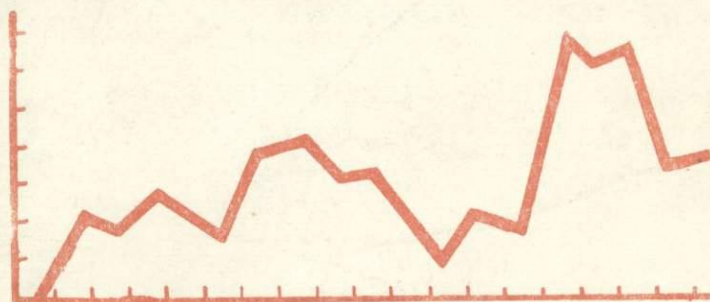


А. Н. ЛИТВИНОВИЧ

ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ
ПАРАМЕТРЫ
ЭЛЕМЕНТОВ
И ИХ ЗНАЧЕНИЕ
В ГЕОХИМИИ



АЛМА-АТА · 1972

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК им. К. И. САТПАЕВА

А. Н. ЛИТВИНОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ГЕОХИМИИ

195



Издательство «НАУКА» Казахской ССР
АЛМА-АТА · 1972



УДК 550.4.01

В книге охарактеризованы главнейшие физико-химические параметры элементов: атомные объемы, размеры и плотности атомов и ионов, ионные потенциалы, потенциалы ионизации и сродство к электрону, электроотрицательности, энергетические константы, кларки горных пород литосферы. Приведены величины стандартных электродных и изобарных потенциалов (а также энтальпии и энтропии) для халькофильных и некоторых других элементов и их соединений с кислородом, серой, селеном, теллуrom и др. Большинство приведенных величин взаимно согласованы. Рассмотрено значение в геохимии каждого из физико-химических параметров. Даны примеры субъективного использования некоторых величин при анализе геохимических процессов, включая условия формирования руд.

Книга рассчитана на широкий круг геологов, минералогов и геохимиков, занимающихся изучением рудных месторождений, в особенности цветных металлов.

Илл. 8, табл. 27, библи. 77.

Ответственные редакторы:

академик АН Казахской ССР Ш. Е. ЕСЕНОВ,
профессор В. В. ЩЕРБИНА.

ПРЕДИСЛОВИЕ

С помощью высокочувствительного анализа на всех рудных месторождениях можно обнаружить если не все, то большинство природных химических элементов. Как отмечал еще в 1909 г. В. И. Вернадский (1954, стр. 401), «в каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы... В песчинке или капле, как в микрокосме, отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те же элементы, какие наблюдаются на земном шаре, в небесных пространствах. Вопрос связан лишь с улучшением и уточнением методов исследования». Однако в различных генетических типах месторождений ведущими являются определенные парагенетические ассоциации химических элементов, накопление которых по сравнению с их кларками для земной коры в целом или конкретных ее участков и горных пород выражено наиболее отчетливо. Так, для гидротермальных полиметаллических (свинцово-цинковых, медно-цинковых, медно-свинцово-цинковых) месторождений это элементы, которые В. М. Гольдшmidt относил к халькофильным. Они занимают правое нижнее поле развернутой периодической таблицы элементов Д. И. Менделеева (см. табл. 1). Для них характерно накопление в виде сульфидов и сульфосолей.

Геохимия любого элемента предопределяется его физико-химическими свойствами и конкретными условиями системы. Из последних определяющими являются концентрация и сочетание элементов, концентрация водородных ионов (рН), окислительно-восстановительный потенциал (Eh), температура и давление. Влияние их довольно однозначно можно объяснить, используя физико-химические принципы и законы. В то же время многообразие физико-химических свойств (параметров) элементов создает известные затруднения в выборе главных из них, влияющих на поведение и формы нахождения элементов в конкретной обстановке.

Известно, что геохимические особенности элементов зависят от строения их атомов. Элементы, занимающие соседнее положение в развернутой периодической таблице, в пределах определенных ее полей имеют близкие геохимические свойства. Так, А. Е. Ферсман (1937) выделил три основных поля: 1) верхнее — главные элементы литосферы (горных пород); 2) левое нижнее — элементы, типичные для остаточных кислых магм и пегматитовых жил; 3) правое нижнее — халькофильные элементы. Однако это только общая, генеральная закономерность. А. А. Сауков по этому поводу справедливо писал: «Реальные ассоциации элементов, находящихся в состоянии концентрации, обычно более узки, чем намечаемые полями периодической таб-

лицы. Так, в природе мы не встречаем в тесной ассоциации всех элементов гидротермальных месторождений (имеются в виду сульфидные, т. е. халькофильные элементы. — А. Л.), а лишь те из них, которые характерны для определенных рудных месторождений. С другой стороны, природные ассоциации элементов могут быть и более широкими, чем поля периодической таблицы» (Сауков, 1966, стр. 266). В самом деле, в поле элементов остаточных кислых магм находятся молибден и рений, которые накапливаются в основном в виде сульфидов, а в сульфидном халькофильном поле — олово, которое в существенных количествах концентрируется в виде окислов. Это связано со специфическими особенностями конкретных элементов и их соединений.

В настоящей книге сделана попытка подобрать и в ряде случаев рассчитать некоторые важнейшие физико-химические параметры элементов и, поместив величины каждого параметра в развернутую периодическую таблицу, проследить их изменение в вертикальном и горизонтальном направлениях во взаимосвязи со строением атомов, критически рассмотреть физическую сущность и геохимическое значение каждого параметра. Где необходимо, приводятся примеры недостаточно корректного использования параметров. При этом особое внимание уделяется халькофильным элементам.

Следует отметить, что при выборе наиболее достоверных значений параметров автор испытывал большие затруднения. Дело в том, что физико-химические свойства атомов (ионов) и их соединений, приводимые во многих справочниках и руководствах, часто не увязаны между собой и различаются по своей величине. Иными словами, обилие справочников и отсутствие утвержденных авторитетными комиссиями согласованных величин, характеризующих свойства химических элементов и их соединений, осложняют пользование ими. Исключение, конечно, представляют атомные веса и номера элементов и общее строение атомов.

При выполнении работы большую помощь в расчетах и составлении таблиц и графиков автору оказали [С. В. Маленкова], К. С. Гаврилина, З. П. Сычева, Е. В. Бражник, Г. С. Карлова. Всем им автор выражает искреннюю благодарность.

СТРОЕНИЕ АТОМОВ, АТОМНЫЕ НОМЕРА И АТОМНЫЕ ВЕСА

В настоящее время периодический закон Д. И. Менделеева может быть сформулирован так: «Свойства элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер их атомов» (Глинка, 1965). Заряд ядра всегда точно соответствует атомному (порядковому) номеру элемента и количеству электронов в нейтральном атоме. Периодическое изменение свойств химических элементов происходит вследствие периодического возвращения к сходным электронным группировкам внешних (и предпоследних) электронных оболочек, так как именно их строение предопределяет главные свойства данного элемента. Иными словами, химическая индивидуальность элементов определяется зарядом ядер их атомов, а химические свойства и их периодическое изменение — строением электронных оболочек (числом и расположением электронов, особенно на внешних оболочках), находящимся в причинной зависимости от заряда ядра атома.

