,002	Не опр.	0,001	0,21	0,23	0,48	0,52	Привн.
			Ряд подвижности	K; Na, Ca, Mg, Fe, Si, Al, Ti							
4	Щелочной натровый метасоматоз гранитов	11,0	Относительный вынос	0,14	0,006	0,08	0,03	0,04	0,02	Привн.	0,26
			Ряд подвижности	Na, Si, K, Al, Ca, Mg, Fe, Ti							
5	Щелочной натровый метасоматоз кварц-биотитовых пород	11,0	Относительный вынос	0,40	0,006	0,25	0,03	0,08	0,09	Привн.	0,23
			Ряд подвижности	Na, Si, K, Al, Ca, Mg, Fe, Ti							

способностью компонентов в конкретных условиях, проследим, как изменяется поведение основных породообразующих компонентов по мере возрастания щелочности воздействующего раствора. На рис. 4 по ординате отложены значения относительного выноса каждого из компонентов, а по оси абсцисс — щелочность раствора, изменяющаяся дискретно в соответствии с выбранными значениями для каждого из исследованных типов колонок. С целью большей наглядности из рассмотрения исключена березитовая колонка 2, характеризующаяся очень незначительным выносом всех компонентов, но не меняющая основной тенденции. График наглядно демонстрирует, что в кислой и слабо кислой среде миграционный ряд породообразующих компонентов одинаков и имеет следующий вид: Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, Al. Он близок к ряду электроотрицательности элементов В.А. Жарикова [3] и к ряду возрастающей основности породообразующих окислов А.А. Маракушева, полученному на основании расчета "средства к протону" [11]. С переходом к щелочным условиям резко снижается подвижность оснований и возрастает миграция кремнезема и глинозема. В миграционном ряду эти группы компонентов меняются местами, в то время как подвижность щелочей по-прежнему остается высокой: Na, K, Si, Al, Mg, Fe, Ca. Это соответствует принципу кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинского [8]. В кварц-биотитовых породах повышенной основности миграционная способность Si и Al становится даже выше, чем у калия. Кремнезем во всех рассмотренных случаях обладает несколько большей способностью к миграции, чем глинозем. Не вполне ясна последовательность Ca, Mg, и Fe в миграционном ряду в щелочной среде. Ясно только, что эти значения близкие и очень низкие. Относительное расположение K и Na также требует дополнительного уточнения, поскольку только в одном опыте (колонка 1) эти компоненты находились в равных условиях: одновременно выносились. Наиболее инертным во всех случаях остается титан. Он имеет наименьшие показатели относительного выноса среди других компонентов при щелочном метасоматозе и совершенно неподвижен в условиях кислотного выщелачивания, насколько об этом можно судить по данным анализа колонки 2.

Таким образом, изучение миграции вещества в экспериментальных метасоматических колонках обнаруживает сильное влияние кислотности—щелочности воздействующих растворов. Следует подчеркнуть, что использованный метод исследования устанавливает интегральные суммарные характеристики миграционной способности компонентов в данных конкретных условиях, которые отражают эффекты растворимости исходных компонентов породообразующих минералов, диффузионной подвижности компонентов, их взаимного влияния в поровом растворе, связывания компонентов в твердой фазе при метасоматических реакциях и т.п. Но ведь именно таким комплексом воздействием определяются закономерности миграции компонентов и в природных условиях. Поэтому полученные результаты, по-видимому, могут отражать основные черты поведения компонентов при метасоматических процессах.

Рассмотренные экспериментальные колонки были получены по различным исходным породам при разных температурах и составах растворов. Однако, как показал проведенный анализ, влияние всех этих факторов на миграцию компонентов второстепенно по сравнению с определяющей

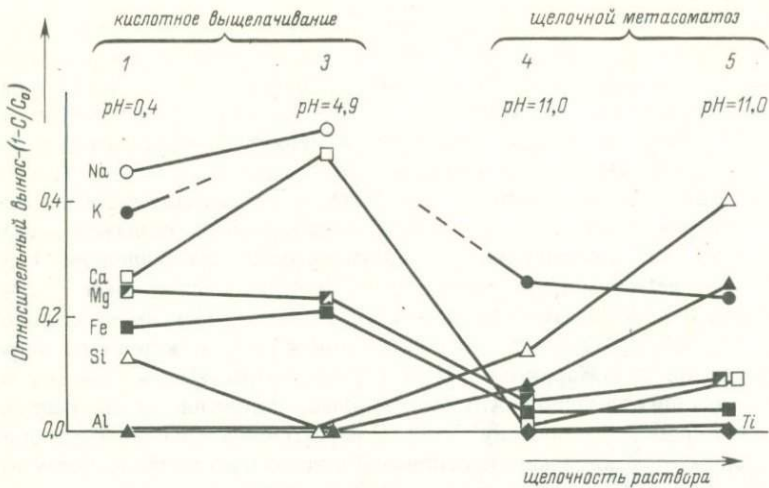


Рис. 4. Изменение миграционной способности породобразующих компонентов в зависимости от кислотности щелочности среды

ролью кислотности среды. Правда, необходимо отметить, что в качестве объекта исследования были специально выбраны колонки, наиболее контрастные по условиям кислотности, образование которых происходило в диапазоне изменения pH от 0,4 до 11,0.

Подытожим основные зависимости миграции породобразующих компонентов от кислотности—щелочности растворов.

1. В кислой среде наибольшей миграционной способностью обладают щелочные металлы — натрий и калий, далее идут основания в порядке уменьшения степени основности: кальций, магний, железо. Кремний и алюминий мигрируют очень слабо, причем вынос из колонок кремнезема становится ощутимым при низких значениях pH растворов, а алюминий и в этих условиях остается практически неподвижным.

2. В щелочной обстановке (pH = 11,0) происходит определенная инверсия миграционного ряда: миграционная способность кремния и алюминия сильно возрастает, а кальция, магния и железа резко снижается, так что эти группы компонентов меняются местами в миграционном ряду. Примечательна несомненно проявляющаяся подвижность глинозема в сильно щелочных условиях, где он обычно сохраняет инертность в широком спектре метасоматических процессов.

3. Щелочи сохраняют высокую миграционную способность во всем исследованном диапазоне изменения кислотности. Для всех колонок, кроме последней, подвижность щелочей выше, чем у других компонентов.

4. Наиболее низкую способность к миграции обнаруживает титан, содержание которого оставалось неизменным после метасоматических преобразований породы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Белевцев Я.Н., Фоменко В.Ю., Кучер В.Н., Кузенко С.В.* Мобилизация металлов из осадочных и метаморфических пород водными растворами: (По экспериментальным данным). – Геол. журн., 1972, № 3, с. 75–82.
2. *Епатко Ю.М.* Влияние вулканических вод на разрушение железистых силикатов. – В кн.: Современные минералообразующие растворы: Тез. совещ. Петропавловск-Камчатский. Кн. изд-во, 1970, с. 123–128.
3. *Жариков В.А.* Кислотно-основные характеристики минералов. – Геология руд. месторождений, 1967, № 5, с. 75–89.
4. *Зарайский Г.П.* Экспериментальное моделирование диффузионной зональности при щелочном метасоматозе. – ДАН СССР, 1969, т. 184, № 6, с. 132–136.
5. *Зарайский Г.П., Зырянов В.Н.* Экспериментальное исследование щелочного метасоматоза гранитов. – В кн.: Фазовые равновесия и процессы минералообразования. А.: Наука, 1973, с. 167–173.
6. *Зарайский Г.П., Лапутина И.П.* Распределение вещества в экспериментальных биметасоматических зональных колонках по данным рентгеновского микроанализа. – Геология руд. месторождений, 1976, № 2, с. 98–103.
7. *Коржинский Д.С.* Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе. – Изв. АН СССР. Отд-ние мат. и естеств. наук, 1936, № 1, с. 87–93.
8. *Коржинский Д.С.* Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах. – Геохимия, 1956, № 7, с. 67–75.
9. *Коржинский Д.С.* Режим кислотности послемагматических растворов. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 12, с. 83–92.
10. *Коржинский Д.С.* Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973. 288.
11. *Маркушев А.А.* Кислотно-щелочные свойства минералов и петрохимические расчеты. – Вестн. МГУ, 1973, № 5, с. 89–95.
12. *Мори Г.У.* Растворимость твердых веществ в газах. – В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Иностран. лит., 1960, с. 154–163.
13. *Овчинников Л.Н., Масалович А.М.* Взаимодействие воды с калиевым полевым шпатом и биотитом в критической области. – В кн.: Исследования природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966, с. 167–174.
14. *Попов А.А.* К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях. – В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 145–153.
15. *Сендеров Э.Э.* Взаимодействие роговой обманки с водными растворами в условиях повышенных температур и давлений. – Там же, с. 86–93.
16. *Феодотьев К.М.* Изменение микроклима под воздействием гидротермального раствора. – Там же, с. 65–73.
17. *Штрюбель Г.* Растворимость мусковита в гидротермальных растворах. – В кн.: Международный геохимический конгресс: Тез. докл. М.: ВИНТИ, 1971, т.1. 156 с.
18. *Adams J.B.* Differential solubility of plagioclase in water at supercritical conditions. – Amer. Miner., 1968, vol. 53, N 9, p. 134–138.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА МЕТАМОРФИЗУЮЩЕГО ФЛЮИДА

Флюидный режим при эндогенных процессах — один из главных параметров. Происхождению и эволюции трансмагматических и метаморфических флюидов посвящены работы Д.С. Коржинского [1], А.А. Маракушева, Л.Л. Перчука [2]. В частности, А.А. Маракушевым и Л.Л. Перчуком [2] на основании термодинамических расчетов газовых равновесий установлена зависимость восстановления и окисления форм газов от температуры, давления и фугитивности кислорода. Но наряду с расчетным большие возможности для изучения флюидного режима и его эволюции в разных зонах глубинности земной коры раскрывает аналитический путь количественной оценки газовой-жидких включений в минералах и породах. Таким методом является метод хроматографического анализа газов (H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , H_2 и др.), разработанный в лаборатории экспериментальной и теоретической петрологии Института земной коры (Иркутск) Ф.А. Летниковым и др. [3].

Коротко остановимся на предпосылках и возможностях этого метода.

При метаморфизме пород происходит захват минералами газовой-жидкой фазы, а затем ее консервации в виде включений. Существует определенная связь между составом включений и теми условиями, при которых происходило их формирование. Определение температур методом гомогенизации хорошо совпадает с данными, полученными по геотермометрам.

Порода, раздробленная до фракций 0,5–0,25, нагревается в атмосфере гелия до температуры образования, определенной по геотермометрам или расчетам. Происходит декрепитация включений и осуществляется их дегазация. Такие условия проведения опытов позволяют считать полученные данные по составу газов довольно близко отвечающим составу флюида.

Чувствительность анализа 0,0005 мл для CH_4 , CO , CO_2 , H_2O и 0,00001 мл для H_2 в измеренном объеме. Точность анализа 10%.

Этим методом были исследованы пробы из двух метаморфических комплексов — Ладожского и Сутамского.

Первый расположен в Северном Приладожье и представлен карбонатными породами (кальцифирами с тремолитом, диопсидом, дефетеритом), породами основного состава (амфиболовыми и амфибол-пироксеновыми сланцами) и метапеллитами с андалузитом, силлиманитом, ставролитом и гранатом.

Район Приладожья — классический район проявления метаморфической зональности андалузит-силлиманитового типа. Он характеризуется следующими параметрами метаморфизма: P — 4 кб, T — 400–750°C [4]. Сутамский метаморфический комплекс, расположенный на южной окраине Алданского щита, сложен основными кристаллическими сланцами (железо-магнезильного ряда и высокожелезистыми эклогитс-подобными), высокомагнезильными ультраосновными сланцами, высоко-

глиноземистыми гнейсами (насыщенными и недосыщенными Q — сапфириловыми, шпинелевыми). Метаморфизм указанных пород проходил в условиях температур 850–1030°C и давления 9–10,5 кбар [5], что характеризует этот комплекс как один из наиболее глубоких в современном эрозионном срезе.

Из пород Сутамского комплекса было проанализировано 46 образцов (значения газов в каждом приведены в работе [6]) из Приладожского — 26. В каждой пробе определялось содержание шести газов и суммарная газонасыщенность.

Содержания всех газов довольно значительно меняются. В каждом конкретном случае был определен закон распределения и вычислены средние арифметические и средние логарифмические значения каждой из величин. Этими значениями будем пользоваться для характеристики каждого из комплексов в целом.

По составу пробы Приладожья были разделены на две группы: 1) метapelиты, 2) основные сланцы и гнейсы + кальцифиры (во многих пробах выявлен графит).

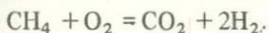
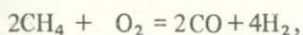
В свою очередь породы Сутамского комплекса составили следующие группы: 1) высокоглиноземистые гнейсы (с кварцем и без), 2) богатые СаО основные и ультраосновные кристаллические сланцы и эклогитоподобные сланцы. Каждую группу анализов представляли 10–15 образцов. Для каждой группы были определены среднеарифметические величины, характеризующие состав газа.

Результаты анализа позволили сделать ряд заключений:

1) Разница в суммарном количестве таких газовых составляющих, как H_2O-CO_2 , оказалась значительной: для Приладожья — 60%, для Сутама — 30%, в обоих случаях в остатке преобладает H_2 .

2) На графиках (рис. 1–3) была показана зависимость между содержанием H_2 , H_2O , CO_2 , CO . Хорошо видно, что с уменьшением количества H_2 сумма $H_2O + CO_2$ увеличивается, а между содержаниями H_2 и H_2O , H_2 и CO_2 , CO_2 и H_2O наблюдается обратная корреляция. Обратная связь между H_2 и H_2O фиксируется также на графике (рис. 4), где по одной оси отложено содержание H_2 , а по другой H_2O .

Окисление флюида приводит к связыванию H_2 в составе H_2O , что видимо, является причиной наблюдаемой обратной связи. В отношении CO и CO_2 дело обстоит по-другому. Между ними в общем и для Сутамского, и для Ладожского комплексов наблюдается прямая связь, т.е. с увеличением CO_2 количество CO также возрастает. Можно предположить, что и CO , и CO_2 образуются совместно за счет окисления углеводородов:



3) И в Сутамском, и в Ладожском комплексе в составе флюида определен азот, причем в Сутамском комплексе он — основной компонент флюида. Его количество максимально в эклогитоподобных сланцах и основных породах Сутамского комплекса.