Атомные веса (массы) элементов, в общем, увеличиваются вместе с возрастанием атомных номеров. Однако полной пропорциональности между этими двумя величинами не наблюдается. Более того, некоторые элементы с меньшим (на единицу) порядковым номером имеют более высокий атомный вес, чем следующие за ними элементы с большим порядковым номером (табл. 1). Таковы пары аргон и калий (№ 18 и 19), кобальт и никель (№ 27 и 28), теллур и йод (№ 52 и 53). Это наглядный пример того, что атомные веса не являются решающими в определении химических свойств элементов.

Напомним, что Д. И. Менделеев, говоря о том, что свойства элементов находятся в периодической зависимости от их атомных весов, тем не менее проявил изумительную интуицию и в некоторых местах своей таблицы отошел от последовательности возрастания атомных весов. Так, он поместил теллур впереди иода (а кобальт впереди никеля), хотя формально, придерживаясь их атомных весов, нужно было сделать наоборот. Ничего не зная о заряде ядра, он, расположив элементы с учетом их химических свойств, не сделал ни одной ошибки с позиций современной атомной физики.

Необходимо, однако, иметь в виду, что атомные веса элементов, приводимые в периодической системе, в большинстве своем не отвечают какому-то определенному виду атома. Они учитывают количество и атомные веса изотопов, составляющих данный элемент. И хотя изотопы этого элемента обладают одинаковым зарядом ядра и практически одинаковым строением электронных оболочек, отличаясь лишь количеством нейтронов в ядре, все же тонкими исследованиями устанавливаются некоторые различия в их свойствах и поведении (изотопный эффект). Так, например, изотоп кислорода с массовым числом 18

содержится в кислороде известняков и кремнезема в количестве несколько большем, чем в кислороде воды. Отношение изотопов серы метеоритов S^{32}/S^{34} равно 22,20, в то время как в гидротермальных сульфиды оно составляет 22,148, в морских сульфатах — 21,75 (Виноградов, 1959). Однако существование изобаров (атомов, отличающихся по заряду ядра, но с одинаковыми массовыми числами) показывает, что сама по себе масса атома не является главной определяющей его химических свойств (Некрасов, 1960).

Представление о наиболее характерных естественных изобарах халькофильных и некоторых других элементов дает таблица 2, составленная в основном по данным, заимствованным из «Справочника химика» (1962). Как видно из таблицы, изобары наиболее характерны для тех атомов, которые имеют четные массовые числа и порядковые номера. Следовательно, ядра изобаров обычно содержат четные количества не только протонов, но и нейтронов. В тех редких случаях, когда изобары имеют нечетное массовое число, обычно количественно пре-

Таблица 2

Наиболее характерные изобары некоторых химических элементов

Массовое число	Изобары (и заряды их ядер)	Содержание в природной смеси, %	Массовое число	Изобары (и заряды их ядер)	Содержание в природной смеси, %
40	Аргон (18)	99,60	123	Сурьма (51)	42,75
	Калий (19)	0,0118		Теллур (52)	0,87
	Кальций (20)	96,97	124	Теллур (52)	4,61
54	Хром (24)	2,38	126	Ксенон (54)	0,096
	Железо (26)	5,84		Теллур (52)	18,71
70	Цинк (30)	0,62	128	Ксенон (54)	0,090
	Германий (32)	20,55		Теллур (52)	31,79
78	Селен (34)	23,52	130	Ксенон (54)	1,919
	Криптон (36)	0,384		Теллур (52)	34,49
80	Селен (34)	49,82	132	Ксенон (54)	4,08
	Криптон (36)	2,27		Барий (56)	0,101
82	Селен (34)	9,19	134	Ксенон (54)	26,89
	Криптон (36)	11,56		Барий (56)	0,097
96	Молибден (42)	16,50	136	Ксенон (54)	10,44
	Рутений (44)	5,57		Барий (56)	2,42
98	Молибден (42)	23,75	138	Ксенон (54)	8,87
	Рутений (44)	1,91		Барий (56)	7,81
100	Молибден (42)	9,62	187	Церий (58)	0,193
	Рутений (44)	12,7		Барий (56)	71,66
113	Кадмий (48)	12,26	187	Лантан (57)	0,089
	Индий (49)	4,83		Церий (58)	0,250
115	Индий (49)	95,67	196	Рений (75)	62,93
	Олово (50)	0,34		Осмий (76)	1,64
120	Олово (50)	32,97	198	Платина (78)	25,2
	Теллур (52)	0,089		Ртуть (80)	0,146
122	Олово (50)	4,71	204	Платина (78)	7,19
	Теллур (52)	2,46		Ртуть (80)	10,02
124	Олово (50)	5,98	204	Ртуть (80)	6,85
	Теллур (52)	4,61		Свинец (82)	1,40

СТРОЕНИЕ АТОМОВ

ПЕРИОДЫ (главные квантовые числа)	ГЛАВНЫЕ (r) И ПОБОЧНЫЕ (n) ПОДГРУППЫ													VI _r	VII _r	VIII _r			
	I _r	II _r	III _n	IV _n	V _n	VI _n	VII _n	VIII _n -ТРИАДЫ			I _n	II _n	III _r				IV _r	V _r	
1 K	1 Н ВОДОРОД 1,00797 1,01 1s ¹																1 Н ВОДОРОД 1,00797 1,01 1s ¹	2 He ГЕЛИЙ 4,0026 2,00 1s ²	
2 L K	3 Li ЛИТИЙ 6,939 2,31 2s ¹	4 Be БЕРИЛЛИЙ 9,0122 2,25 2s ²												5 B БОР 10,811 2,16 2s ² 2p ¹	6 C УГЛЕРОД 12,01115 2,00 2s ² 2p ²	7 N АЗОТ 14,0067 2,00 2s ² 2p ³	8 O КИСЛОРОД 15,9994 2,00 2s ² 2p ⁴	9 F ФТОР 18,9984 2,11 2s ² 2p ⁵	10 Ne НЕОН 20,183 2,02 2s ² 2p ⁶
3 M L K	11 Na НАТРИЙ 22,9898 2,09 3s ¹	12 Mg МАГНИЙ 24,312 2,03 3s ²												13 Al АЛЮМИНИЙ 26,9815 2,08 3s ² 3p ¹	14 Si КРЕМНИЙ 28,086 2,01 3s ² 3p ²	15 P ФОСФОР 30,9738 2,06 3s ² 3p ³	16 S СЕРА 32,064 2,00 3s ² 3p ⁴	17 Cl ХЛОР 35,453 2,09 3s ² 3p ⁵	18 Ar АРГОН 39,948 2,22 3s ² 3p ⁶
4 N M L K	19 K КАЛИЙ 39,102 2,06 4s ¹	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,08 2,00 4s ²	21 Sc СКАНДИЙ 44,956 2,14 3d ¹ 4s ²	22 Ti ТИТАН 47,90 2,18 3d ² 4s ²	23 V ВАНАДИЙ 50,942 2,21 3d ³ 4s ²	24 Cr ХРОМ 51,996 2,17 3d ⁵ 4s ¹	25 Mn МАРГАНЕЦ 54,9380 2,20 3d ⁵ 4s ²	26 Fe ЖЕЛЕЗО 55,847 2,15 3d ⁶ 4s ²	27 Co КОБАЛЬТ 58,9332 2,18 3d ⁷ 4s ²	28 Ni НИКЕЛЬ 58,71 2,10 3d ⁸ 4s ²	29 Cu МЕДЬ 63,54 2,19 3d ¹⁰ 4s ¹	30 Zn ЦИНК 65,37 2,18 4s ²	31 Ga ГАЛЛИЙ 69,72 2,25 4s ² 4p ¹	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72,59 2,27 4s ² 4p ²	33 As МЫШЬЯК 74,9216 2,27 4s ² 4p ³	34 Se СЕЛЕН 78,96 2,32 4s ² 4p ⁴	35 Br БРОМ 79,909 2,28 4s ² 4p ⁵	36 Kr КРИПТОН 83,80 2,33 4s ² 4p ⁶	
5 O N M L K	37 Rb РУБИДИЙ 85,47 2,31 5s ¹	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,62 2,31 5s ²	39 Y ИТРИЙ 88,905 2,28 4d ¹ 5s ²	40 Zr ЦИРКОНИЙ 91,22 2,28 4d ² 5s ²	41 Nb НИОБИЙ 92,906 2,27 4d ⁴ 5s ¹	42 Mo МОЛИБДЕН 95,94 2,28 4d ⁵ 5s ¹	43 Tc ТЕХНЕЦИЙ [99] 2,30 4d ⁵ 5s ²	44 Ru РУТЕНИЙ 101,07 2,30 4d ⁷ 5s ¹	45 Rh РОДИЙ 102,905 2,29 4d ⁸ 5s ¹	46 Pd ПАЛЛАДИЙ 106,4 2,33 4d ¹⁰	47 Ag СЕРЕБРО 107,870 2,30 5s ¹	48 Cd КАДМИЙ 112,40 2,34 5s ²	49 In ИНДИЙ 114,82 2,34 5s ² 5p ¹	50 Sn ОЛОВО 118,69 2,37 5s ² 5p ²	51 Sb СУРЬМА 121,75 2,39 5s ² 5p ³	52 Te ТЕЛЛУР 127,60 2,45 5s ² 5p ⁴	53 I ИОД 126,9044 2,39 5s ² 5p ⁵	54 Xe КСЕНОН 131,30 2,43 5s ² 5p ⁶	
6 P O N M L K	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,905 2,42 6s ¹	56 Ba БАРИЙ 137,34 2,45 6s ²	57 La* ЛАНТАН 138,91 2,44 5d ¹ 6s ²	72 Hf ГАФНИЙ 178,49 2,48 5d ² 6s ²	73 Ta ТАНТАЛ 180,948 2,48 5d ³ 6s ²	74 W ВОЛЬФРАМ 183,85 2,48 5d ⁴ 6s ²	75 Re РЕНИЙ 186,2 2,48 5d ⁵ 6s ²	76 Os ОСМИЙ 190,2 2,50 5d ⁶ 6s ²	77 Ir ИРИДИЙ 192,2 2,50 5d ⁷ 6s ²	78 Pt ПЛАТИНА 195,09 2,50 5d ⁹ 6s ¹	79 Au ЗОЛОТО 196,967 2,49 5d ¹⁰ 6s ¹	80 Hg РУТУТЬ 200,59 2,51 6s ²	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,37 2,52 6s ² 6p ¹	82 Pb СВИНЕЦ 207,19 2,53 6s ² 6p ²	83 Bi ВИСМУТ 208,980 2,52 6s ² 6p ³	84 Po ПОЛОНИЙ [210] 2,50 6s ² 6p ⁴	85 At АСТАТ [210] 2,47 6s ² 6p ⁵	86 Rn РАДОН [222] 2,58 6s ² 6p ⁶	
7 Q P O N M L K	87 Fr ФРАНЦИЙ [223] 2,56 7s ¹	88 Ra РАДИЙ [226] 2,57 7s ²	89 Ac** АКТИНИЙ [227] 2,55 6d ¹ 7s ²	104 Ku КУРЧАТОВИЙ [227] 2,55 6d ² 7s ²															

* ЛАНТАНИДЫ

58 Ce ЦЕРИЙ 140,12 2,42 4f ² 6s ²	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,907 2,39 4f ³ 6s ²	60 Nd НЕОДИМ 144,24 2,40 4f ⁴ 6s ²	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145] 2,38 4f ⁵ 6s ²	62 Sm САМАРИЙ 150,35 2,42 4f ⁶ 6s ²	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96 2,41 4f ⁷ 6s ²	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25 2,46 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	65 Tb ТЕРБИЙ 158,924 2,44 4f ⁹ 6s ²	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50 2,46 4f ¹⁰ 6s ²	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,930 2,46 4f ¹¹ 6s ²	68 Er ЭРБИЙ 167,26 2,46 4f ¹² 6s ²	69 Tm ТУЛИЙ 168,934 2,45 4f ¹³ 6s ²	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04 2,47 4f ¹⁴ 6s ²	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97 2,46 5d ¹ 6s ²
---	--	--	---	---	---	---	---	--	---	--	---	---	---

** АКТИНИДЫ

90 Th ТОРИЙ 232,038 2,58 6d ² 7s ²	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ [231] 2,54 5f ² 6d ¹ 7s ²	92 U УРАН 238,03 2,59 5f ³ 6d ¹ 7s ²	93 Np НЕПТУНИЙ [237] 2,55 5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	94 Pu ПЛУТОНИЙ [242] 2,57 5f ⁶ 7s ²	95 Am АМЕРИЦИЙ [243] 2,56 5f ⁷ 7s ²	96 Cm КЮРИЙ [247] 2,57 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	97 Bk БЕРКЛИЙ [247] 2,55 5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	98 Cf КАЛИФОРНИЙ [249] 2,54 5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254] 2,57 5f ¹¹ 7s ²	100 Fm ФЕРМИЙ [253] 2,53 5f ¹² 7s ²	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [256] 2,53 5f ¹³ 7s ²	102 No НОБЕЛИЙ [256] 2,51 5f ¹⁴ 7s ²	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [257] 2,50 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
--	--	---	---	---	---	--	--	---	--	---	---	--	--