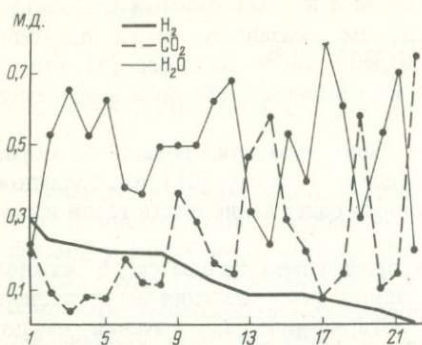


Рис. 1. Характеристика газового состава метаморфических пород Ладожской формации
МД — модальная доля газа

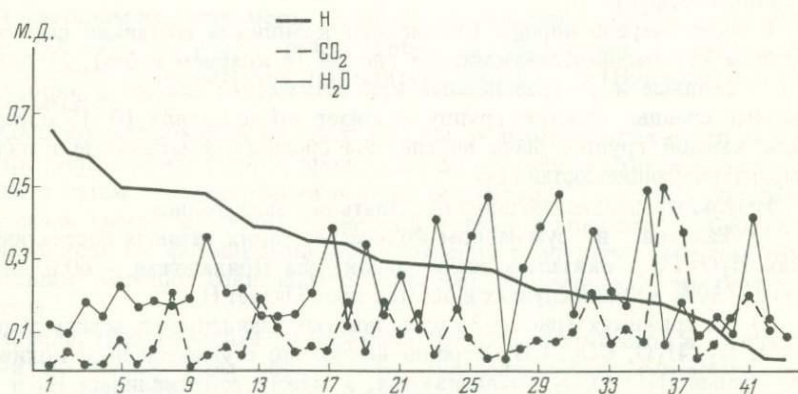


Рис. 2. Характеристика газового состава метаморфических пород Сутамского комплекса
МД — модальная доля газа

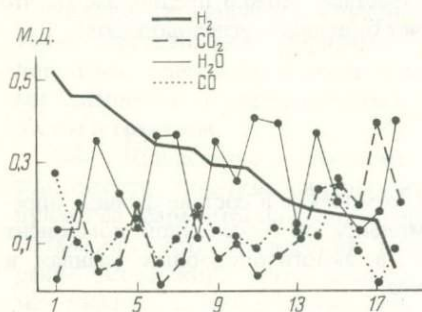


Рис. 3. Характеристика газового состава высокоглиноземистых кварцосодержащих гнейсов Сутамского комплекса
МД — мольная доля газа

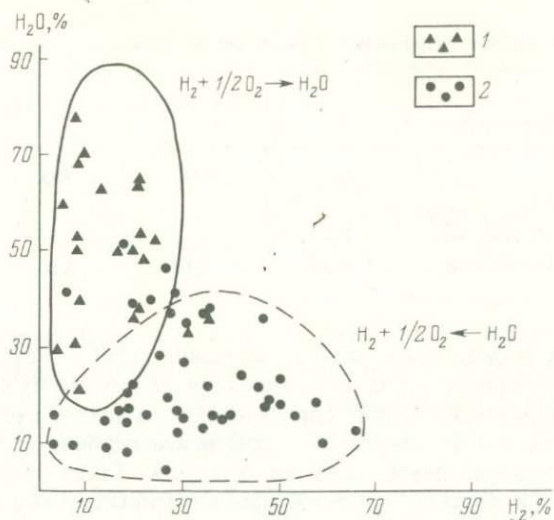


Рис. 4. Средние значения основных характеристик газового состава метаморфических пород Приладожья (1) и Сутами (2)

Для выяснения степени восстановленности флюида были подсчитаны следующие характеристики: $K_1 = \frac{H_2}{H_2O}$; $K_2 = \frac{CO}{CO_2}$; $K_3 = \frac{CO + CH_4 + H_2}{CO_2 + H_2O}$;

причем для всех типов пород и для комплексов в целом (табл. 1). Для Ладожского комплекса средние значения этих величин ($K_1 = 0,38$; $K_2 = 0,3$; $K_3 = 0,35$) показывают, что степень восстановленности газов там была достаточно низкая. Разброс значений незначительный. Лишь для одной из проб величина K_1 оказалась немного больше единицы. Для Сутамского комплекса величины этих отношений испытывают более значительные колебания, но все средние значения — больше единицы ($K_1 = 1,24$; $K_2 = 1,1$; $K_3 = 1,26$).

Приведенные выше значения коэффициентов восстановленности характеризуют каждый комплекс в целом. Кроме этих параметров, были определены средние значения всех анализируемых характеристик для выделенных групп пород (табл. 2). Для пород Сутамского комплекса были также рассчитаны показатели основности пород ΔZ_T по методу протонного эквивалента А.А. Маракушева [7]. Полученные значения приведены в табл. 2. Наблюдается прямая зависимость между величиной ΔZ_T^0 и коэффициентами восстановленности K_1 и K_2 . Для Приладожья показатель основности определялся только для метapelитов. Данные различных авторов указывают на определенную связь между составом пород и составом поровых растворов, т.е. каждый пласт может оказывать буферизирующее влияние на состав раствора, но при этом должна наблюдаться тенденция к выравниванию составов в пределах определенной фации метаморфизма. Подобную картину мы, видимо, наблюдаем и в рассматриваемом случае.

Таблица 1

Степень восстановленности флюида в породах метаморфических комплексов

Газонасыщенность породы, г	Метаморфический комплекс	Содержание газа в породе, моль. доля			
		H ₂ O	CO ₂	CO	CH ₄
10,3	Ладожский	0,47	0,23	0,05	0,002
3,7	Сутамский	0,22	0,10	0,10	0,01

Несмотря на значительный разброс значений, можно сказать, что каждая группа выделенных пород и комплекс в целом имеют свой флюидный облик, характеризующий определенные окислительно-восстановительные условия его формирования; для более глубоких комплексов характерен восстановленный характер флюидов. Такая закономерность отмечается даже в пределах одного Сутамского комплекса в связи с двумя этапами его формирования [6]. Гнейсы и сланцы раннего догранитного прогрессивного метаморфизма имеют более высокую степень восстановленности, чем второго, связанного с подъемом региона и началом гранитизации. Здесь резко возрастают значения H₂O и CO₂ по сравнению с CO₄, CH₄ и H₂ (при неизменном содержании азота).

Известно, что реакции окисления экзотермические и сопровождаются большим выделением тепла. В пределах Сутамского комплекса, видимо, окислением флюидов можно объяснить ряд (наблюдаемых в шлифах) реакций, которые протекали при положительном объемном эффекте, но с повышением температуры. К их числу можно отнести образование сапфирин-кордиеритовых кайм вокруг гранатов и биотитов или реакцию типа: гранат + гиперстен + биотит = кордиерит + гиперстен (более железистый).

В связи с изложенным интересно также привести данные по давлению воды и углекислоты, полученные различными авторами расчетным путем.

Таблица 2

Парагенезисы и кислотно-основные характеристики пород метаморфических комплексов

Метаморфический комплекс	Парагенезис	ΔZ_T^0	$\frac{H_2}{H_2O}$	$\frac{CO}{CO_2}$
Сутамский	Gr - CP _x - Hup - Am - Pl	2,26	1,9	1,64
	Cor - Hup - Phl - Or	1,76	1,72	1,1
	Spl - Sap - Pl			
	Gz - Sill - Cor - Pl - Or - Q	0,55	1,14	1
	Am - Bi - Pl - Q - Gr - Cc		0,42	0,15
Ладожский	Cc - Am - Px - Phl			
	Q - Pl - Bi - Gr (+Sill, - And, Sta)	0	0,27	0,3

Содержание газа в породе, моль. доля		Коэффициент восстановленности		
		K ₂	K ₁	K ₃
H ₂	Na ₂	$\frac{CO}{CO_2}$	$\frac{H_2}{H_2O}$	$\frac{CO+CH_4+H_2O}{CO_2+H_2O}$
0,16	0,08	0,3	0,38	0,35
0,27	0,30	1,1	1,24	1,26

Для Приладожья P_{H₂O} = 3 кбар, по данным Л.Л. Перчука [4], P_{CO₂} = 1 кбар, по нашим данным. Для Сутама P_{H₂O} = до 0,5 кбар, определено по диаграмме, P_{CO₂} = 2 кбар, по нашим данным. Можно сказать, что расчетные и аналитические данные однонаправлены и хорошо дополняют друг друга.

Таким образом, полученный новый аналитический материал по составу флюидов позволяет подтвердить расчетные данные о том, что:

метаморфический флюид является сложной многокомпонентной смесью газов;

компонентный состав флюида обусловлен Т-Р условиями метаморфизма;

для метаморфических комплексов умеренных давлений характерен резко окисленный флюид, для наиболее глубоких — восстановленный; общая газонасыщенность пород возрастает с уменьшением давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржинский Д.С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. — Труды ИГН АН СССР, 1940, вып. 12, с. 3-160.
2. Маракушев А.А., Перчук Л.Л. Термодинамическая модель флюидного режима земли. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974, т. 4, с. 56-68.
3. Летников Ф.А. и др. Флюидный режим метаморфизма. — В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л.: Наука, 1976, с. 86-98.
4. Перчук Л.Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М.: Наука, 1973. 317 с.
5. Кастрыкина В.М. Термодинамические условия формирования пород сутамского комплекса. — В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. М.: Наука, 1976, с. 78-85.
6. Летников Ф.А., Кастрыкина В.Н., Шкарупа Т.А. Флюидный режим формирования сутамского метаморфического комплекса. — В кн.: Породообразующие минералы и их равновесия. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 134-139.
7. Маракушев А.А. Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов. — Бюл. МОИП. Отд. геол., 1976, № 1, с. 78-83.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ ОТНОШЕНИЙ В КИСЛЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

В последнее время для объяснения генезиса и эволюции магматических пород наряду с такими "классическими" механизмами, как кристаллизационная дифференциация, ассимиляция, ликвация и др., стали привлекаться представления о кислотно-основном взаимодействии компонентов в расплавах. Принцип кислотно-основного взаимодействия заключается в том, что "повышение общей основности расплава вызывает повышение валовых коэффициентов активности всех оснований и понижение их для кислотных компонентов" [1]. Отсюда вытекает важное для петрологов следствие: зависимость от основности расплава эвтектических и котектических отношений, а следовательно, и путей и конечных продуктов кристаллизации магм.

Однако широкому и достаточно корректному приложению этого принципа к анализу природных магматических парагенезисов в настоящее время препятствует нехватка экспериментальных количественных данных. Из имеющихся исследований следует выделить работы фон Платена [18] по кристаллизации обсидианового стекла в присутствии растворов HCl и NH_3 при 2000 бар и Куширо [12, 13] по изучению смещения линий ликвидуса в бинарных основных системах (форстерит — энстатит, фаялит — SiO_2 и т.п.) в зависимости от добавок окислов различных элементов. Этими исследователями показана значительная роль, которую играет эффект кислотно-основного взаимодействия в расплавах. Более подробный обзор проведенных исследований, относящихся к данному вопросу, приведен ранее [4].

В отмеченных работах продемонстрирован различный подход к способу изменения основности расплава, что имеет, как нам представляется, более общее значение. Первый случай (добавление различных окислов к модельной системе) отвечает "закрытым системам" и заключается в изменении основности расплава при изменении относительных содержаний инертных компонентов. Примером такого рода систем может служить ассимиляция магмой ксенолитов или вмещающих пород (при отсутствии флюидных потоков).

Во втором случае, моделирующем с известным приближением "открытые системы", основность расплава регулируется в общем химическими потенциалами вполне подвижных компонентов в сквозьмагматических и остаточных флюидах, а валовый состав расплава остается практически неизменным.

Для той задачи, которую мы поставили: получение экспериментальных данных по смещению простых эвтектик, с тем чтобы на основании этих данных построить количественную модель изменения эвтектических и котектических отношений в более сложных системах в зависимости от изменения основности расплава, предпочтительным представляется случай "открытой системы". Во-первых, это дает возможность наиболее "чисто" смоделировать влияние собственно эффекта кислотно-основного взаи-

модействия. Во-вторых, такой подход интересен с точки зрения взаимодействия флюидов с расплавом, так как дает ценную информацию о поведении и роли летучих в магматических системах. Наконец, в-третьих, открытые системы — наиболее общий случай природных систем.

Учитывая все сказанное, нами проведено изучение влияния кислотности равновесного флюида на эвтектические отношения в системе $K_2O - (Fe, Mg) O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, в бинарном сечении кварц-ортоклаз и тройном кварц + ортоклаз + биотит.

Устойчивость фаз

В связи с тем, что изучалось плавление минеральных смесей в равновесии с достаточно кислым раствором (до 6 н. HCl), необходимо было провести изучение устойчивости фаз в системе Q + Or + Bi при параметрах, отвечающих условиям экспериментов,* т.е. $P_{общ} = P_{флюид} = 1000 \pm \pm 20$ бар, $T = 800-1000^\circ C$ и составе растворов от чистой H_2O до 6 н. раствора HCl. На основании сравнительного изучения фаз до и после опыта рентгеновской дифрактометрией и в иммерсии под микроскопом сделаны следующие заключения о степени их изменения. Кварц устойчив во всем изученном интервале температур и концентраций растворов.

Ортоклаз практически устойчив при температурах до $800^\circ C$ и при концентрации растворов до 3 н. HCl. В случае 6 н. раствора на рентгенограммах появляются слабые пики KCl, а под микроскопом в продуктах опытов наблюдаются игольчатые бесцветные кристаллы андалузита. Присутствие этих фаз предполагает, что ортоклаз взаимодействует с HCl по реакции $2KAlSi_3O_8 + 2HCl = 2KCl + Al_2SiO_5 + H_2O + 5SiO_2$. Фаза SiO_2 , видимо, выпадает из раствора в виде геля и поэтому не обнаруживается на рентгенограммах. Тем не менее при температурах ниже $800-850^\circ C$ даже в присутствии 6 н. раствора HCl растворяется лишь небольшая часть ортоклаза. Поэтому стехиометрия смесей и концентрация раствора HCl меняется столь незначительно, что ими в первом приближении можно пренебречь. Так, в нескольких опытах, проведенных по методике двойных ампул (во внутренней пережатой золотой ампуле — ортоклаз, во внешней золотой ампуле большего диаметра — раствор), был проведен химический анализ раствора после опыта. Соотношение раствор/навеска в этих опытах равнялось 5 и 10. Содержание компонентов в конечном растворе приведено в табл. 1. Перерасчет концентраций растворенных компонентов на реальные соотношения раствор/навеска в закалочных опытах показал, что концентрация HCl за счет перехода в раствор части силикатного вещества изменится не более чем на 0,7 вес.%, а стехиометрия смеси Q + Or — не более чем на 0,2–0,3 вес.%. При расчете учитывали инконгруэнтный характер растворимости ортоклаза. С повышением температуры растворимость ортоклаза сильно увеличивается, и при $1000^\circ C$ в 6 н. раствора HCl ортоклаз уже неустойчив. При меньшей концентрации HCl (3 н. раствор) на рентгенограммах, снятых после опытов длительностью 2–4 часа, отмечено

*Здесь и далее приняты обозначения: Or — ортоклаз (по данным рентгенофазового анализа, $KAlSi_3O_8$ отвечает при параметрах наших опытов высокому санидину) Q — кварц, Bi — биотит.

Таблица 1

Растворение ортоклаза в солянокислых растворах при 1000 атм и 800°С

№ опыта	Состав навески	Концентрация HCl в растворе	Отношение $\frac{\text{раствор}}{\text{навеска}}$	Содержание компонентов в растворе после опыта (вес. %)				Доля растворившегося вещества в % от навески
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	
105	Q ₅₀ Oг ₅₀	6 н.	10	0,074	0,15	0,26	0,03	4,8
120	Oг	3 н.	5	0,039	0,0315	0,013	—	0,48
122	Oг	6 н.	5	0,060	0,0345	0,050	0,006	0,76

Аналитик: Ахмеджанова Г.Я.

появление небольших пиков KCl, указывающих на заметную растворимость ортоклаза; в случае 0,5 н. раствора HCl пики KCl отсутствовали.

Устойчивость биотита, как известно, сильно зависит от фугитивности кислорода [21]. Фугитивность O₂ в наших опытах на татловской установке находилась в диапазоне между буферами Ni — NiO и SiO₂ — Fe₂SiO₄ — Fe₃O₄. Для этих буферов при P_{H₂O} = 1035 бар Эйгстер и Уонз дали верхний предел стабильности для биотита с $\frac{Fe}{Fe + Mg} = 0,46$ в 800 и 830°С соответственно, что согласуется с нашим выводом об устойчивости биотита в случае чисто водного флюида при 810°С. В случае 3 н. раствора HCl при температуре 780–790°С на рентгенограммах продуктов опытов обнаружены небольшие пики KCl и Fe₂O₃. Появление этих фаз, по-видимому, можно объяснить реакцией HCl с биотитом типа K₂(Mg, Fe)₆Al₂Si₆O₂₀(OH)₄ + 0,2HCl + 0,24O₂ → 0,2KCl + 0,34Fe₂O₃ + 0,78SiO₂ + 0,3H₂O + 0,9K₂Mg_{3,3}Fe_{2,7}Al_{2,2}Si_{5,8}O₂₀(OH)₄, т.е. состав биотитового твердого раствора несколько изменяется, двигаясь к истонитовому миналу. Устойчивость биотита при более высоких температурах в опытах в системе биотит + ортоклаз, проведенных на установке высокого газового давления, качественно оценивалась путем сравнения рентгенограмм исходных и конечных продуктов. Различия между рентгеновскими картинками в опытах с чистой водой не наблюдалось, т.е. f_{O₂}, поддерживающееся за счет разложения воды при данных T–P, очевидно, обеспечивает стабильность биотита по крайней мере при небольших выдержках (2–4 часа). В растворах HCl при температурах 900–1000°С биотит неустойчив и разлагается на хлориды K, Mg и Fe, муллит, кварц, однако в непродолжительных опытах биотит не успевает существенно разложиться, поэтому оказывается возможным определение его эвтектики с ортоклазом, несмотря на метастабильность биотита при этих условиях.