АТОМНЫЙ НОМЕР
(число протонов и электронов в атоме)

АТОМНЫЙ ВЕС
(по шкале $^{12}\text{C}=12$)

ОТНОШЕНИЕ АТОМНЫЙ ВЕС: АТОМНЫЙ НОМЕР

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ
В ЗАСТРАИВАЮЩЕЙСЯ ОБОЛОЧКЕ

МАССОВОЕ ЧИСЛО НАИБОЛЕЕ УСТОЙЧИВОГО ИЗОТОПА

НЕДОСТОВЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ КОНФИГУРАЦИИ

Распространенность некоторых изобаров с нечетными массовыми числами

Изобары	Кадмий — индий	Индий — олово	Сурьма — теллур	Рений — осмий
Массовое число	113	115	123	127
Количество протонов	48	49	51	75
Количество нейтронов	65	66	72	112
Содержание в природной смеси, %	1,2, 26	95,67	42,75	62,93
Содержание в литосфере, вес. %		0,84		1,64
(общие кларки элементов приняты по А. П. Виноградову, 1962)	1,6 · 10 ⁻⁶	2,4 · 10 ⁻⁵	2,1 · 10 ⁻⁵	4,4 · 10 ⁻⁸
	1,1 · 10 ⁻⁶	8,5 · 10 ⁻⁷	8,7 · 10 ⁻¹⁰	~1,6 · 10 ⁻⁹

обладает тот из них, который содержит четное количество нейтронов (а не протонов). Поэтому можно полагать, что на распространенность изобаров четность или нечетность числа протонов оказывает меньшее влияние, чем четность или нечетность числа нейтронов. Это видно на примере изобаров с массовыми числами 113, 115, 123, 127 (табл. 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что большинство изобаров имеет не только четные атомные номера, но и отличается по заряду ядра на две единицы. Следовательно, в периодической системе элементов они находятся в четных подгруппах, через одну клетку. Исключение составляют в основном изобары с нечетными массовыми числами (табл. 3), которые в периодической таблице расположены рядом.

При рассмотрении взаимосвязи порядковых номеров природных элементов и массовых чисел их наиболее распространенных изотопов отчетливо видно, что и те и другие, как правило, или четные или нечетные, т. е. четный номер элемента — четное массовое число его наиболее распространенного изотопа, и наоборот (табл. 4). Это же правило¹ полностью распространяется на элементы, практически не имеющие изотопов (фтор, натрий, алюминий, фосфор, скандий, марганец, кобальт, мышьяк, иттрий, ниобий, родий, иод, цезий, золото, висмут и др.). Ядра этих элементов состоят из четного количества нейтронов и нечетного количества протонов, т. е. все они имеют нечетные порядковые номера. Следовательно, так же как и изобары, изотопы наиболее распространены среди элементов с четными порядковыми номерами.

Отмеченные особенности строения атомных ядер подтверждают, что наиболее распространенными (и устойчивыми) изобарами и изотопами являются те, ядра которых содержат четное количество протонов и четное количество нейтронов. Если же общее число протонов и нейтронов нечетное, то нечетным является количество протонов, а четным — нейтронов. Таким образом, четность числа нейтронов в ядре играет большую роль.

А. П. Виноградов (1954) отмечал, что среди стабильных изотопов только четыре имеют нечетное количество как протонов, так и нейтронов, это ${}^2_1\text{D}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$, ${}^{14}_7\text{N}$. За исключением ${}^{14}_7\text{N}$, все они являются сравнительно мало распространенными.

Сказанное не противоречит давно подмеченной особенности, что из двух соседних

¹ Исключением являются ${}^9_4\text{Be}$, ${}^{14}_7\text{N}$ и ${}^{129}_{54}\text{Xe}$, ${}^{195}_{78}\text{Pt}$.

Таблица 4

Количество нейтронов и протонов в ядрах и массовые числа наиболее распространенных изотопов халькофильных и других элементов

Элемент	Мас- совое число изото- па	Про- тоны (атом- ный номер)	Нейт- роны	Элемент	Мас- совое число изото- па	Про- тоны (атом- ный но- мер)	Нейт- роны
Водород	1	1	0	Палладий	106 и 108	46	60 и 62
Гелий	4	2	2	Серебро	107 и 109	47	60 и 62
Литий	7	3	4	Кадмий	112 и 114	48	64 и 66
Бериллий	9	4	5	Индий	115	49	66
Бор	11	5	6	Олово	118 и 120	50	68 и 70
Углерод	12	6	6	Сурьма	121 и 123	51	70 и 72
Азот	14	7	7	Теллур	128 и 130	52	76 и 78
Кислород	16	8	8	Иод*	127	53	74
Фтор*	19	9	10	Ксенон	129 и 132	54	75 и 78
Неон	20	10	10	Цезий*	133	55	78
Натрий*	23	11	12	Барий	138	56	82
Магний	24	12	12	Лантан	139	57	82
Алюминий*	27	13	14	Церий	140	58	82
Кремний	28	14	14	Празеодим*	141	59	82
Фосфор*	31	15	16	Неодим	142 и 144	60	82 и 84
Сера	32	16	16	Прометий	145	61	84
Хлор	35	17	18	Самарий	152 и 154	62	90 и 92
Аргон	40	18	22	Европий	151 и 153	63	88 и 90
Калий	39	19	20	Гадолиний	156, 158 и 160	64	92, 94 и 96
Кальций	40	20	20	Тербий*	159	65	94
Скандий*	45	21	24	Диспрозий	162 и 164	66	96 и 98
Титан	48	22	26	Гольмий*	165	67	98
Ванадий	51	23	28	Эрбий	166 и 168	68	98 и 100
Хром	52	24	28	Тулий*	169	69	100
Марганец*	55	25	30	Иттербий	172 и 174	70	102 и 104
Железо	56	26	30	Лютеций	175	71	104
Кобальт*	59	27	32	Гафний	178 и 180	72	106 и 108
Никель	58	28	30	Тантал	181	73	108
Медь	63	29	34	Вольфрам	182, 184 и 186	74	108, 110 и 112
Цинк	64	30	34	Рений	187	75	112
Галлий	69	31	38	Осмий	190 и 192	76	114 и 116
Германий	74	32	42	Иридий	193	77	116
Мышьяк*	75	33	42	Платина	194 и 195	78	116 и 117
Селен	80	34	46	Золото*	197	79	118
Бром	79 и 81	35	44 и 46	Ртуть	200 и 202	80	120 и 122
Криптон	84	36	48	Таллий	205	81	124
Рубидий	85	37	48	Свинец	208	82	126
Стронций	88	38	50	Висмут*	209	83	126
Иттрий*	89	39	50	Радон	222	86	136
Цирконий	90	40	50	Торий	232	90	142
Ниобий*	93	41	52	Уран	238	92	145
Молибден	96 и 98	42	54 и 56				
Технеций	99	43	56				
Рутений	102	44	58				
Родий*	103	45	58				

* Элементы, для которых природные изотопы не характерны.

элементов периодической системы кларк четного элемента часто выше, чем кларк нечетного. Также известно, что в литосфере преобладают (в атомных и весовых количествах) элементы и изотопы, массовые числа которых кратны 4: углерод, кислород, магний, кремний, сера, кальций, титан, железо и др. Ядра их содержат четное количество как нейтронов, так и протонов, при этом в наиболее распространенных изотопах

первых шести из перечисленных элементов количества нейтронов и протонов одинаковы, т. е. они построены по типу ${}^2\text{He}^4$.

Рассмотрим, как изменяется отношение атомного веса к порядковому номеру элемента. Если для элементов с порядковыми номерами от 2 до 20 это отношение обычно близко к двум, то для остальных элементов оно всегда больше двух (за исключением водорода), т. е. у них количество нейтронов в ядре существенно превышает количество протонов. Характерно, что отношение больше двух имеют элементы начиная со скандия, с которого начинается также достройка предпоследних (внутренних) электронных оболочек. При этом общей закономерностью является возрастание указанного отношения с увеличением порядкового номера элемента и номера периода таблицы элементов, что иллюстрируется следующими общими данными (см. также рис. 1, табл. 1):

Период	1	2	3	4	5	6
Атомный номер	1—2	3—10	11—18	19—36	37—54	55—86
Обычные отношения атомного веса к атомному номеру	1,0—2,0	2,0—2,2	2,0—2,1	2,0—2,3	2,3—2,4	2,4—2,5

У халькофильных металлов отношение атомного веса к атомному номеру изменяется сравнительно широко, в пределах от 2,2 (медь, цинк) до 2,5 (золото, таллий, свинец, висмут), причем оно обычно выше, чем у литофильных элементов, слагающих основную массу минералов горных пород. С некоторыми из литофильных элементов в значительной степени изоморфно связаны редкие халькофильные элементы. Таковы пары алюминий и галлий (отношение соответственно равно 2,08 и 2,25), кремний и германий (2,01 и 2,27), калий и таллий (2,06 и 2,52). Для серы это отношение равно 2,00, тогда как для ее аналогов — селена и теллура — соответственно 2,32 и 2,45. Все это подтверждает, что атомный вес не является решающим для химических свойств элемента. Не предопределяет он и его гравитационные свойства, так как они для свободного атома зависят от его плотности (удельного объема). В то же время атомный вес влияет на подвижность элемента, поскольку скорость выравнивания концентраций в газе и жидкости зависит от массы диффундирующих частиц. Согласно кинетической теории, скорости молекул различных газов обратно пропорциональны корням квадратным из их молекулярных весов. В случае диффузии в одной и той же фазе (газообразной или разбавленной жидкой) при прочих равных условиях скорость перемещения частиц будет обратно пропорциональна их весу в степени $1/2$. Принято считать (Сауков, 1963 и др.), что подвижность изотопов данного элемента связана с массой следующим уравнением:

$$v_1 = \frac{k}{\sqrt{m_1}}, \quad v_2 = \frac{k}{\sqrt{m_2}}, \quad v_n = \frac{k}{\sqrt{m_n}},$$

где v_1, v_2, v_n — подвижность изотопов данного элемента; m_1, m_2, m_n — массовые числа изотопов; k — постоянная величина для всех изотопов данного элемента. Однако нужно помнить, что это относится к идеальным условиям, а в растворах ионы всегда гидратированы.

Некоторые исследователи придают большое значение атомному весу и порядковым номерам элементов. Так, К. А. Власов (1964) считает, что элементы геохимически близки и изоморфны, если отношения их порядковых номеров или отношения их атомных весов близки к еди-