Изложенные данные по устойчивости фаз в условиях повышенных параметров и агрессивных хлоридных растворов следует рассматривать лишь как качественные. Тем не менее эти данные показывают, что в области эвтектических температур в системе Q + Oг и Q + Oг + Вi все фазы практически устойчивы. При повышенных же температурах Oг и Вi неустойчивы. Но кинетика их взаимодействия с солянокислыми рас-

творами такова, что позволяет получить при кратковременных опытах необходимые расплавы (например, эвтектику в краевой системе $Og + Vi$).

Тем не менее в связи с возможным частичным растворением отдельных компонентов далее при определении состава эвтектик применялся не только закалочный метод, описанный нами ранее [4], но и анализ образующихся стекол с помощью микрозонда.

Система кварц + ортоклаз

Система $KAlSi_3O_8 (Og) + SiO_2 (Q)$ достаточно хорошо изучена при повышенных давлениях H_2O . Она характеризуется эвтектикой кварц + ортоклаз и инконгруэнтным разложением ортоклаза с образованием лейцита при $P_{H_2O} < 4$ кбар, так что, строго говоря, эта система является псевдобинарной. Нами определялось положение эвтектики $Q + Og$ в присутствии растворов HCl , NH_4OH и смеси $H_2O + CO_2$ при $P_{общ} = P_{флюид} = 1000 \pm 20$ бар. Опыты проводились на экзоклавной установке таттловского типа, методика в основном описана ранее [4]. Результаты экспериментов приведены на диаграммах (рис. 1 и 2) и табл. 2. По сравнению с опубликованными ранее на диаграммах показаны новые данные по составу кварц-ортоклазовой эвтектики в присутствии 0,5 н. раствора HCl и смеси 0,5 $H_2O + 0,5CO_2$ (последние показаны пунктиром, поскольку при предельно достижимой на данной установке температуре средние составы в ТХ — сечении не достигли равновесия даже при выдержке более 1 месяца). Кроме того, на этих же графиках и в табл. 2 приведены анализы эвтектических стекол, определенные на рентгеновском микрозонде "Самебах". Это было сделано с целью контроля результатов закалочных опытов, где источником ошибки могла быть недостаточная чувствительность рентгенофазового анализа и инконгруэнтное растворение ортоклаза, о чем говорилось выше. Использовался метод сравнения содержаний главных элементов (Al, Si) и их отношение в исследуемых и эталонных стеклах. Последние приготавливались путем переплавления в течение 6 часов при $P_{H_2O} = 4$ кбар и $T = 1000^\circ C$ предварительно наплавленных в силовой печи ($T = 1300^\circ C$) $Q + Og$ стекол. На рис. 1 результаты микрозондовых определений показаны маленькими "клювиками". Как видно, в целом наблюдается удовлетворительное согласие с данными закалочных опытов, некоторое расхождение в составах следует отнести скорее за счет недостаточной гомогенности наших эталонных стекол. В эвтектических стеклах системы $Q + Og + H_2O + HCl$ с помощью микрозондового анализа определены также концентрации Cl (см. табл. 2). В качестве эталона использовали $NaCl$, при пересчете вводились поправки на поглощение, флуоресценцию и атомный номер. На рис. 3 наши данные по растворимости Cl в кварц-ортоклазовом расплаве нанесены на график из монографии И.Д. Рябчикова [5]. Как видно, несмотря на отличие в параметрах и объектах опытов, характер зависимости в нашем случае аналогичен тому, что наблюдался в работе Рябчикова на участке менее 4 молей Cl на 1 кг раствора. Концентрации хлора в эвтектических расплавах по абсолютной величине крайне малы и, следовательно, к ним применимы законы идеальных разбавленных растворов, т.е. активность Cl в растворе (в системе) пропор-

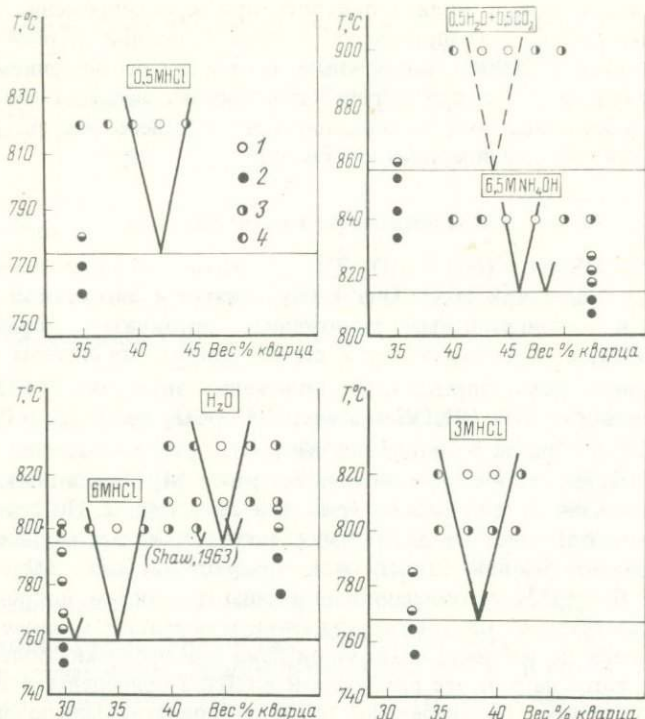


Рис. 1. Смещение температуры и состава эвтектики кварц + ортоклаз при $P_{общ} = P_{флюид} = 1000$ бар в присутствии различных флюидов

1 — стекло; 2 — кристаллы; 3 — стекло + кварц; 4 — стекло + ортоклаз. Маленькими "ключиками" показаны составы эвтектики, определенные с помощью микрозондового анализа. Сечение при 800°C в системе $Q + Or + 3 \text{ M HCl}$ получено путем кристаллизации стекол

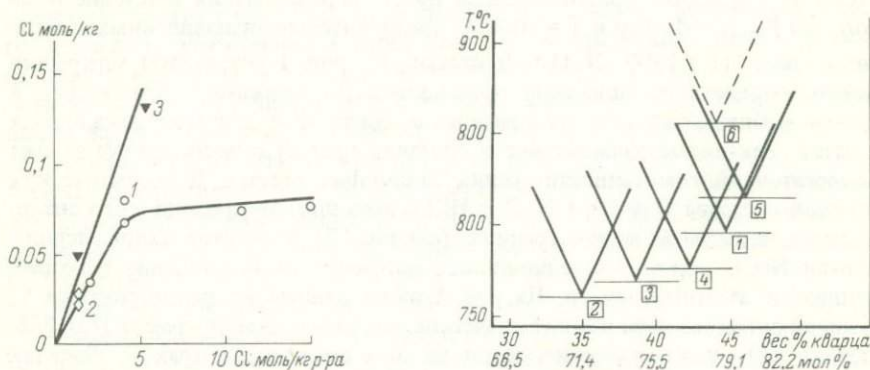


Рис. 2. Сводная диаграмма смешения кварц-ортоклазовой эвтектики

Состав флюида: 1 — H_2O ; 2 — 6 M HCl; 3 — 3 M HCl; 4 — 0,5 M HCl; 5 — 6,5 M $\text{NH}_4 \text{OH}$; 6 — 0,5 $\text{H}_2\text{O} + 0,5 \text{CO}_2$

Рис. 3. Распределение хлора между силикатными расплавами и воднохлоридными растворами

1 — данные [5] и 2 — данные [9] — относятся к системам гранит + $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}(\text{KCl})$ при 800°C и 2 кбар; 3 — данные авторов статьи

Таблица 2

Смещение состава и температуры эвтектики Q + Qt

Система	Температура эвтектики, °С	Состав эвтектики, вес. % кварца		Содержание Cl в стекле, вес. %
		Результат закалочных опытов	По микрозондовым определениям	
Q + Or + H ₂ O	795 ± 5	45 ± 1,25	46,0	
Q + Or + 0,5M HCl	775 ± 5	42,5 ± 1,25	—	—
Q + Or + 3M HCl	768 ± 5	38,75 ± 1,25	38,75	0,166
Q + Or + 6M HCl	760 ± 5	35 ± 1,25	31,0	0,44
Q + Or + 6,5M NH ₄ OH	815 ± 5	46,5 ± 1,25	48,5	—
Q + Or + 0,5H ₂ O + 0,5CO ₂	855 ± 5	(43,75 ± 1,25)	—	—

циональна содержанию хлора в расплаве. Осюда вытекает, что коэффициент активности хлора во флюиде приблизительно постоянен, так как активность пропорциональна концентрации. Таким образом, флюид в изученном диапазоне концентраций HCl может рассматриваться как идеальный разбавленный раствор.

Система кварц + ортоклаз + биотит

Биотит — основной фемический породообразующий минерал гранитоидов нормального ряда. Однако фазовые отношения в модельной гранитной системе с участием Vi, насколько нам известно, не изучались даже в присутствии только H₂O. Имеющиеся экспериментальные данные относятся к поведению биотита либо при плавлении гранитных пород [18, 17, 16], либо, наоборот, при антаксисе пород различного состава, генерирующем гранитоидные расплавы [15, 11, 10, 7], и не дают прямого ответа даже на вопрос об эвтектичности биотита в гранитах. Поэтому первоочередной задачей было определение фазовых отношений в системе Q + Or + Vi + H₂O при плавлении.

Для решения этой задачи были проведены опыты на таттловской установке при P_{общ} = P_{H₂O} = 1000 бар. В качестве исходных продуктов брали кремнезем и ортоклаз — те же, что в предыдущих опытах, биотит — природный, состава K_{1,85}Na_{0,15}Fe_{2,8}Mg_{3,0}Ti_{0,2}Al_{2,0}Si_{6,0}O_{20,2}(OH)₄, т.е. средний в ряду твердого раствора аннит—флогопит. Температуру тройной эвтектики точно не определяли; предполагали, что добавление биотита незначительно понизит температуру солидуса по сравнению с бинарной системой Q + Or.

Для нахождения эвтектического содержания биотита применяли следующую методику. Вначале путем неоднократного переплавления при 850°С и 1000 бар в течение в общей сложности 14 суток в платиновых ампулах наплавливали кварц-ортоклазовое стекло эвтектического состава.

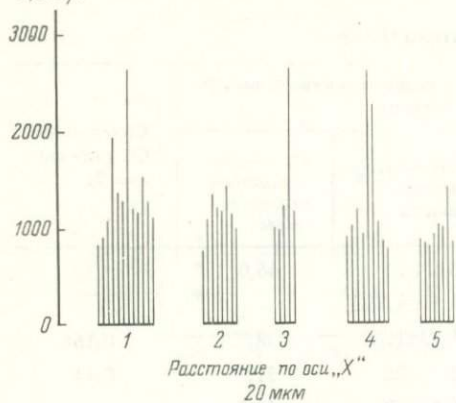
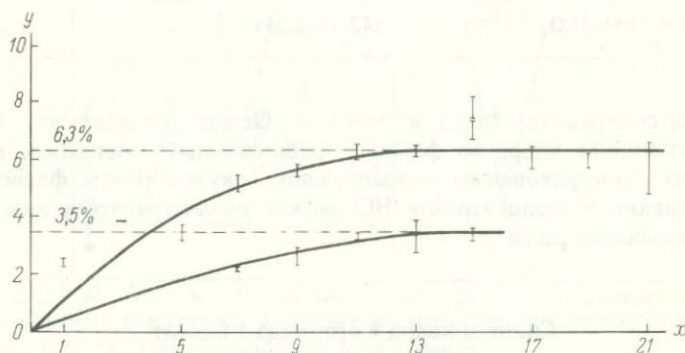
$J, \text{имп/с}$ 

Рис. 4. Профиль микрозондирования кварц-ортоклаз-биотитового стекла

Рис. 5. Зависимость содержания (вес. %) биотита в стекле (y) от содержания биотита в исходной навеске (x)



ва; отсутствие в нем кристаллических фаз контролировали рентгеновской дифрактометрией. Затем к полученному стеклу добавляли 1–5 вес. % тонко растертого биотита, тщательно перемешивали и загружали в Pt-ампулы вместе с необходимым количеством воды (обычно 20% от веса шихты). Ампулы выдерживали при температуре 810°C и давлении 1 кбар в течение месяца, а затем закачивали. Фугитивность кислорода регулировалась стенками реактора и соответствовала, согласно контрольным буферам, f_{O_2} между NNO и QFM буферами. Продукты опытов (коричневые стекла) изучались оптически и рентгеновской дифрактометрией. Несмотря на значительную продолжительность опыта, в стеклах осталось определенное количество нерастворившихся частиц биотита, по-видимому, вследствие медленной диффузии компонентов в расплав.

В связи со сказанным методика была изменена. Количество биотита в смесях с кварц-ортоклазовым эвтектическим стеклом брали равным 7–21 вес. % (через 2%), т.е. заведомо большим, чем необходимо для тройной эвтектики $\text{Q} + \text{Or} + \text{Bi}$. Опыт проводили при тех же параметрах, что раньше. В полученных продуктах (стеклах) с помощью кристаллического спектрометра по длинам волн микрозонда "Самебах" определяли содержания Fe по профилям x и y через ~ 4 мкм. При этом выбирали чистые участки стекол, без зерен биотита, и в каждой точке брали по несколько отсчетов. Пример одного из профилей микрозондирования представлен

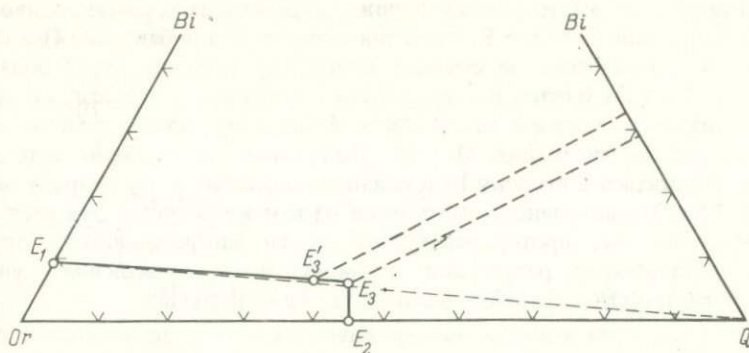


Рис. 6. Тройная диаграмма кварц-ортоклаз-биотит E_7 , E_2 , E_3 — эвтектики в присутствии H_2O , E_3 — эвтектика в присутствии 3 М раствора HCl

на рис. 4. На профиле находит выражение хорошо оптически наблюдаемая кайма по периферии образца, отличающаяся бледно-коричневой до бесцветной окраской. Такие каймы характерны для всех образцов и, по видимому, могут объясняться "выщелачиванием" биотита водным флюидом. Используя в качестве эталона кристаллический исходный биотит, результаты микрозондового анализа пересчитывали на содержание биотита в стеклах.

По аналогичной методике было проведено изучение системы $Q + Or + Bi + 3$ н. раствор HCl ($T = 785^\circ C$, $P_{общ} = P_{флюид} = 1000 \pm 20$ бар, $\tau = 1$ месяц, золотые ампулы). Усредненные максимальные содержания биотита в стеклах по профилям микрозондирования представлены на рис. 5 в зависимости от содержания биотита в исходной шихте. Выполаживание кривых свидетельствует о насыщении кварц-ортоклазового расплава биотитом.

Строго говоря, содержание биотита характеризует не тройную эвтектику, а некоторую точку на кривой ликвидуса биотита в псевдобинарной системе эвтектика $Q + Or$ — биотит; но мы предполагаем, что эта точка близка к эвтектике.

Для построения котектик внутри треугольника $Q + Or + Bi$ необходимы данные об эвтектиках в гранитных бинарных системах $Q + Or$, $Q + Bi$ и $Or + Bi$. За исключением первой системы, таких данных в литературе нет. Особый интерес с позиции оценки кислотно-основного взаимодействия в тройной системе вызывает система $Or + Bi$. Поэтому были проведены опыты по определению температуры и состава эвтектики в этой системе.

Эксперименты в системе $Or + Bi + H_2O$ проводили в платиновых ампулах на установке высокого газового давления с печью внутреннего нагрева. Температуру солидуса определяли по первому появлению стекла, диагностируемому под бинокуляром. Как установлено, в случае $P_{H_2O} = 1000$ бар $T_{сол} = 997 \pm 17^\circ C$, а микрозондовый анализ первого стекла дал значение для эвтектики $Or + Bi$ — $9,3 \pm 0,2$ вес. % Bi . Данные по системе $Q + Bi$ пока не получены. Нет также данных по эвтектикам в присутствии HCl. Однако по результатам изучения системы $Q + Or + Bi$ с водой можно составить представление о характере смещения тройной эвтектики в присутствии HCl.

Действительно, из сравнения положения найденных составов двойной $Og + Vi$ и тройной $Q + Og + Vi$ эвтектик следует, что добавление Q в систему $Og + Vi$ практически не смещает котектику (см. рис. 6). Отсюда следует, что Vi и Og близки по основности (возможно, Vi несколько основнее) и, значит, увеличение кислотности флюида не должно заметно изменить положение эвтектики $Og + Vi$. Положение же тройной эвтектики должно сместиться в сторону Vi в связи со смещением в эту сторону эвтектики $Q + Vi$. Это показано схематически на том же рисунке. Эти рассуждения, казалось бы, противоречат результатам микросондовых определений. По-видимому, результаты эти могут быть согласованы с учетом того, что раствор HCl способен "вымывать" Fe из расплава.

Расчет смещения эвтектики кварц – ортоклаз

Интересно попытаться расчетным путем оценить зависимость смещения эвтектик в наиболее полно изученной нами системе $Q + Og + H_2O$ от кислотности равновесного флюида HCl (при давлении 1 кбар).

Данная система относится к типу с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в расплаве и полным отсутствием твердых растворов. Линии ликвидуса фаз в такой системе описываются, как известно, уравнениями Шредера*

$$d \ln a_i = \frac{\Delta H_i^m}{RT^2} dT \quad (1)$$

или в интегральной форме

$$\ln a_i = \frac{\Delta H_i^m}{R} \left(\frac{1}{T_i^m} - \frac{1}{T_e} \right), \quad (2)$$

где a_i – активность компонента i ; ΔH_i^m – удельная теплота плавления компонента i (в кал/моль) (допускается, что ΔH_i^m не зависит от T); T_i^m – температура плавления компонента i (в К); R – универсальная газовая постоянная (в кал/град · моль). Переходя от активности к концентрации (мольной доле), имеем

$$N_i = \frac{1}{\gamma_i} \exp \left\{ \frac{\Delta H_i^m}{R} \left(\frac{1}{T_i^m} - \frac{1}{T} \right) \right\}, \quad (3)$$

где γ_i – коэффициент активности i , или, используя функцию избыточного химического потенциала $\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$,

$$N_i = \exp \left\{ \frac{\Delta H_i^m}{R} \left(\frac{1}{T_i^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_i^E}{RT} \right\} \quad (4)$$

Для n -компонентной системы эвтектического типа совместное решение

* В разработке математического аппарата модели принимал участие В.В. Рымашевский.

уравнения (4) при известных ΔH_1^m и T_1^m дает состав и температуру точки эвтектики:

$$\begin{cases} N_n = \exp \left\{ \frac{\Delta H_1^m}{R} \left(\frac{1}{T_n^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_n^E}{RT_e} \right\}, \\ \dots \\ N_1 = \exp \left\{ \frac{\Delta H_1^m}{R} \left(\frac{1}{T_1^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_1^E}{RT_e} \right\}, \\ N_1 + \dots + N_n = 1. \end{cases} \quad (5)$$

Среди компонентов системы с точки зрения эффекта кислотно-основного взаимодействия можно выделить три типа компонентов. Предположим, что на вид кривых ликвидуса влияет существенным образом только один "активный" компонент n (первый тип), а остальные могут рассматриваться по отношению друг к другу как "инертные" компоненты (второй тип). В этом случае избыточные химические потенциалы этих "инертных" компонентов будут являться функциями только концентрации "активного" компонента, т.е.

$$\mu_i^E = f(N_n).$$

Примем также, что некоторые компоненты не образуют в системе самостоятельных твердых фаз, но влияют на вид кривых ликвидуса через изменение ΔH_i^m и T_i^m , и обозначим их как $\sum_{m+1}^{n-1} N_k$ (третий тип). Тогда систему урав-

нений (6) можно представить как

$$\begin{cases} N_1 = \exp \left\{ \frac{\Delta H_1^m}{R} \left(\frac{1}{T_1^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_1^E}{RT_e} \right\}, \\ \dots \\ N_m = \exp \left\{ \frac{\Delta H_m^m}{R} \left(\frac{1}{T_m^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_m^E}{RT_e} \right\}, \\ N_1 + \dots + N_m + \sum_{m+1}^{n-1} N_k + N_n = 1. \end{cases} \quad (6)$$

Имея данные о влиянии $\sum N_k$ на ΔH_1^m и T_1^m , можно упростить систему, исключая эти компоненты и имея в виду, что ΔH_i^m и T_i^m и N_1, \dots, N_m, N_n получает иные значения:

$$\begin{cases} N_1 = \exp \left\{ \frac{\Delta H_1^m}{R} \left(\frac{1}{T_1^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_1^E}{RT_e} \right\}, \\ \dots \\ N_m = \exp \left\{ \frac{\Delta H_m^m}{R} \left(\frac{1}{T_m^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_m^E}{RT_e} \right\}, \\ N_1 + \dots + N_m + N_n = 1. \end{cases} \quad (7)$$

Для системы $Q + Or + H_2O + HCl$ уравнения (7) запишутся как

$$\begin{cases} N_Q = \exp \left\{ \frac{\Delta H_Q^m}{R} \left(\frac{1}{T_{O_r}^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_Q^E}{RT_e} \right\}, \\ N_{Or} = \exp \left\{ \frac{\Delta H_{Or}^m}{R} \left(\frac{1}{T_{O_r}^m} - \frac{1}{T_e} \right) - \frac{\mu_{Or}^E}{RT_e} \right\}, \\ N_Q + N_{Or} + N_{Cl} = 1. \end{cases}$$

Для решения этой системы уравнений нужны значения теплот плавления кварца и ортоклаза в водосодержащих расплавах в присутствии HCl при $P = 1$ кбар. Таких данных нет, а имеющиеся табличные значения $\Delta H_{Q, Or}^m$ относятся к сухим расплавам при 1 атм.

Поскольку оценивать влияние HCl на $\Delta H_{Q, Or}^m$ пока не представляется возможным, в качестве исходных данных мы использовали значения $N_{Q, Or}^m$ для водосодержащего расплава при 1000 бар, рассчитанные путем решения обратной задачи по уравнениям Шредера для системы $Q + Or + H_2O$. При этом в уравнениях (1) вместо активностей Q и Or брали мольную долю этих компонентов. Расчет осложнялся тем, что в области малых содержаний кварца в данной системе при 1 кбар ортоклаз плавится incongruently с образованием лейцита. Поэтому температура плавления ортоклаза T_{Or}^m фиктивна и ее значение нельзя измерить. В расчетах использована $T_{Or}^m = 1098,5$ К, взятая как среднее из экстраполяции ликвидусной кривой ортоклаза к 100% Or и T_{Or}^m . Найдены ее значения и путем решения обратной задачи по системе уравнений Шредера для системы $Or + Vi + H_2O$ (наши данные, $P_{H_2O} = 1$ кбар). Во всех расчетах молекулярный вес ортоклаза брался равным весу формульной единицы $KAlSi_3O_8$, т.е. 278,34.

Наконец, в рамках взятой модели расчета мы сознательно не учитывали влияние HCl на температуру плавления ортоклаза, хотя, как следует из данных Уайли и Таттла [22] по плавлению альбита в присутствии HCl , это влияние может быть значительным. Однако исключение зависимости T_{Or}^m от концентрации "активного" компонента, хотя и может до некоторой степени ухудшить согласие расчетных результатов с экспериментальными, но имеет то преимущество, что позволяет формализовать и упростить расчетную схему.

Как видно из уравнений (8), в выбранной модели кислотность флюида вызывает смещение эвтектики $Q + Or$ через изменение избыточных химических потенциалов кварца и ортоклаза, т.е. в конечном счете через изменение их коэффициентов активности ($\mu_i^E = RT \ln \gamma_i$). С другой стороны, принцип кислотно-основного взаимодействия Д.С. Коржинский выражает как

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^S}{\partial \ln a_{O^{2-}}} = \alpha,$$

где γ_i^S — валовый коэффициент активности основного компонента i ; $a_{O^{2-}}$ — активность иона кислорода O^{2-} в расплаве; α — степень диссоциации i [2]. Поскольку кислотность равновесного флюида однозначно определяет кислотность расплава, в принципе безразлично, с какой из этих характеристик связывать смещение эвтектик. Однако более предпочтительным, по-видимому, является нахождение функциональной зависимости

ΔN_i^e и ΔT_e от активности O^{2-} в расплаве, представляющей собой достаточно объективный критерий основности расплавов [1, 6], помня, что эта характеристика не зависит от конкретного носителя кислотных свойств и в этом смысле имеет более общее значение.

Следовательно, возникает задача связать изменение кислотности флюида HCl с изменением pO ($pO = -\lg a_{O^{2-}}$). Для этого рассмотрим реакцию растворения HCl в расплаве. По-видимому, она может быть записана в следующем виде: $2HCl_G + O_L^{2-} = 2Cl_L + H_2O_G^*(L)$, (9)

$$K = \frac{[Cl_L]^2 [H_2O_G]}{[HCl_G]^2 [O_L^{2-}]}, \lg [O_L^{2-}] = 2\lg [Cl_L^-] + \lg [H_2O_G] - 2\lg [HCl_G] - \lg K,$$

индексами G и L обозначены соответственно флюидная фаза и расплав, квадратные скобки показывают активности компонентов. Рассматривая расплав (L^*) при некоторой другой активности HCl (G') и переходя к относительным величинам, получаем

$$\lg O_L^{2-} - \lg O_{L'}^{2-} = 2\lg \frac{Cl_L^-}{Cl_{L'}^-} + \lg \frac{H_2O_G}{H_2O_{G'}} - 2\lg \frac{HCl_G}{HCl_{G'}} - \lg \frac{K}{K'}. \quad (10)$$

Рассмотрим уравнение (10). Как следует из величины содержаний HCl в наших расплавах (см. рис. 3), активности Cl можно заменить их концентрациями. Для расчета активности (фугитивности) HCl принята модель идеальной смеси реальных газов, коэффициент фугитивности чистой HCl рассчитан по принципу соответственных состояний. Изменением активности H_2O и константы равновесия реакции (9) можно, по-видимому, пренебречь.

Заменяя $\lg O^{2-}$ на pO , получим уравнение (11), дающее зависимость изменения основности расплава от кислотности флюида:

$$\Delta pO = pO_{L'} - pO_L = 2 \left(\lg \frac{C_{Cl}^L}{C_{Cl}^{L'}} - \frac{f_{HCl}^G}{f_{HCl}^{G'}} \right) = 2 \lg \frac{C_{Cl} \cdot f_{HCl}'}{C_{Cl}' \cdot f_{HCl}}. \quad (11)$$

Для оценки влияния только растворения Cl на ΔpO необходимо иметь данные о содержании Cl в зависимости от различной кислотности флюида для одного и того же состава расплава (кварц/ортоклаз). Это дает возможность избежать неопределенности, вызываемой изменением основности расплава за счет изменения соотношения "инертных" компонентов расплава. Для этого было наплавлено стекло промежуточного состава $Q_{39}Or_{61}$ ($T \approx 875^\circ C$, $P = 1$ кбар, $\tau = 14$ сут) в атмосфере 0,5; 3 и 6 н. HCl, а затем с помощью микрозонда в нем определялись концентрации HCl. Исходные данные и результаты расчета по уравнению (11) приведены в табл. 3 и показаны на рис. 7. Зависимость $\Delta pO - f_{HCl}$ экстраполирована с помощью полинома второй степени к $f_{HCl} = 0$, т.е. к pO водосодержащего расплава.

Правомерность этой операции основана на том, что водосодержащий расплав имеет некоторую конечную, вполне определенную $a_{O^{2-}}$. На основании имеющихся и рассчитанных данных (табл. 4) по уравнению (4) вычислены значения μ_Q^E и μ_{Or}^E для системы $Q + Or + H_2O + 3M HCl$; они оказались рав-

* Не совсем ясно, удаляется вода из расплава или остается в нем, однако для дальнейших целей это безразлично.

Таблица 3

Исходные данные для расчета ΔpO по уравнению (11)

Состав раствора	Содержание Cl в стекле Q_3, Or_{61}		Фугитивность HCl, бар	$\Delta pO \approx pO_1 - pO_2 (3)$
	вес, %	мол. доли		
6 M HCl	0,180	0,0057	136,6	0
3 M HCl	0,121	0,0039	70,2	0,235
0,5 M HCl	0,038	0,0011	13,0	0,6993

ными 36,7 кал/моль и 725,7 кал/моль соответственно. Далее, пользуясь однопараметрическим разложением в ряд Маргулеса [5] и величиной содержания Cl в стекле состава $Q_{3,8,75} Or_{6,1,25}$ (табл. 1), определялись коэффициенты Q:

$$\mu_i^E = Q \cdot N_{Cl}^2; \quad Q_Q = 1\,258\,573,4 \text{ кал/моль}; \quad Q_{Or} = 24\,886\,831,3 \text{ кал/моль}.$$

Затем, допуская, что коэффициенты Q_i для данного диапазона температур постоянны, графически находили для различных значений N_{Cl} соответствующие значения $\mu_{Q, Or}^E$; таким образом была выявлена зависимость $\mu_{Q, Or}^E$ от ΔpO (рис. 8).

Далее, подставляя в уравнение (8) различные $\mu_{Q, Or}^E$, определяли $N_{Q(Or)}^e$ и T_e . Полученные таким способом расчетные зависимости состава и температуры кварц-ортоклазовой эвтектики от основности расплава, выра-

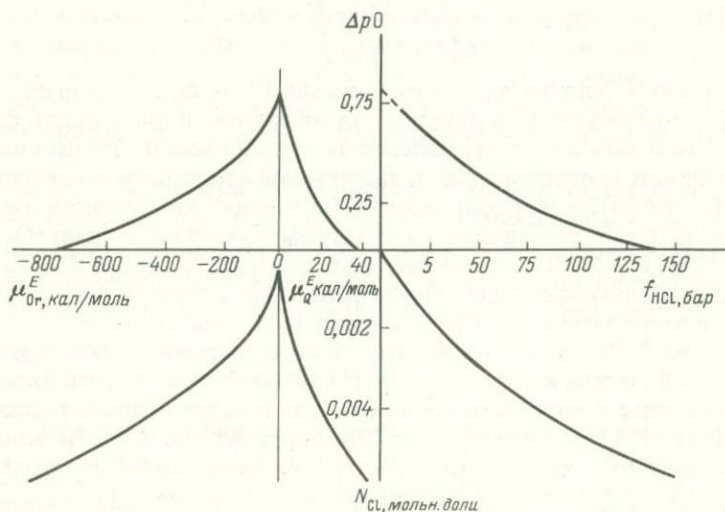


Рис. 7. Диаграмма, связывающая расчетные зависимости $f_{HCl} - N_{Cl}^L$, $N_{Cl}^L - \mu_{Q, Or}^E$, $\mu_{Q, Or}^E - \Delta pO$

Таблица 4

Теплоты и температуры плавления кварца и ортоклаза при $P_{H_2O} = 1$ кбар

Минерал	ΔH^m , кал/моль	T^m , К
Кварц	1894 ²	1468*
Ортоклаз	17995 ²	1298,5**

* По О.Ф. Таттлу. ** Рассчитаны авторами статьи.