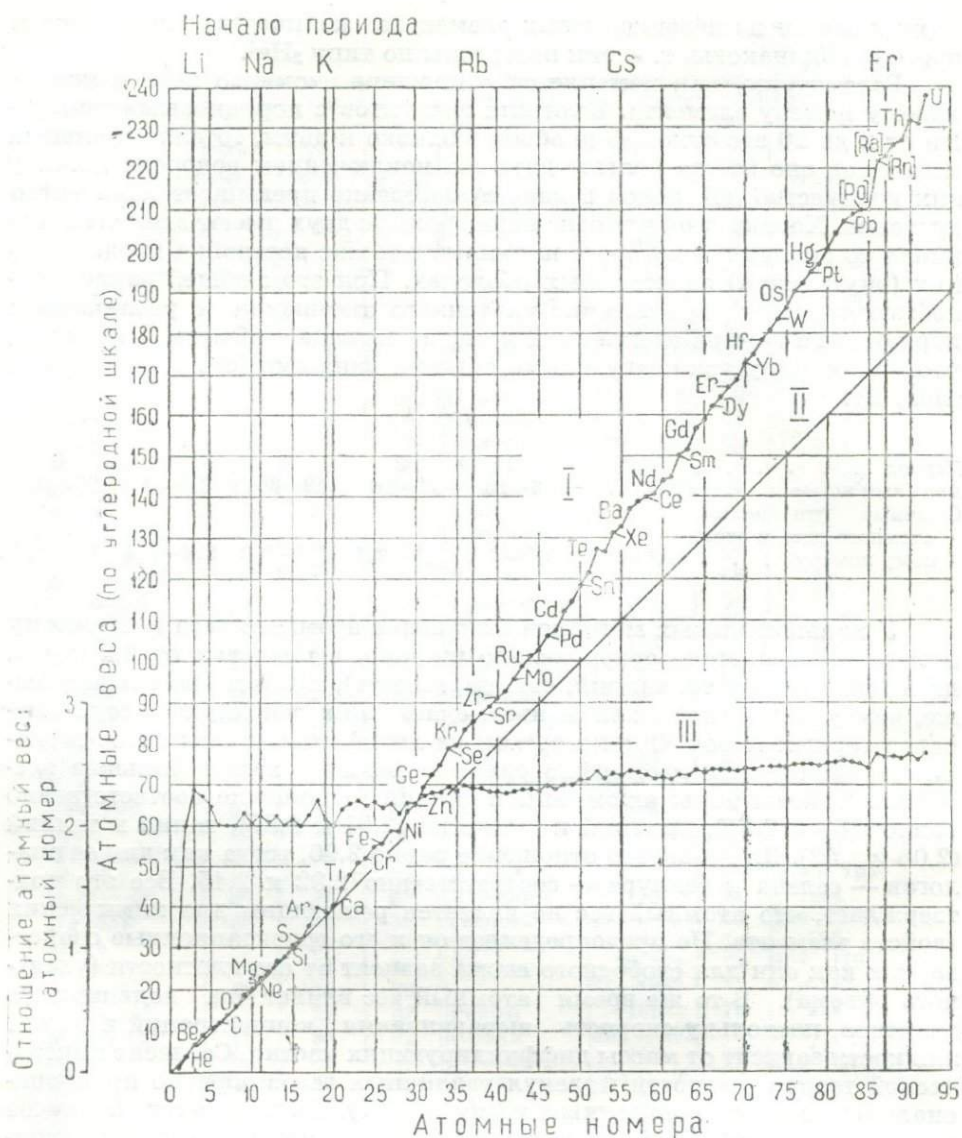


Рис. 1. Отношения между атомными весами и атомными номерами химических элементов (по данным табл. 1): I — график в координатах атомный вес — атомный номер; II — то же для условного отношения атомный вес: атомный номер, равного двум; III — график величин отношения атомный вес: атомный номер.

нице, к двум или к четырем. По его мнению, «поведение химических элементов в процессах земной коры, их распределение по типам расплавов-растворов, по породам и рудам, изоморфизм в минералах и сплавах, геохимическая периодичность — определяются порядковыми номерами и атомными весами, точнее — близостью отношений порядковых номеров или атомных весов соответственных элементов (в форме катионов или анионов) к числам 1, 2, 4» (Власов, 1964, стр. 1094). Это эмпирическое правило К. А. Власова во многом не согласуется с реальной действительностью. Во-первых, отношения атомных весов элементов обычно не равны отношениям их атомных номеров. Как

уже указывалось, эти величины изменяются непропорционально и полной аналогии между ними нет. Во-вторых, отношения и атомных весов, и атомных номеров элементов, расположенных в одном периоде таблицы рядом или недалеко друг от друга, будут близки к единице. Однако все такие элементы нельзя считать геохимическими аналогами и изоморфными без учета строения их атомов. Например, отношения и атомных весов, и атомных номеров хлора и серы, серы и кремния, брома и селена, иода и теллура, теллура и кадмия и т. п. практически равны единице, однако говорить о широком изоморфизме этих элементов нельзя. И, наоборот, отношения атомных номеров Z и атомных весов A цинка и кадмия ($Z_{Cd}/Z_{Zn} = 48/30 = 1,6$ и $A_{Cd}/A_{Zn} = 112,40/65,37 = 1,72$) значительно отличаются от 1 и 2, в то же время эти элементы являются геохимическими аналогами, и изоморфизм их не подвергается сомнению. Примеры можно было бы продолжить. Они бы только подтвердили, что сами по себе отношения и атомных номеров, и атомных весов не являются решающими. Необходимо в первую очередь учитывать строение атома и распределение валентных электронов.

В. В. Щербина (1965), развивая закономерность, отмеченную Г. П. Барсановым на примере тантало-ниобатов, указывает, что влияние понижения температуры на процесс дифференциации изоморфных элементов наглядно проявляется в повышении концентрации того из них, который обладает большим порядковым номером и, соответственно, большим атомным весом. Это положение он иллюстрирует, в частности, тем, что по мере понижения температуры содержание железа в сфалерите уменьшается, а количество кадмия — возрастает; более тяжелый рений накапливается в молибденитах более низкотемпературных месторождений. Однако вряд ли можно считать, например, что содержание индия должно возрастать от более высокотемпературных к более низкотемпературным генерациям сфалерита. Видимо, объяснение закономерного изменения состава минералов и ассоциаций изоморфных элементов нужно искать не только в атомных весах и порядковых номерах элементов.

Данные об электронном строении атомов приведены в таблице 1. Они позволяют без специальных таблиц распределения электронов по подгруппам представить конфигурацию электронных оболочек и заполнение атомных орбит (состояний) в отдельных подгруппах². При этом необходимо помнить, что в каждой электронной оболочке, в зависимости от количества электронов, вначале заполняется s -подгруппа, затем последовательно три орбиты p -подгруппы, пять орбит d -подгруппы и семь орбит f -подгруппы, причем в пределах каждой подгруппы относящиеся к ней электроны стремятся заполнить максимальное число атомных орбит³, а согласно принципу Паули на каждой орбите могут находиться максимум два электрона, имеющих противоположные спины.

Как известно, химические свойства элемента зависят в основном от строения его внешней электронной оболочки. Существенное, но менее важное влияние на свойства атома и иона оказывает предпослед-

² Распределение электронов в оболочках N и O (главные квантовые числа 4 и 5) некоторых лантанидов и в оболочках O и P (5 и 6) актинидов в ряде случаев даже в одной и той же книге указывается по-разному. Поэтому данные, приведенные по этим элементам, нельзя считать абсолютно достоверными. Кроме того, есть представления, что все лантаниды, за исключением европия, имеют $5d^1, 6s^2$ внешних электронов.

³ В термин «орбита» вкладывается содержание, эквивалентное понятию «электронное облако» (или «орбиталь»).

няя (вторая снаружи) оболочка. Структуры еще глубже лежащих электронных оболочек почти не сказываются на химическом характере элементов. Примером могут служить лантаниды и актиниды, химические свойства которых очень близки. У них достраивается третья снаружи оболочка.

Первые 18 элементов периодической системы (1, 2 и 3 периоды) характеризуются тем, что в них полностью укомплектованы в соответствии с принципом Паули ($2n^2$) электронные оболочки. Количество электронов во внешних оболочках атомов соответствует номерам групп периодической таблицы. Валентные⁴ электроны располагаются во внешних оболочках. Предпоследняя оболочка (или внешняя у полностью окисленных катионов) имеет два или восемь электронов (исключая элементы первого периода — водород).

К указанным элементам близки по конфигурации двух последних оболочек атомов и расположению валентных электронов щелочные и щелочноземельные элементы (1 и 2 главные подгруппы). Правее их (до правой части таблицы, где располагаются халькофильные элементы) находятся элементы, у которых достраивается вторая снаружи электронная оболочка, и на ней также располагаются валентные электроны. Валентность этих элементов часто не соответствует номеру группы. Это даже становится правилом для железа, кобальта, никеля, группы платины. Обращает на себя внимание, что у атома палладия «исчезает» внешняя электронная оболочка. Если при переходе от рутения к родию вторая снаружи оболочка пополняется одним электроном, то у палладия на ней прибавляются сразу два, один из которых переходит с наружной оболочки, где он был единственным (у рутения и родия).