женной через обобщенный параметр ΔrO , показаны на рис. 8 в сравнении с результатами экспериментов.

Как видно на рис. 8, между расчетной и экспериментальной кривыми имеется качественное согласие, однако с увеличением концентрации HCl в растворе расчетная кривая все дальше отходит от экспериментальной. Такое расхождение может быть обусловлено как недостаточной точностью заложенных в расчет исходных данных (T_{Or}^m , $\Delta H_{Q, Or}^m$) и некорректностью некоторых допущений (неучет влияния HCl на T_{Or}^m , зависимость Q_i от T и др.), так и неучетом вклада в изменение основности расплава соотношения инертных компонентов.

Выше было показано, что результаты экспериментов в модельных системах качественно хорошо согласуются с принципом Д.С. Коржинского и что смещения эвтектики могут быть описаны формально системой уравнений.

Далее остановимся на вопросе проявления фактора кислотно-основного взаимодействия в природных объектах. С этой точки зрения интересны результаты упоминавшейся работы фон Платена. Он провел кристаллизацию обсидиана в условиях равновесия с различными флюидами при 2 кбар. В табл. 5 приведены полученные им результаты. Видим, что изменение кислотного флюида приводит к изменению порядка кристаллизации минералов, т.е. и в такой сложной природной системе, какой является обсидиан, изменение коэффициентов активности компонентов благодаря кислотно-основному взаимодействию привело к значительному изменению полей (вернее, объемов в четверной системе) кристаллизации всех компонентов. Из сравнения порядка кристаллизации в кислых растворах, с одной стороны, и в H_2O и растворе NH_3 — с другой, следует, что добавление HCl (HF) привело, как и в изученной модельной системе, к расширению полей Q и Pl (кислотных компонентов) и сокращению полей Vi и Fsp (основных).

Это иллюстрируется рис. 9, где схематично показано смещение эвтектик и котектик и вызванное этим изменение путей кристаллизации одного и того же обсидианового расплава. В отношении температуры эвтектики также наблюдается та же картина, что и в наших модельных опытах: добавление кислот снижает T_e , а добавление NH_3 повышает. Существенно смещается состав эвтектики. Например, если считать систему в первом приближении трехкомпонентной и пренебречь Vi (сумма $Q + Pl + Fsp = 100\%$), то результаты фон Платена позволяют подсчитать состав эвтектик: для NH_3 38,3% Q; 31,9% Pl; 29,8% Fsp, а для HCl соответственно 31,2; 20,0; 48,8; т.е. состав эвтектики по содержанию Fsp изменяется в диапазоне почти 20%, а по Q и Pl — порядка 10%. Следовательно, только одно лишь колебание кислотнос-

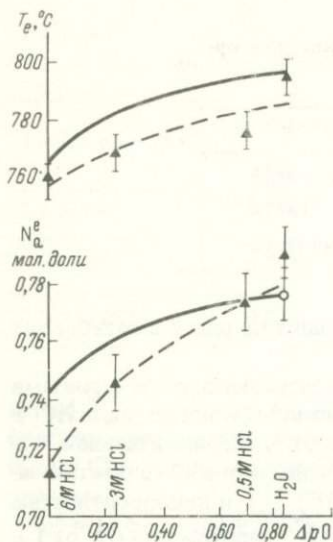


Рис. 8. Зависимость состава и температуры эвтектики кварц + ортоклаз по расчетным (сплошная кривая) и экспериментальным (пунктирная кривая) данным

ти взаимодействующего с расплавом флюида может вызвать определенное многообразие состава эвтектических гранитов. Заметим, что фон Платен, проведя опыты по кристаллизации обсидиана при различных растворах и при разных соотношениях $Ab : An$, не интерпретировал свои результаты с позиции кислотно-основного взаимодействия. Фактически же им воспроизведены регулирование кислотности системы путем изменения рН флюида и валового состава системы, и результаты прекрасно согласуются с гипотезой Д.С. Коржинского и с описанными здесь опытами в модельной системе.

Что же касается биотита в гранитоидах, то результаты изучения тройной системы $Q + Or + Bi$ в присутствии воды указывают на существование эвтектики, содержащей примерно 6 вес. % Bi (в присутствии кислых растворов содержание Bi должно было бы еще возрасти). И действительно, содержание Bi в нормальных гранитах близко к найденной нами величине в системе $Q + Or + Bi$.

Поскольку в настоящее время не вызывает сомнения, что гранитоиды имеют эвтектический состав, то Bi (или другой минерал группы мафических) является обязательным компонентом таких пород. И наоборот, можно утверждать, следуя за Д.С. Коржинским [1, 3], что аляскитовые граниты не являются эвтектическими и образуются в результате дебазифика-

Таблица 5

Влияние состава равновесного раствора на порядок выделения фаз при кристаллизации обсидиана и на температуру эвтектики [18]

Состав раствора	Порядок выделения фаз	Температура эвтектики, °C
0,5 M NH_3	Mt-Fsp-Q-Pl*	690
H_2O	(Mt)-Bi-Fsp-Q-Pl	675
0,5 M HF	Q-Pl-Bi-Fsp	640
0,5 M HCl	Q-Pl-Bi-Fsp	665

* Mt - магнетит, Fsp - щелочной полевой шпат, Pl - плагиоклаз.

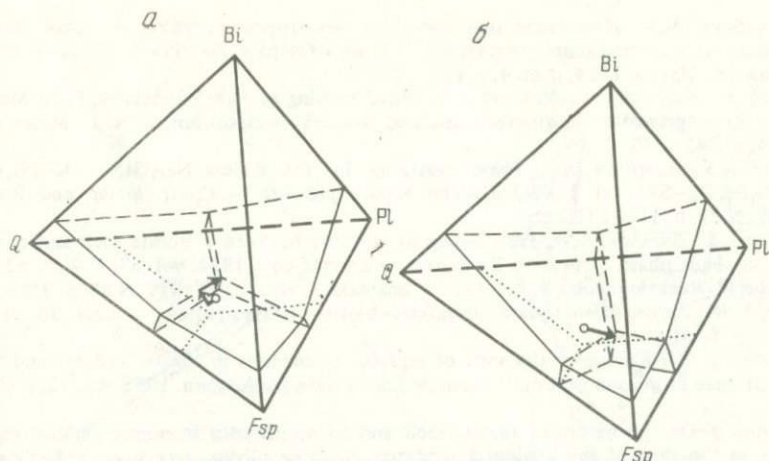


Рис. 9. Схематическая диаграмма, показывающая изменения в последовательности выделения фаз при кристаллизации обсидиана (система Q + Or + Pl + Bi) при различной кислотности флюида (построена по экспериментальным данным фон Платена [8])

a — H_2O и 0,5 М раствор NH_3 ; *б* — 0,5 М растворы HF и HCl

ции более основных расплавов кислыми растворами (сквозьмагматическими).

Таким образом, взаимодействие флюида с расплавом может в значительной мере определять минеральный состав кристаллизующихся пород. При этом следует учитывать сложность и неоднозначность механизма такого взаимодействия. С одной стороны, флюид, проходящий через расплав, может экстрагировать из него отдельные компоненты, производя дегазацию магмы; с другой — задавать режим вполне подвижных компонентов, регулирующих основность расплава. Проблема заключается также в том, что летучие, как правило, не фиксируются в конечных продуктах кристаллизации (породах), и поэтому расшифровка механизма их взаимодействия и роли в формировании пород разного состава весьма сложна и требует разностороннего экспериментального моделирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржинский Д.С. Кислотность-щелочность при магматических процессах. — В кн.: Доклады советских геологов. Международный геологический конгресс. XXI сессия. Киев: Наукова думка, 1960, с. 95–104.
2. Коржинский Д.С. Вывод термодинамических потенциалов открытых систем с внешне задаваемыми кислотностью и восстановленностью. — В кн.: Проблемы геохимии. М.: Наука, 1965, с. 87–94.
3. Коржинский Д.С. Трансмагматические потоки растворов подкорового происхождения и их роль в магматизме и метаморфизме. — В кн.: Доклады советских геологов. Международный геологический конгресс. XXIII сессия. М.: Наука, 1968, с. 103–108.
4. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. Экспериментальное изучение эффекта кислотно-основного взаимодействия в кислых расплавах. Методика и результаты изучения эвтектики кварц + ортоклаз при различной кислотности равновесного флюида. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1976, вып. 6, с. 79–86.
5. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 230 с.

6. *Эпельбаум М.Б.* Изменение основности и некоторые структурные особенности кислых водосодержащих расплавов. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1974, вып. 4, с. 123–128.
7. *Büsch W., Schneider G., Mehnert K.R.* Initial melting at grain boundaries. P. II. Melting in rocks of granodioritic, quartzdioritic and tonalitic composition. — N. Jr. Miner. Mh., 1974, p. 345–370.
8. *James R.S., Hamilton D.L.* Phase relations in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – SiO_2 at 1 kilobar water vapour pressure. — Contr. Miner. and Petrol., 1969, N 21, p. 111–141.
9. *Kilinc I.A., Burnham C.W.* Partitioning of chlorine between a silicate melt and co-existing aqueous phase from 2 to 8 kilobars. — Econ. Geol., 1972, vol. 67, N 2, p. 82–91.
10. *Knabe W.* Reaktionen des biotits bei der anatexis. — Geol. Jb., 1970, N 88, p. 355–372.
11. *Knabe W.* Anatexis von quarz–plagioklas–biotit–metamorphiten. — Geol. Jb., 1970, N 89, p. 1–31.
12. *Kushiro I.* Regularities in the shift of liquidus boundaries in silicate systems and their significance in magma genesis. — Carnegie Inst. Yearb, Washington, 1973, vol. 12, p. 312–321.
13. *Kushiro I.* On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. — Amer. J. Sci., 1975, N 275, p. 411–431.
14. *Lambert I.B., Robertson J.K., Wyllie P.J.* Melting reactions in the system KAlSi_3O_8 – SiO_2 – H_2O to 18,5 kilobars. — Amer. J. Sci., 1969, N 267, p. 609–626.
15. *Mehnert K.R., Büsch W.* Dioritbildung durch remobilisation. — Tschermarks Miner. Petr. Mitt., 1966, N 11, p. 246–265.
16. *Piwinskii A.J., Wyllie P.J.* Experimental studies of igneous rocks series: a zoned pluton in the Wallowa batholith, Oregon. — J. Geol., 1968, vol. 76, p. 205–234.
17. *Piwinskii A.J.* Experimental studies of igneous rocks series, central Sierra Nevada batholith, California. Part II. — N. Jr. Miner. Mh., 1973, p. 193–215.
18. *Platen H.* von Kristallisation granitischer schmelzen. — Beitr. Min. und Petr., 1965, N 11, p. 334–381.
19. *Shaw H.R.* The four–phase curve sanidine–quartz–liquid–gas between 500 and 4000 bars. — Amer. Miner., 1963, vol. 48, N 7–8, p. 53–62.
20. *Winkler H.G.F., Lindemann W.* The system Qz – Or – An – H_2O within the granitic system Qz – Or – Ab – An – H_2O . — N. Jr. Miner. Mh., 1972, p. 49–61.
21. *Wones D.R., Eugster H.P.* Stability of biotite: experiment, theory, and application. — Amer. Miner., 1965, vol. 50, N 9, p. 1228–1272.
22. *Wyllie P.J., Tuttle O.F.* Experimental investigation of silicate systems containing two volatile components. Part III. The effects of SO_3 , P_2O_5 , HCl and Li_2O , in addition to H_2O , on the melting temperatures of albite and granite. — Amer. J. Sci., 1964, N 262, p. 930–939.

УДК 552.1

А.М. Батанова

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРА В РАСПЛАВАХ ГАПЛОБАЗАЛЬТОВОЙ СИСТЕМЫ

Известно, что фтор, как и другие летучие компоненты магмы, оказывает большое влияние на физико-химические свойства природных силикатных расплавов. Он снижает температуру плавления и кристаллизации, вязкость расплавов, вызывает их ликвацию. Вместе с тем фтор повышает активность кислотных компонентов, что приводит к изменению последовательности выделения кристаллических фаз, смене минеральных парагенезисов, смещению эвтектик и котектических кривых. Эти явления обусловлены кислотно-основным взаимодействием компонентов, принцип которого

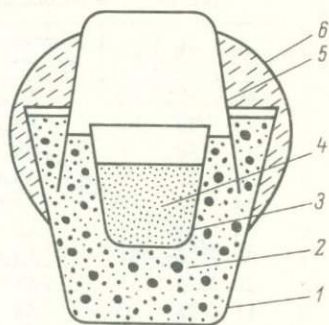
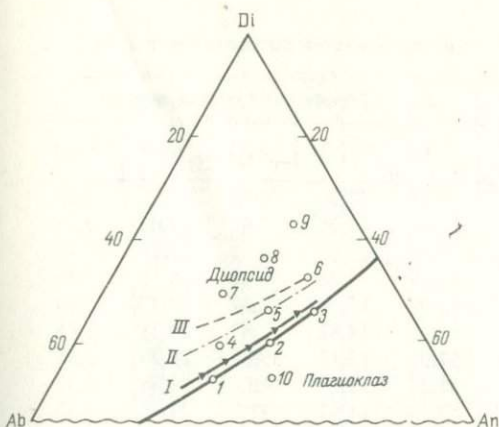


Рис. 1. Фигуративные точки исходных составов в системе альбит-анортит-диопсид

Рис. 2. Схема закрытого тигля, подготовленного для кристаллизации расплавов с фтором

1, 3, 5 — корундовые тигли; 2 — корунд; 4 — шихта; 6 — огнеупорная обмазка

впервые сформулирован в [1, 2]. Приложение этого принципа к природным процессам позволило объяснить ряд существенных закономерностей в генезисе магматических горных пород. Вместе с тем роль фтора в разнообразных процессах минералообразования еще недостаточно изучена и выявлена лишь в самом общем виде, что требует поэтому постановки дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

В настоящей статье излагаются результаты экспериментального изучения количественного влияния фтора на кристаллизацию расплавов гаплобазальтовой системы альбит-анортит-диопсид. Определены также некоторые другие физико-химические свойства расплавов, оказывающие влияние на процессы их кристаллизации.