Общей особенностью электронного строения атомов халькофильного поля является точное соответствие количества электронов во внешних оболочках номерам групп периодической системы и 18-электронные (кроме серы) предпоследние оболочки, в которых полностью заполнены *s*-, *p*- и *d*-орбиты (2+6+10 электронов). Следовательно, катионы халькофильных элементов с зарядами, равными номеру группы периодической системы, обладают одинаковым строением внешней оболочки (предпоследней у атома). Это предопределяет многие общие черты указанных элементов, а также их отличия от элементов со сходными внешними электронными оболочками. Например, чем больше электронов содержит предпоследняя оболочка атома, тем меньше экранируется положительный заряд ядра, вследствие чего возрастают потенциалы ионизации внешних электронов, увеличивается электроотрицательность, способность к активной поляризации и т. п. Поэтому щелочные металлы с 8-электронной предпоследней оболочкой и подгруппа меди, будучи аналогами по строению внешних электронных оболочек, имеют мало сходства. Это относится и к другим подгруппам элементов, только в меньшей степени, поскольку влияние структуры предпоследней электронной оболочки сказывается тем меньше, чем больше электронов во внешней оболочке.

Таким образом, в пределах каждой подгруппы халькофилов электронное строение внешних и подстилающих их оболочек тождественно (см. табл. 1). Исключение составляют только сера и селен, теллур. Однако у этих элементов влияние предпоследней оболочки (8 электронов у серы и по 18 у селена и теллура) сказывается не сильно, так как во внешних оболочках у них содержится по 6 (много) электронов.

⁴ Говоря о валентности, условно принимаем, что она равна заряду иона.

Несмотря на аналогичное электронное строение двух последних оболочек, элементы подгруппы меди имеют и некоторые различия. Дело в том, что стоящие рядом, предшествующие им элементы отличаются по электронному строению (см. табл. 1), вследствие чего переход от никеля к меди, от палладия к серебру и от платины к золоту сопровождается неодинаковым изменением строения двух последних оболочек. Если у никеля имеется $3d^8 4s^2$ электронов, то у меди их $3d^{10} 4s^1$, у палладия и серебра — соответственно $4d^{10}$ и $4d^{10} 5s^1$, а у платины и золота — $5d^9 6s^1$ и $5d^{10} 6s^1$. Как видим, только переход от палладия к серебру происходит с нормальным заполнением внешней оболочки. Вообще, последняя электронная оболочка у элементов подгруппы меди нестабилизированная, вследствие чего эти элементы в природе встречаются не только в одновалентном состоянии. Для меди характерно также двухвалентное состояние, для золота — трехвалентное, серебро же преимущественно одновалентное.

Элементы подгруппы цинка имеют во внешней оболочке по два спаренных электрона на s -орбите, поэтому потенциалы их ионизации (первого электрона) выше, чем у соседних элементов первой и третьей подгрупп. По строению внешней оболочки к ним примыкают марганец, железо, кобальт, никель, рений и другие отличающиеся строением предпоследней оболочки, вследствие чего электронные конфигурации их катионов иные, чем у халькофильных металлов.

Галлий, индий и таллий содержат во внешней оболочке по три электрона: два спаренных (s -подгруппа) и один неспаренный, могущий сравнительно легко отделяться. Поэтому эти элементы в принципе могут быть не только трехвалентными, но и одновалентными. Одновалентное состояние должно быть особенно характерным для таллия. Дело в том, что таллий расположен в шестом периоде, где находятся лантаниды, вследствие чего заряд его ядра по сравнению с индием увеличивается не на 18, а на 32 единицы, увеличиваются также и потенциалы ионизации. Одновалентные катионы таллия (и галлия, индия) имеют во внешней электронной оболочке два электрона. В этом состоянии таллий имитирует щелочные металлы (литий) — и в природе действительно наблюдается связь таллия с близким ему по размерам катиона щелочным металлом — калием. Следует отметить, что то же самое наблюдается у свинца, для которого характерно двухвалентное состояние и возможная геохимическая связь с калием.

Строение внешних электронных оболочек алюминия и галлия (индия, таллия) одинаково. Будучи расположенными в одной подгруппе рядом, эти элементы имеют много общих геохимических черт. Существенное различие вносит предпоследняя оболочка, предопределяющая в процессе образования сульфидов халькофильные свойства галлия и литофильные — алюминия.

АТОМНЫЕ ОБЪЕМЫ, РАЗМЕРЫ И ПЛОТНОСТИ АТОМОВ И ИОНОВ

Атомные объемы, получаемые путем деления атомных весов химических элементов на их плотности в твердом виде, довольно широко используются в геохимии. Так, В. М. Гольдшmidt, применяя кривую атомных объемов, указывал на закономерное расположение на ней выделенных им сидерофильных, халькофильных, литофильных и атмосферных элементов (см. рис. 2).

1. Сидерофильные — глубинные металлы — занимают самые низ-

кие места на кривых атомных объемов, т. е. их атомы имеют очень малые объемы.

2. Халькофильные — связанные в виде сульфидов, располагаются на восходящих частях кривых.

3. Литофильные — находятся на нисходящих частях кривых.

4. Атмофильные (газы) — располагаются на верхних участках восходящих частей кривых.

Выделенные группы химических элементов А. Е. Ферсман рассматривал также по положению их на кривых атомных объемов, хотя и отмечал, что имеется ряд исключений. В частности, в области минимальных атомных объемов попадают некоторые несидерофильные элементы (бериллий, бор), что имеет несоответствие положения на кривых таких элементов, как водород, азот, благородные газы, кислород, галоиды. Однако, несмотря на эти несоответствия, кривая атомных объемов, по его мнению, «намечает собою совершенно определенные типы элементов в их геохимической истории и определяет пути их миграции» (Ферсман, 1955).

Влияние атомных объемов на гравитационное разделение элементов неоднократно подчеркивал А. А. Сауков. Он писал: «Действие закона всемирного тяготения при первичном распределении веществ в земном шаре признается всеми космогоническими теориями: почти все они считают, что в центре земного шара сосредоточены в основном более тяжелые, а на периферии — по преимуществу более легкие атомы. Наиболее последовательно эта мысль проведена Гольдшмидтом в учении о геосферах, где распределение элементов по зонам связывается с величиной их атомных объемов, т. е. частным от деления атомных весов на удельные веса элементов⁵ (в твердом виде)» (Сауков, 1966, стр. 230).

Как уже сообщалось (Литвинович, 1961а), при такой геохимической интерпретации атомных объемов невольно получается, что 1) атомные объемы пропорциональны объему атомов, 2) величины атомных объемов сопоставляются и приравниваются к удельным объемам элементов, 3) при распределении элементов по зонам Земли их состояние было аналогично тому, в каком они находятся в тех простых веществах, плотности которых приняты при вычислении атомных объемов. Однако с такими положениями трудно согласиться.