Для исследования были взяты 10 исходных составов, фигуративные точки которых представлены на рис. 1: три из них расположены на котектической кривой, шесть — в поле диопсида на разном расстоянии от нее и одна — в поле плагиоклаза. Указанным составом отвечают плагиоклазы состава An_{40} , An_{55} , An_{70} . Нормативный минеральный и химический состав фигуративных точек системы приведен в табл. 1. Для синтеза использовались химически чистые реактивы и измельченный горный хрусталь (кварцевая "мука"). Фтор вводился в количествах 1, 3, 5% в виде CaF_2 с учетом поступающего в расплав кальция. Плавление и кристаллизация расплавов велись при атмосферном давлении в корундовых тиглях объемом 2,5 мм в силитовых электропечах. При этом опыты с фтором проводились в тиглях, закрытых по специальной системе (рис. 2) [5], без фтора — в открытых тиглях. Химический анализ фторсодержащих стекол шести составов показал, что часть фтора улетучивается. Так, из 5% вводимого в шихту фтора в расплаве остается 3,96%. Фтор снижает температуру плавления составов: при содержании 5% фтора она снижается на 70–75°С. Показатели преломления стекол уменьшаются, и тем в большей степени, чем выше содержание в них

Таблица 1

Минеральный и химический составы фигуративных точек системы АВ—Ап—Dі

№ состава	Минеральный состав, вес. %				Химический состав, вес. %				
	Ab	Ап	Dі	Состав плагио-клаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O
1	40	27	33	Ап 40	57,46	17,70	6,11	14,00	4,73
2	27	33	40	Ап 55	55,02	17,35	7,41	17,03	3,19
3	16	38	46	Ап 70	52,96	17,05	8,52	19,58	1,89
4	36	24	40	Ап 40	57,29	15,80	7,45	15,20	4,26
5	24	30	46	Ап 55	55,00	15,68	8,52	17,97	2,84
6	14	33	53	Ап 70	53,27	14,82	9,87	20,38	1,66
7	30	20	50	Ап 40	57,00	13,16	9,31	16,98	3,55
8	20	24	56	Ап 55	55,22	12,69	10,37	19,35	2,37
9	11	26	63	Ап 70	53,74	11,67	11,73	21,56	1,30
10	30	37	33	Ап 55	54,91	19,42	6,11	16,01	3,55

Таблица 2

Температуры плавления и показатели преломления стекол изучаемых составов

№ состава	Температура плавления, °С		Показатель преломления, $n \pm 0,001$			
	без F	5%	без F	вес.		
				1% F	3% F	5% F
1	1225	1150	1,545	1,541	1,529	1,524
2	1240	1165	1,560	1,555	1,545	1,540
3	1260	1185	1,575	1,564	1,560	1,557
4	1250	1175	1,553	1,547	1,534	1,532
5	1265	1190	1,564	1,559	1,548	1,546
6	1270	1195	1,571	1,570	1,561	1,543
7	1275	1200	1,560	1,556	1,546	1,539
8	1290	1215	1,565	1,563	1,556	1,547
9	1310	1235	1,579	1,575	1,569	1,560
10	1300	1225	1,557	1,550	1,541	1,536

фтора (табл. 2). С повышением содержания в расплавах фтора уменьшается их вязкость. Кривые вязкости (рис. 3), полученные для состава 5 на вискозиметре конструкции ОРГРЭС, показывают, что при содержании 5% фтора вязкость расплавов уменьшается в 4–5 раз.

Кристаллизацию расплавов вели по двум типам режимов: по динамическому, согласно которому расплавы охлаждались до 1000°С со скоростью 5°/ч, а для составов с фтором проводились закалочные опыты, при которых расплавы охлаждались до температуры в интервале 1150–1100°С со скоростью 5°/ч с последующей закалкой в воде. Последовательность выделения кристаллических фаз при динамическом режиме устанавливалась на основе результатов сравнительного петрографического изучения полученных образцов. При этом определяющими факторами являлись размер, степень идиоморфизма и взаимоотношение выделившихся кристаллических фаз. В работе использовался также рентгенофазовый дифрактометрический

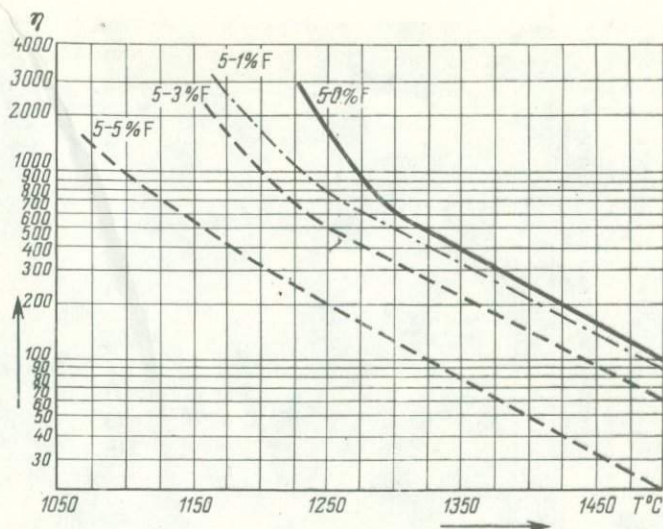


Рис. 3. Кривые вязкости расплавов состава 5 с различным содержанием фтора
 η — вязкость расплава в пузах

анализ. Ниже приводится краткая петрографическая характеристика образцов, полученных в результате кристаллизации расплавов без фтора и содержащих его в трех указанных выше концентрациях (табл. 3).

Образцы составов 1–3, фигуративные точки которых расположены на котектической кривой, имеют близкий минеральный состав и структуру, причем последняя соответствует эвтектической. Узкотаблитчатые кристаллы плагиоклаза размером до 2 мм с простыми двойниками равномерно распределены среди сферолитов пироксена. Стекло в образце отсутствует. Введение в указанные составы фтора приводит к выделению двух генераций плагиоклаза, при этом первая имеет видiomорфные кристаллы, размер которых увеличивается с повышением содержания фтора до 3 мм и более, образует простые и полисинтетические двойники. Пироксен в виде мелких коротко- и узкопризматических выделений имеет явно подчиненную форму, ассоциирует с более мелкими почти игольчатыми кристаллами плагиоклаза второй генерации, образуя эвтектические срастания (рис. 4). В интерстициях присутствует стекло, количество которого с повышением концентрации фтора достигает почти 50%. Структура образцов резко офитовая, порфиоровая. Результаты изучения минерального состава и структуры образцов показывают: введение в указанные составы фтора приводит к первичной кристаллизации плагиоклаза, что подтверждает также закалочными опытами (рис. 5).

В образцах составов 4–6, фигуративные точки которых располагаются в поле диопсида выше котектической кривой, в отсутствие фтора пироксен составляет главную массу, он имеет порфириовидные скелетные удлиненно-призматические кристаллы, в промежутках мелкие выделения пироксена находятся в эвтектическом прорастании с игольчатыми кристаллами плагиоклаза. Введение в данные составы 1% фтора вызывает некоторое увеличе-

Таблица 3

Минеральный состав закристаллизованных расплавов*

№ состава	без F	Динамический режим кристаллизации, вес			Закалка при температуре 1100–1150° C		
		1% F	3% F	5% F	1% F	3% F	5% F
1	Px+Pl	Pl+Px+Gl _M	Pl+Px+Gl	Pl+Px+Gl	Pl+Gl	Pl+Cl	Pl+Cl
2	Px+Pl	Pl+Px+Gl _M	Pl+Px+Gl _M	Pl+Px+Gl	Pl+Gl	Pl+Gl	Pl+Gl
3	Px+Pl	Pl+Px+Gl _M	Pl+Px+Gl _M	Pl+Px+Gl	Pl+Gl	Pl+Gl	Pl+Gl
4	Px+Pl	Px+Pl	Pl+Px+Gl	Pl+Px+Fl+Kz+Gl	Px+Gl	Pl+Gl	Pl+Gl
5	Px+Pl	Px+Pl	Pl+Px+Gl _M	Pl+Px+Fl+Gl	Px+Gl	Pl+Px+Gl	Pl+Gl
6	Px+Pl	Px+Pl+Gl _M	Px+Pl+Gl	Pl+Px+Fl+Gl	Px+Gl	Px+Gl	Pl+Px+Gl
7	Px+Pl	Px+Pl _M +Gl	Px+Pl+Gl	Pl+Px+Fl+K _c +Gl	Px+Gl	Px+Gl	Px+Gl
8	Px+Pl	Px+Pl+Gl _M	Px+Pl+Gl _M	Pl+Px+Fl+Gl	Px+Gl	Px+Gl	Px+Gl
9	Px+Pl	Px+Pl+Gl _M	Px+Pl+Gl	Px+Pl+Fl+Gl	Px+Gl	Px+Gl	Px+Gl
10	Pl+Px	Pl+Px+Gl _M	Pl+Px+Gl	Pl+Px+Gl	Pl+Gl	Pl+Gl	Pl+Gl

* Pl — плагиоклаз; Px — пироксен; Fl — флюорит; Kz — криолит; Gl — стекло; буквой м отмечено малое содержание стекла.



Рис. 4. Крупнотаблитчатые кристаллы плагиоклаза I генерации, в промежутках — мелкие короткопризматические выделения пироксена в сростании с игольчатыми кристаллами плагиоклаза II генерации в стекле

Состав 3 — 3F, николи +, ув. 50



Рис. 5. Таблитчатые кристаллы плагиоклаза в стекле, полученные при кристаллизации расплава 1 — 3 F с последующей закалкой при температуре 1100°C . Николи +, ув. 60.

14. Зак 1531

ние степени идиоморфизма выделяющихся фаз и появление стекловидной фазы. Изменений в порядке выделения фаз не наблюдается. При повышении содержания фтора до 3% в составе 4 выделились порфирированные вкрапленники узкотаблитчатых кристаллов плагиоклаза размером до 1,5 мм и в меньшем количестве и меньших размеров — короткопризматические кристаллы пироксена в стекле. Очевидно, в этом случае первым выделился плагиоклаз, что подтверждается также закалочными опытами. В образце 5 с 3% фтора отмечается одинаковый идиоморфизм ассоциирующих между собой кристаллов пироксена и плагиоклаза размером 0,20–0,25 мм. В интерстициях присутствует небольшое количество стекла. Структура образца аналогична габбровой (эвтектической) (рис. 6). Образец 6 с тем же количеством фтора имеет порфирированную структуру (рис. 7), представленную длиннопризматическими кристаллами пироксена размером 2–3 мм (иногда выше), в промежутках пироксеном очевидно, второй генерации в ассоциации с плагиоклазом в виде простых и полисинтетических двойников размером 0,4–0,5 мм в стекле. Таким образом введение фтора в составы 4–6 в количестве 3% приводит к первичной кристаллизации плагиоклаза в составе 4, к эвтектической кристаллизации состава 5 и не меняет порядок кристаллизации в составе 6. Образцы составов 4 и 5 с 5% фтора выражены крупнотаблитчатыми выделениями плагиоклаза первой генерации размером свыше 3 мм с полисинтетическими двойниками, в интерстициях выделились более мелкие кристаллы второй генерации этого минерала в ассоциации с короткопризматическими образованиями пироксена, а также стекло и флюорит, а в составе 4, кроме того, — криолит. Флюорит имеет скелетные формы роста, высокий отрицательный рельеф, изотропный; криолит — с высоким отрицательным рельефом, низкими интерференционными окрасками формы роста дендритные. Структура образца порфирированная, резко офитовая, что дает основание считать первой кристаллизующейся фазой плагиоклаз. Образец 6 аналогичного минерального состава, однако пироксен и плагиоклаз имеют близкие размеры и степень идиоморфизма, образуют часто сростания, что говорит скорее всего об их одновременной кристаллизации. Присутствуют также флюорит и стекло, количество которого достигает 40%. Таким образом, введение фтора в расплавы составов 4–6 в количестве 5% приводит к первичной кристаллизации плагиоклаза в составах 4 и 5 и к образованию эвтектики плагиоклаза и пироксена в составе 6.

В образцах составов 7–9 без фтора пироксен присутствует в виде крупных удлиненно-призматических и скелетных кристаллов размером до 1,5 мм (в образце 9 до 6 мм) и составляет главную массу образца; в промежутках выделились мелкие игольчатые выделения плагиоклаза, ассоциирующиеся с пироксеном, очевидно, второй генерации. Введение в указанные составы фтора не изменяет существенно структуры образцов, однако способствует образованию стекла, повышает степень идиоморфизма и размер выделяющихся кристаллических фаз. В стекле, содержание которого достигает 40%, выделяется флюорит, а в составе 7, кроме того, — криолит.

В образце состава 10 без фтора плагиоклаз присутствует в виде узкотаблитчатых кристаллов с простыми двойниками, пироксен — в виде сферолитов располагается в промежутках между кристаллами плагиоклаза. В присутствии фтора плагиоклаз кристаллизуется в виде двух генераций: первая имеет кристаллы таблитчатой формы размером до 3 мм и более с поли-



Рис. 6. "Габбровая" структура образца 5 - 3 F. Николи +, ув. 50

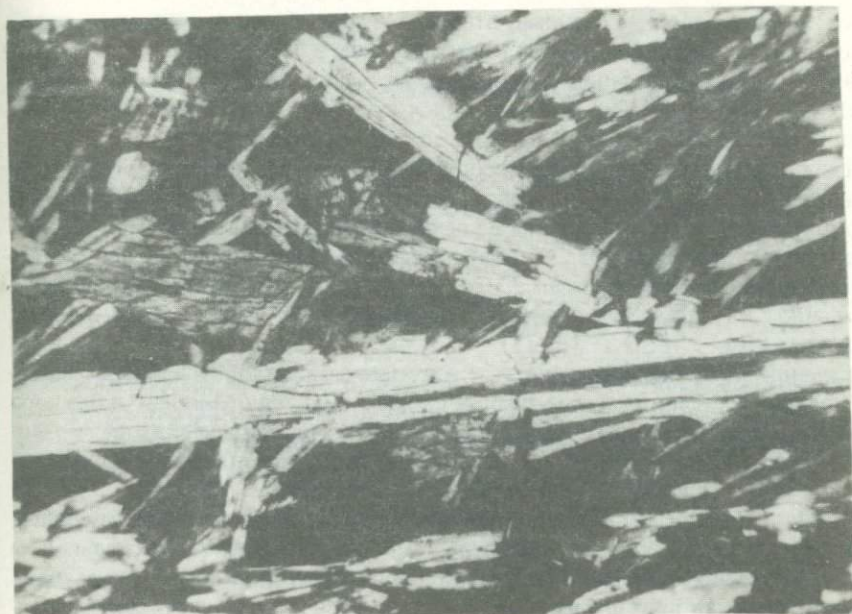


Рис. 7. Порфировая структура образца 6 - 3 F. Длиннопризматические кристаллы пироксена 1-й генерации, в промежутках - мелкие выделения этого минерала, очевидно, 2-й генерации и плагиоклаза в стекле. Николи -, ув. 80



Рис. 8. Структура образца 10 – 3 F. Крупные таблитчатые кристаллы выделения пироксена в стекле. Николи –, ув. 50

синтетическим двойникованием, вторая – в виде более мелких выделений ассоциирует с мелкими кристаллами пироксена в стекле (рис. 8). При этом повышением концентрации фтора увеличивается количество стекла, размер и степень идиоморфизма выделяющихся кристаллических фаз. Фторсодержащих минералов в образцах данного состава не наблюдается.

Результаты изучения фазового состава образцов без фтора и с различным содержанием его сведены в табл. 2. Минеральные фазы закристаллизованных расплавов определялись также рентгенофазовым методом. На полученных дифрактограммах (рис. 9) плагиоклаз диагностируется по следующим дифракционным максимумам: 3,20; 4,07; 2,53 (3–0499); пироксен – диопсид: 2,98; 3,23; 2,94 (9–460); флюорит: 1,93; 3,15; 1,65 (4–0864); криолит: 1,94; 2,76; 2,33 (8–73).

Сравнительное петрографическое изучение закристаллизованных расплавов десяти составов системы альбит–анорит–диопсид с фтором и без него и установление последовательности выделения кристаллических фаз позволило ориентировочно нанести на диаграмму системы отдельные участки котектических кривых с нормативным содержанием фтора 1, 3, 5% (см. рис. 1). Относительно исходная котектическая кривая системы сдвигает их в поле первичной кристаллизации диопсида, особенно для кислых составов, и тем в большей степени, чем выше содержание фтора. Таким образом, химическая роль фтора проявляется в увеличении кислотности расплавов, что приводит, в свою очередь, к возрастанию коэффициентов активности более кислотных компонентов системы – плагиоклазов и к расширению поля их кристаллизации. Вместе с тем фтор, являясь сильным деполимеризатором, способным разрушать кремнекислородные связи, изменяет физи-

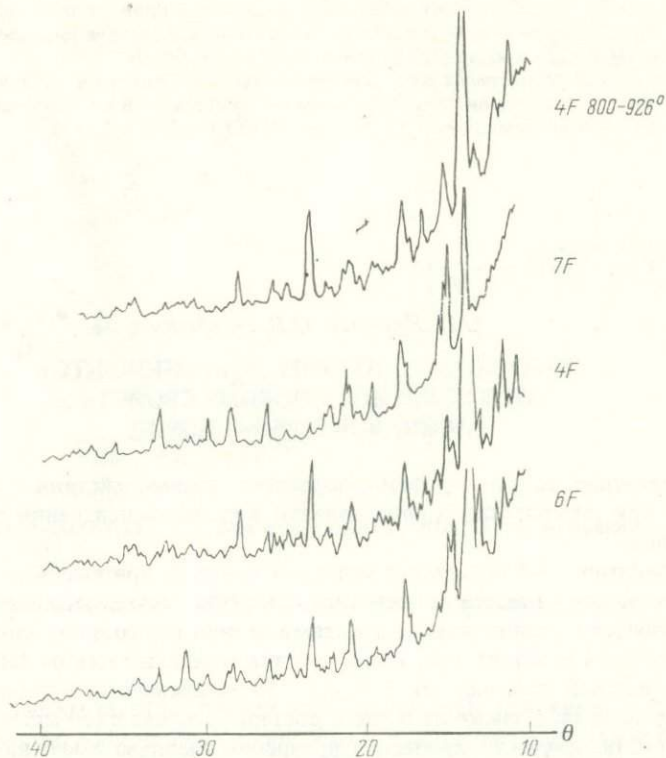


Рис. 9. Дифрактограммы образцов 4, 6, 7, содержащих 5% фтора

ко-химические свойства расплавов, снижает температуру плавления и кристаллизацию, вязкость расплавов, которая, в свою очередь, контролирует процессы их кристаллизации. В этом случае фтор выполняет роль минерализатора, что было показано также на примере системы диоксид—анортит [4]. Пересыщение расплавов фтором наблюдается при нормативном содержании его в расплавах 5%. Это проявляется в появлении фторсодержащих фаз в виде флюорита, а при более высоком содержании Na_2O (составы 4 и 7) кристаллизуется, кроме того, криолит. Однако при указанной концентрации фтора эти фазы не выделяются в эвтектических составах 1—3 и составе 10, что связано, очевидно, с быстрым нарастанием вязкости расплавов, препятствующей их кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржинский Д.С. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий. — Докл. АН СССР, 1959, т. 128, № 2, с. 96—101.
2. Коржинский Д.С. Кислотность—щелочность как главный фактор магматических и послемагматических процессов: Материалы к 11 Всесоюз. петрограф. совещ. Ташкент, 1958, с. 234—240.
3. Материалы к геохимии фтора и его роли в процессе минералообразования. М.: ВИМС, 1970. 212 с.

4. *Никольская Т.Л.* К вопросу о влиянии минерализаторов на температуру плавления, кристаллизационную способность и вязкость в системе диоксид-анортит. — Уч. зап. ЛГУ. Сер. геол. наук. 1955, вып. 5, № 188, с. 68–74.
5. *Федосеев А.Д., Григорьева Л.Ф., Крупеникова З.В.* Синтез и исследование свойств волокнистых минералов типа амфиболовых асбестов. — В кн.: Силикаты и окислы в химии высоких температур. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 134–139.

УДК 552.323.5.001.3

О.И. Яковлев, О.В. Парфенова

ЗАВИСИМОСТЬ ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ ОТ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Применение теории кислотно-основного взаимодействия очень плодотворно при интерпретации ряда явлений в процессе испарения силикатных расплавов.

Эксперимент наблюдается в условиях вакуума при высоких температурах, причем имеет место селективное испарение, когда компоненты расплава удаляются с различными скоростями, и поэтому составы пара и остаточного расплава не одинаковы и изменяются в зависимости от физико-химических условий процесса, от T , $P_{\text{общ}}$, P_i , от времени исходной концентрации компонента, а также от общего состава расплава и его кислотно-основных свойств. Изучение процессов испарения расплава имеет важное значение при анализе ударно-взрывных процессов, происходящих на всех малых планетах Солнечной системы.

Прежде чем показать примеры возможного применения идей теории кислотно-основного взаимодействия для анализа ударно-взрывных процессов на Земле и Луне, остановимся на результатах экспериментов, свидетельствующих о взаимосвязи кислотно-основных характеристик с летучестями компонентов расплава. В качестве примера рассмотрим поведение щелочных компонентов (K_2O и Na_2O) при испарении различных по кислотности расплавов.

Экспериментально было установлено, что при испарении значительно отличающихся по кислотности расплавов, таких, как гранитные и базальтовые, поведение K_2O и Na_2O относительно друг друга совершенно противоположно. На рис. 1 показаны тенденции изменения K_2O/Na_2O в остаточном продукте (расплаве) после его испарения в течение 30 мин при $P = 10^{-6}$ Тор. Обратный характер этих тенденций очевиден: отношение K_2O/Na_2O падает при испарении основного расплава и возрастает при испарении кислого. Причина этого явления состоит в различной летучести K_2O и Na_2O : у K_2O она выше, чем у Na_2O , в основных расплавах, а у Na_2O более высока — в кислых.

Для более подробного рассмотрения этого явления испарению была подвергнута широкая группа расплавов горных пород (рис. 2) с различными содержаниями SiO_2 (косвенным показателем кислотности расплава), которые испарялись в одинаковых условиях T и P ($T \approx 1400^\circ$, $P = 10^{-6}$ Тор).

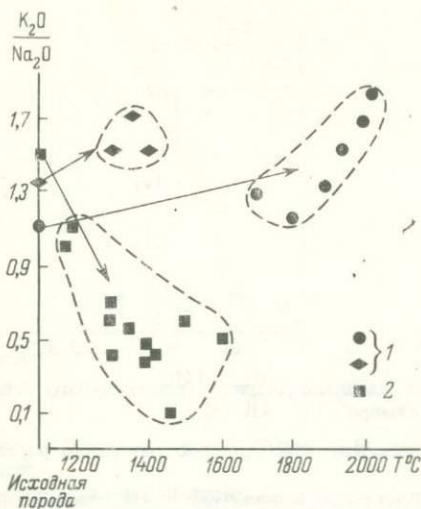


Рис. 1. Различные тенденции изменения отношения K_2O/Na_2O при испарении гранитов (1) и базальта (2)

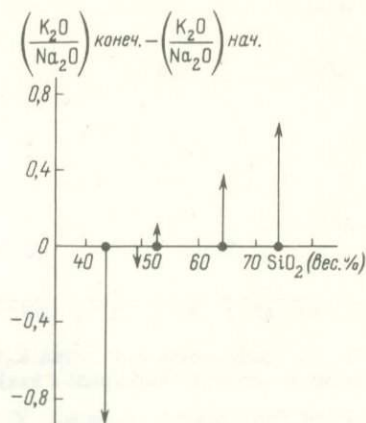


Рис. 2. Изменение отношения K_2O/Na_2O при испарении расплавов различной кислотности

Эксперимент показал, что с ростом содержания SiO_2 или кислотности расплава количество K_2O (относительно Na_2O) в остаточном продукте возрастает. Также возрастает и разность K_2O/Na_2O (конечн.) – K_2O/Na_2O (нач.), причем тем больше, чем выше оказывается кислотность расплава. И наоборот, содержание K_2O вследствие его испарения падает быстрее, чем Na_2O в основных расплавах, а разность отношений убывает (стрелка вниз). Эта разница тем больше, чем более основным является расплав. Поскольку изменение содержания компонентов связано с изменением его летучести, то можно сказать, что с ростом кислотности расплава летучесть K_2O падает, а летучесть Na_2O относительно K_2O возрастает. В области состав $\sim 50\%$ SiO_2 способность к испарению у K_2O и Na_2O приблизительно одинакова.

Результаты этих экспериментов находят простое объяснение в рамках теории кислотно-основного взаимодействия. Действительно, летучесть компонента связана с его активностью в расплаве обобщенным соотношением Рауля–Генри: $P_i = P_i^0 a_i = P_i^0 \gamma_i \kappa$. В свою очередь коэффициент активности, определяющий активность и летучесть, связан с показателем кислотности–основности расплава Q_{O-2} соотношением Коржинского $\partial \ln \gamma_i / \partial \ln [O^{-2}] = \alpha_i$, где α_i – степень ионизации компонента в расплаве.

Согласно этой зависимости с ростом кислотности происходит уменьшение активности щелочных компонентов K_2O и Na_2O в расплаве, причем активность K_2O (более сильная щелочь) будет понижаться быстрее, чем у Na_2O . Таким образом, и летучесть K_2O с ростом кислотности расплава будет убывать быстрее летучести Na_2O , что приведет к накоплению K_2O относительно Na_2O в остаточном расплаве. Эта тенденция действительно наблюдается в эксперименте.

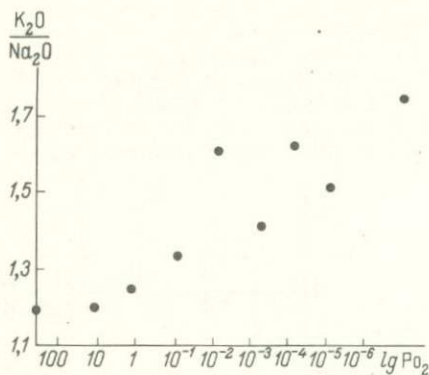


Рис. 3. Зависимость отношения K_2O/Na_2O в расплаве диорита, подвергнутого испарению от давления кислорода в вакуумной камере

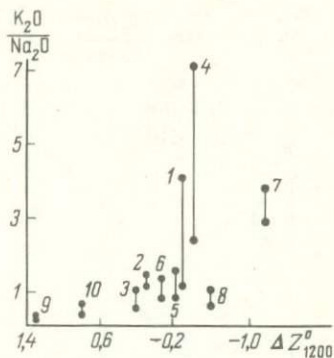


Рис. 4. Зависимость отношения K_2O/Na_2O при ударном кратерообразовании от кислотности пород мишени

Метеоритные кратеры: 1 – Брент; 2 – Восточный Клироутер; 3 – Западный Клироутер; 4 – Карсвел; 5 – Рис; 6 – Попигаи; 7 – Хенбери; 8 – Монтураки; 9 – Лонар; 10 – Маникуаган

Взаимосвязь между способностью компонентов к испарению и кислотно-основными свойствами расплава можно также продемонстрировать на зависимости отношения K_2O/Na_2O в остаточном расплаве от парциального давления кислорода в окружающем газе. Поскольку давление кислорода связано с активностью ионов кислорода в расплаве, то, меняя это давление, можно добиваться изменения кислотно-основных характеристик расплава. Легко вывести зависимость коэффициента активности компонента в расплаве от PO_2 . Она будет иметь вид $\partial \ln \gamma_i / \partial \ln P_{O_2} = \alpha_i / 2$.

Из этого соотношения видно, что с уменьшением PO_2 (или с ростом кислотности расплава) коэффициент активности более сильной щелочи K_2O будет убывать быстрее, чем у Na_2O , а это приведет к более быстрому уменьшению летучести K_2O , при этом в остаточном расплаве отношение K_2O/Na_2O с падением PO_2 будет возрастать. Это можно увидеть в опытах по испарению самых разных расплавов горных пород. Например, на рис. 3 показано, как возрастает отношение K_2O/Na_2O в расплаве диорита при $1500^\circ C$ падением парциального давления кислорода.

Результаты эксперимента продемонстрировали влияние кислотно-основных свойств расплава на испарение щелочей. Однако эти закономерности распространяются на все компоненты испаряющегося расплава. В этой связи следует сказать, что относительная летучесть петрогенных компонентов расплавов или ряды летучести различна для расплавов горных пород с различными кислотно-основными характеристиками.

Раскрытие взаимосвязи летучести компонентов с кислотно-основными свойствами расплава позволило целенаправленно подойти к анализу природных явлений, таких, как испарение ударных высокотемпературных расплавов, образующихся при ударно-взрывном кратерообразующем процессе.

Испарение ударных расплавов также зависит от кислотно-основных свойств пород мишеней (вещающих пород кратера). Так, отношение

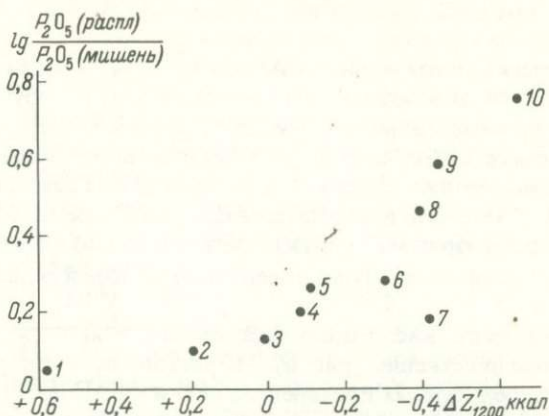


Рис. 5. Зависимость накопления P_2O_5 в ударном расплаве от кислотности пород мишени

Метеоритные кратеры: 1 – Брент; 2 – Восточный Клироутер; 3 – Западный Клироутер; 4 – Карсвел; 5 – Рис; 6 – Попигаи; 7 – Хенбери; 8 – Монтураки; 9 – Лонар; 10 – Маникуаган

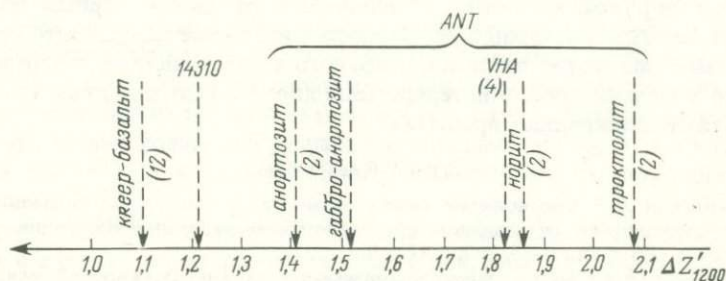


Рис. 6. Расположение главных типов горных пород лунных материков на оси кислотности—основности

K_2O/Na_2O ведет себя так же, как и в эксперименте, т.е. оно растет в ударном расплаве с ростом кислотности пород мишени (рис. 4). Кислотность—основность пород мишени разных кратеров была рассчитана по методу А.А. Маракушева [2]. Этот метод в настоящее время, по-видимому, дает наиболее объективную меру кислотно-основных свойств горных пород — показатель ΔZ . Нижняя часть рисунка показывает начальное отношение до ударного плавления, верхняя часть — после плавления. Так же, как и в эксперименте, здесь видно, что с ростом кислотности пород отношение K_2O/Na_2O возрастает, причем тем больше, чем выше кислотность пород мишени. Для кратера Лонар, находящегося в базальтах, изменение отношения K_2O/Na_2O почти не наблюдается вследствие близости летучей K_2O/Na_2O в основных породах с содержанием $SiO_2 \approx 50\%$.

Зависимость содержания компонента в ударном расплаве от кислотности этого расплава обнаруживают и другие компоненты, в частности P_2O_5 , изменение содержания которого в результате ударного плавления пород в земных кратерах находится в четкой зависимости от кислотности пород мишени (рис. 5). На рисунке видно, что содержание фосфора в ударном

расплаве выше, чем в мишени, причем отношение P_2O_5 (расп.) / P_2O_5 (миш.) тем выше, чем выше кислотность пород мишени.

Анализ химических изменений, происходящих при ударном кратерообразовании на Земле, и зависимости этих изменений от кислотности мишени дал возможность подойти к решению важной проблемы петрологии Луны — к проблеме генезиса KREEP-базальтов. KREEP-базальты Луны — это базальты, имеющие повышенные содержания К, REE, и Р. Геохимическое сходство этих пород с земными импактитами позволило предположить, что эти базальты являются ударными продуктами, которые, вообще говоря, должны быть широко развиты на Луне, поверхность которой сильно кратерирована.

Расчеты показателя кислотности—основности основных пород Луны укрепляет это предположение (рис. 6). На рисунке показано расположение главных типов пород Лунных континентов на оси кислотности—основности. Видно, что наиболее кислыми породами среди основных пород Луны являются KREEP-базальты. Это обстоятельство, возможно, обуславливает низкую летучесть K_2O , P_2O_5 и накопление их в процессе селективного испарения в ударных KREEP-расплавах. Надо сказать также, что подкислению пород Луны способствует низкое давление O_2 ее атмосферы.

Таким образом, кислотность—основность расплавов горных пород — один из важных факторов, определяющих испарение компонентов расплава. Применение теории кислотно-основного взаимодействия плодотворно и полезно в расшифровке и интерпретации явлений испарения как в эксперименте, так и в природных процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржинский Д.С. Соотношение между активностью кислорода, кислотностью и восстановительным потенциалом при эндогенном минералообразовании. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1963, № 3, с. 10–17.
2. Маракушев А.А. Метод термодинамического расчета показателей основности горных пород и минералов. — Бюл. МОИП. 1976, № 1, с. 67–72.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выяснение кислотно-основных взаимодействий в природных растворах, расплавах и между твердыми минеральными фазами относится к числу важнейших проблем современной петрологии, минералогии, геохимии и учения о полезных ископаемых. Это связано с тем, что именно кислотно-основной режим минерализующей среды обуславливает характер и направленность многих процессов петро- и рудогенеза. Для понимания их необходимо прежде всего знать кислотно-основные свойства как простых, так и сложных природных образований.

В настоящем сборнике обсуждены различные аспекты проблемы кислотно-основных свойств природных веществ в теоретическом и практическом отношении. Как показывает содержание статей сборника, подход к решению затронутой проблемы может быть весьма разным. Оценка кислотности—основности природных кристаллических образований может быть сделана только по аналогичным свойствам химических элементов, слагающих минералы. Наряду с этим существуют расчетные и экспериментальные методы, позволяющие непосредственно оценивать кислотно-основные свойства минералов и даже пород с учетом взаимодействия электрических полей атомов, слагающих природные кристаллы. При этом в одних случаях эта оценка может быть дана с помощью параметров, которые оценивая кислотно-основные свойства минералов, позволяют только косвенно, не строго судить о таких же свойствах среды минералообразования. Такие параметры позволяют давать сравнительную оценку каждой минеральной фазе, что весьма важно при разработке технологических схем обогащения руд, а также и для решения ряда геохимических и петрологических вопросов.

Наряду с этим оценку кислотности—основности минералов можно делать и с помощью интервальных параметров, которые для условий равновесного минералообразования позволяют судить о кислотно-основных свойствах минерализующей среды (раствора, расплава).

Следует особо отметить, что любой теоретически-расчетный метод, к сожалению, дает лишь приближенные оценки, так как такие методы не учитывают реального (дефектного) строения природных кристаллов (вакансии, примеси и др.), а эти дефекты с позиций современного состояния науки о твердом теле, могут существенно влиять на кислотно-основные свойства минеральных фаз. Поэтому всегда предпочтение следует отдавать экспериментальным методам получения соответствующих параметров.

Большое значение в решении затронутой проблемы имеют и геологические наблюдения над последовательной временной сменой одних минеральных парагенезисов другими, а также наблюдения над явлениями выщелачивания и растворения минералов в ходе развития природного процесса.

Неоценимую роль в решении проблемы оказывают и попытки моделирования природных магматических и гидротермально-метасоматических процессов, если конечно при этом соблюдается принцип подобия.

Можно надеяться, что совместными усилиями как геологов-полевиков, так и экспериментаторов и теоретиков многие вопросы важной в научном и практическом отношении проблемы будут успешно решены в ближайшем будущем.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Часть первая</i>	
ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, МИНЕРАЛЫ И ГОРНЫЕ ПОРОДЫ	
<i>А.А. Маракушев</i> . Кислотно-щелочные свойства химических элементов и их экстремумы	5
<i>А.А. Годовиков</i> . Электроотрицательность и кислотно-щелочные свойства элементов.	40
<i>В.А. Жариков</i> . Критерии кислотности процессов минералообразования. . .	63
<i>А.Д. Ракчеев</i> . Влияние химизма вмещающих пород на кислотно-основные свойства рудных минералов	91
<i>М.Б. Эпельбаум, В.Г. Алешин, В.В. Немошкаленко</i> . О корреляции кислотно-основных свойств минералов с их рентгеноэлектронными спектрами . . .	108
<i>Н.Ф. Челищев</i> . Влияние кислотности-щелочности на характер взаимодействия алюмосиликатов с водными растворами	113
<i>В.А. Глебовицкий, С.А. Бушмин</i> . Условия проявления кислотного выщелачивания и метасоматоза позднещелочной стадии в метаморфических комплексах разной глубинности	118
<i>Е.И. Венцловайте</i> . Кислотно-основные условия образования околорудных метасоматитов Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения на Рудном Алтае.	128
<i>Часть вторая</i>	
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ И МАГМАТИЧЕСКИЕ РАСПЛАВЫ	
<i>В.Н. Румянцев, И.Г. Ганеев</i> . Пространственная химическая дифференциация как основной механизм эволюции кислотности-щелочности гидротермальных растворов.	137
<i>Н.В. Петровская, М.И. Новгородова</i> . Изменения кислотности-щелочности растворов при формировании золоторудных месторождений	141
<i>Л.К. Яхонтова</i> . О роли кислотности-щелочности среды в развитии зоны гипергенеза рудных месторождений.	154
<i>Г.П. Зарайский</i> . Влияние кислотности-щелочности растворов на миграцию компонентов в экспериментальных метасоматических колонках	158
<i>В.М. Кастрыкина, С.О. Фирсова</i> . Характеристика состава метаморфизирующего флюида.	174
<i>А.Д. Кузнецов, М.Б. Эпельбаум</i> . Изменение эвтектических отношений в кислых расплавах при растворении летучих компонентов	180
<i>А.М. Батанова</i> . Кислотные свойства фтора в расплавах гаплобазальтовой системы	196
<i>О.И. Яковлев, О.В. Парфенова</i> . Зависимость летучести компонентов от кислотно-основных свойств расплавов горных пород.	206
Заключение.	211

Кислотно-щелочные свойства химических элементов и их экстремумы. М а р а к у ш е в А.А. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Описан метод оценки кислотно-щелочных свойств химических элементов различной валентности на основе средних потенциалов ионизации и срoдства к элементу, позволивших выявить экстремальные окислительные состояния и выработать расширенный вариант периодической системы элементов. По-новому освещено положение в этой системе редкоземельных химических элементов, образующих дополнительные периоды из семи элементов, начинающиеся со второй группы.

Табл. 8. Ил. 12. Библиогр. 20 назв.

Электроотрицательность и кислотно-щелочные свойства элементов. Г о д о в и к о в А.А. — В кн.: Кислотно-щелочные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Рассматриваются связи кислотно-щелочных свойств химических элементов с их электроотрицательностью. В качестве меры последней рекомендуется использовать величины орбитальных радиусов, а также специальных энергетических характеристик, отвечающих кулоновскому взаимодействию отрываемого электрона с атомом или атомным остовом соответствующего заряда.

Табл. 5. Ил. 9. Библиогр. 38 назв.

Критерии кислотности процессов минералообразования. Ж а р и к о в В.А. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Анализируются критерии и методы оценки кислотно-основных свойств минералов и среды минералообразования. Дается общая энергетическая характеристика кислотно-основных свойств минералов и соединений — условный потенциал ионизации. Для анализа режима кислотности среды минералообразования предлагается использовать эффективный химический потенциал иона водорода (для водной среды) и эффективный химический потенциал иона кислорода (для магматических расплавов).

Табл. 4. Библиогр. 15 назв.

Влияние химизма вмещающих пород на состав и кислотно-основные свойства рудных минералов. Р а к ч е в А.Д. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Показано, что химизм (основность) вмещающих пород может существенно влиять на характер, состав и кислотно-основные свойства рудных минералов. Наиболее четко такая зависимость наблюдается в прожилково-вкрапленных рудах. Приводятся данные по сопоставлению как расчетных, так и экспериментально установленных кислотно-основных характеристик вмещающих пород и встречающихся в них рудных минералов. В качестве параметра, хорошо выявляющего кислотно-основные свойства как твердых кристаллических, так и жидких веществ, рекомендуется использовать электрохимический потенциал. Он может быть рассчитан из данных химического анализа или определен экспериментально. Будучи величиной интенсивной, электрохимический потенциал должен выравниваться в каждой минеральной фазе равновесной системы, и по этой причине его можно использовать также и как критерий наличия или отсутствия минеральных равновесий.

Табл. 7. Ил. 1. Библиогр. 28 назв.

УДК 549. 623. 7. 001. 5

О корреляции кислотно-основных свойств минералов с их рентгено-электронными спектрами. Эпельбаум М.Б., Алешин В.Г., Немощкаленко В.В. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Излагаются результаты попытки использовать экспериментальные данные по рентгено-электронным спектрам минералов для характеристики их кислотно-основных свойств. Наблюдается некоторая корреляция полученных энергетических величин с энергией химической связи вещества.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. 10 назв.

УДК 549. 623. 7. 001. 5

Влияние кислотности-щелочности на характер взаимодействия алюмо-силикатов с водными растворами. Челищев Н.Ф. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Приведены результаты экспериментальных исследований по взаимодействию алюмосиликатов с растворами разной кислотности. Установлено, что характер такого взаимодействия в значительной степени определяется отношением кремния к алюминию в кислородных тетраэдрах алюмосиликатов. Дана характеристика ионообменных свойств ряда минералов, что имеет прикладное значение.

Библиогр. 5 назв.

УДК 552. 162

Условия проявления кислотного выщелачивания и метасоматоза позднещелочной стадии в метаморфических комплексах разной глубинности. Глебовицкий В.А., Бушмин С.А. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Рассматриваются условия проявления кислотного выщелачивания и метасоматоза позднещелочной стадии в метаморфических комплексах разной глубинности подвижных поясов Балтийского щита. На основе анализа метасоматической зональности показаны принципиальные отличия в рядах относительной подвижности компонентов для комплексов разной глубинности. При анализе малоглубинного метасоматоза установлена эволюция процесса от кислотной к щелочной обстановке. Отмечено существование максимума кислотности метасоматических растворов, отвечающего средним величинам общего давления (5,5–7 кбар). Этим объясняется приуроченность мусковитовых пегматитов к метаморфическим комплексам кианит-силлиманитового типа (умеренно высокие P) и отсутствие в них богатого реометаморфического сульфидного медноколчеданного и особенно полиметаллического оруденения.

Ил. 4. Библиогр. 19 назв.

УДК 550. 4. 553. 661. 2

Кислотно-основные условия образования околорудных метасоматитов Корбалихинского колчеданно-полиметаллического месторождения на Рудном Алтае. Венцловайте Е.И. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Установлено, что рудообразование на месторождении происходило в условиях повышенной щелочности и на фоне относительно высоких температур. В результате этого в предрудных метасоматитах месторождения отсутствует нормальная колонка зоны кислотного выщелачивания и получил широкое развитие магнезиальный метасоматоз, выразившийся в интенсивной хлоритизации и отальковании вмещающих пород. Кроме того, это сказалось и на появлении таких минералов, как пирротин и магнетит.

Ил. 3. Библиогр. 15 назв.

УДК 549.623.7.001.5

Пространственная химическая дифференциация как основной механизм эволюции кислотности—щелочности гидротермальных растворов. Румянцев В.Н., Ганеев И.Г. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Эксперименты по изучению эволюции кислотности-щелочности гидротермальных растворов, проведенные в изобарических и изотермических условиях, показали, что существенным фактором такой эволюции является пространственная химическая дифференциация гидротерм.

Табл. 1. Библиогр. 15 назв.

УДК 549.623.7.901.5

Изменения кислотности-щелочности растворов при формировании золотрудных месторождений. Петровская Н.В., Новгородова М.И. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Установлено, что изменение кислотно-основных свойств минерализующих растворов при формировании золотрудных месторождений происходит полициклично, что согласуется с концепцией стадийности рудного процесса. Выявлено также, что продуктивная стадия гидротермального процесса характеризуется повышенной щелочностью растворов. Значительную роль играет как кислотное, так и щелочное растворение пород и руд. В условиях малых глубин из растворов выделяются коллоидные массы, которые позднее подвергаются раскристаллизации.

Табл. 2. Ил. 5. Библиогр. 23 назв.

УДК 549.623.7.001.5

О роли кислотности—щелочности среды в развитии гипергенеза рудных месторождений. Яхонтова Л.К. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Экспериментальное изучение зависимости электродных потенциалов минералов от pH растворов показало, что кислотно-основные свойства минерализующей среды являются важнейшим фактором формирования зоны гипергенеза рудных месторождений. Предполагается, что многие гипергенные минералы образуются через гидролизные реакции соответствующих комплексных ионов.

Ил. 1. Библиогр. 5 назв.

УДК 549.623.7.001.5

Влияние кислотности—щелочности растворов на миграцию компонентов в экспериментальных метасоматических колонках. Зарайский Г.П. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Изучение экспериментальных диффузионных колонок кислотного выщелачивания и щелочного метасоматоза гранитов, кварцевых диоритов и кварц-биотитовых пород, полученных при разных температурах и составах растворов, показало, что в кислых средах наибольшей миграционной способностью обладают щелочные металлы Na и K, далее идут Ca, Mg, Fe. Кремний и алюминий мигрируют очень слабо. Заметная миграция кремния происходит только при низких значениях pH раствора, а алюминий в этих условиях малоподвижен. В щелочной среде миграционная способность кремния и алюминия сильно возрастает, а Ca, Mg и Fe резко снижается. Щелочи сохраняют высокую миграционную способность во всем исследуемом диапазоне изменения кислотности. Наиболее инертным при метасоматозе является титан.

Табл. 4. Ил. 4. Библиогр. 18 назв.

УДК 549.623.7.001.5

Характеристика состава метаморфизирующего флюида. Каstryкина В.М., Фирсова С.О. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

На основе хроматографического анализа газово-жидких включений в минералах и породах Ладожского и Сутамского метаморфических комплексов удалось установить, что метаморфизирующий флюид является сложной многокомпонентной смесью газов. Состав этой смеси обусловлен Т-Р условиями метаморфизма пород. Для метаморфических комплексов умеренных давлений характерен резко окисленный флюид, а для наиболее глубинных — восстановленный. Общая газоносность пород возрастает с уменьшением давления.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. 7 назв.

УДК 552.323.5.001.3

Изменение эвтектических отношений в кислых расплавах при растворении летучих компонентов. Кузнецов А.Д., Эпельбаум М.Б. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Изучение закономерностей эвтектической кристаллизации силикатных расплавов с добавками разных летучих компонентов показало, что флюиды в одних случаях могут экстрагировать из расплава отдельные компоненты, производя дегазацию расплава, а в других — могут задавать режим вполне подвижных компонентов, регулирующих основность расплава.

Табл. 5. Ил. 9. Библиогр. 22 назв.

УДК 552.1

Кислотные свойства фтора в расплавах гапобазальтовой системы. Батанова А.М. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Проведено экспериментальное изучение количественного влияния фтора на кристаллизацию расплавов десяти составов системы альбит-анортит-диопсид с установлением последовательности выделения кристаллических фаз и положения котектической кривой. При введении фтора в количестве 1, 3, 5% установлено количественное изменение некоторых физико-химических свойств расплавов, а также увеличение их кислотности, что в свою очередь приводит к возрастанию коэффициентов активности более кислотных компонентов — плагиоклазов и к расширению поля их кристаллизации.

Табл. 3. Ил. 9. Библиогр. 5 назв.

УДК 552.323.5.001.3

Зависимость летучести компонентов от кислотно-основных свойств расплавов горных пород. Яковлев О.И., Парфенова О.В. — В кн.: Кислотно-основные свойства химических элементов, минералов, горных пород и природных растворов. М.: Наука, 1982.

Применение теории кислотно-основного взаимодействия в силикатных расплавах оказалось плодотворным при интерпретации ряда явлений, наблюдаемых при испарении силикатных расплавов в условиях вакуума при высоких температурах, и для анализа ударно-взрывных процессов на Земле и на Луне. Экспериментально установлено, что при испарении различающихся по кислотности силикатных расплавов K_2O и Na_2O ведут себя по-разному. С ростом кислотности расплава коэффициент активности K_2O убывает быстрее, чем Na_2O , что ведет к уменьшению летучести K_2O . В ударном расплаве отношение K_2O/Na_2O растет с ростом кислотности пород мишени, и наоборот.

Ил. 6. Библиогр. 2 назв.

2 р. 50 к.

3817



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»