Атомный объем — это объем грамм-атома в кубических сантиметрах, т. е. пространство, занимаемое в простом веществе $6,02 \cdot 10^{23}$ атомами (вместе с пустотами). Он мог бы служить для сопоставления размеров (объемов) атомов только в том случае, если бы плотность их упаковки во всех простых веществах была бы одинакова. Но, как известно, процент заполнения атомами пространства неодинаков для всех простых веществ. Более того, один и тот же элемент может находиться в нескольких полиморфных модификациях, имеющих различную плотность (например, углерод, фосфор, сера, олово и др.). Для таких элементов атомные объемы имеют несколько значений. Таким образом, атомные объемы всех элементов непропорциональны объему их атомов. Можно говорить о пропорциональности лишь при одинаковом заполнении атомами пространства, т. е. при одинаковой плотности упаковки в простых веществах.

Отношение атомного объема к объему атома можно выразить следующим образом (Литвинович, 1961а):

⁵ Следуя сохранившейся терминологии, мы оставляем (не изменяем) термины «удельный вес», «молекулярный вес» (и «атомный вес»), хотя речь идет, в сущности, о массе («вес») или о массе на единицу объема («удельный вес»), т. е. о плотности.

$$\frac{aV}{\text{объем атома}} = \frac{1}{1,66p},$$

а при шаровой упаковке атомов в простом веществе:

$$\frac{aV}{4,189r^3} = \frac{1}{1,66p},$$

где aV — атомный объем, $см^3/г \cdot \text{атом}$; 4,189 — число, равное $4/3\pi$; r — эффективный ⁶ радиус атома, Å ; 1,66 — коэффициент, приводящий в сопоставимые значения ($см^3$ для 10^{24} атомов, или Å^3 для одного атома) объем $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов ($см^3$) и объем одного атома (Å^3), равный $10^{24} : (6,02 \cdot 10^{23})$ или $10 : 6,02$; p — плотность упаковки атомов ($100\% = 1$). Следовательно, эффективный радиус атома равен

$$r = \sqrt[3]{\frac{1,66aV \cdot p}{4,189}} = \sqrt[3]{\frac{aV \cdot p}{2,52}}.$$

Отношения атомных объемов к объемам атомов $\left(\frac{1}{1,66p}\right)$ в зависимости от плотности упаковки изменяются в таких пределах (для шаровой упаковки):

Координационное число	12	8	6	4
Плотность упаковки	0,74*	0,68*	0,52*	0,34
Величина отношения $aV/\text{объем атома}$.	0,814	0,886	1,158	1,772

* Вместо плотности упаковки 0,74 и 0,68 можно было бы принять более точные данные, соответственно 0,7405 и 0,6801. Однако они в нашем случае практически ничего не изменят. Для октаэдрической координации плотность упаковки взята по литературным данным — 0,52, хотя, видимо, правильнее будет считать ее равной отношению объема шара к объему куба, в который вписан шар, т. е. $4,189:8 = 0,524$. В этом случае величина отношения aV : объем атома будет равной 1,149.

Как видно из полученных данных, величины отношений значительно изменяются. Поэтому судить по атомным объемам о размерах атомов, имеющих неодинаковую плотность упаковки, без учета ее невозможно.

Атомный объем не характеризует удельный объем или плотность атома, так как они являются функцией не только объема, но и атомного веса. Плотность каждого атома действительно обратно пропорциональна его объему (а удельный объем прямо пропорционален), но она же и прямо пропорциональна атомному весу. Нельзя, например, считать, что плотности атомов золота и серебра равны, хотя их атомные объемы (и объемы атомов) одинаковы. При одинаковом объеме атомов двух химических элементов плотности (атомов) будут прямо пропорциональны их атомным весам. При равенстве объемов атомов и одинаковой их упаковке плотности простых веществ будут также прямо пропорциональны их атомным весам, а не атомным объемам, которые в этом случае будут одинаковы. Следовательно, атомные объемы элементов не сопоставимы с их удельными объемами даже в случае одинаковой плотности упаковки всех сравниваемых элементов.

Математически атомные объемы, плотности атомов d_a и плотности веществ в твердом виде d выражаются следующими формулами:

⁶ Кроме особо оговоренных случаев, везде речь будет идти об эффективных радиусах атомов и ионов и рассчитанных по ним объемах и плотностях.

$$aV, \text{ см}^3/\text{г} \cdot \text{атом} = \frac{A}{d},$$

$$d_a, \text{ г/см}^3 = \frac{1,66A}{4,189r^3} = \frac{A}{2,52r^3},$$

$$d, \text{ г/см}^3 = \frac{1,66Ap}{4,189r^3} = \frac{Ap}{2,52r^3},$$

а плотность упаковки $p = \frac{d}{d_a}$, где A — атомный вес.

Несопоставимость атомного объема и плотности атома очевидна.

Нельзя также предполагать, что гравитационное разделение элементов происходило или происходит в том их состоянии, в каком они находятся в простых веществах, плотности которых принимаются при определении атомных объемов. Известно, что сейчас в литосфере подавляющее большинство элементов представлено в виде химических соединений, состоящих из нескольких различных элементов. Гораздо большее значение, чем атомы, имеют ионы. Вместе с тем наши знания о размерах, строении и свойствах атомов не могут быть распространены на все глубины Земли. Несомненно, на больших глубинах под влиянием давления (и температуры) свойства атомов изменяются. Следовательно, для основной массы Земли и ее геосфер вычисленные атомные объемы вообще не могут быть применены.

Необходимо указать также, что при вычислении атомных объемов элементов, которые в стандартных условиях находятся в газообразном состоянии (водород, азот, кислород, фтор, хлор, благородные газы и др.), плотности приняты для условий низких температур, т. е. для условий, когда вещество находится в твердом состоянии. Поэтому сравнивать атомные объемы таких элементов с атомными объемами других, вычисленных для стандартных условий, в принципе нельзя.

В таблице 5 приведены атомные объемы, объемы атомов, плотности простых веществ и их атомов, а также количественные отношения этих величин и некоторые другие данные. Рассматривая их, необходимо иметь в виду следующее.

1. Выбор наиболее вероятных и точных значений плотностей простых веществ в твердом виде связан с известными трудностями, так как в ряде литературных источников они не вполне совпадают. Мы пользовались в основном данными, приведенными в «Справочнике химика», т. II (1964), в «Кратком справочнике по химии» (1965), в «Справочнике по редким металлам» (1965).

Для плотности бария в различных справочниках указываются разные значения: в одних — 3,5, в других — 3,76. Мы приняли ее равной 3,59 исходя из параметра ячейки ($5,025 \text{ \AA}$ с числом формульных единиц 2), приведенного в «Справочнике химика» (1962).

2. В основу расчета объемов и плотностей атомов положены эффективные атомные радиусы по Г. Б. Бокию (1960). Они для всех металлов левой части развернутой периодической таблицы, а также первых трех подгрупп правой и для свинца получены делением пополам кратчайших межатомных расстояний в структурах чистых металлов, т. е. это металлические радиусы⁷.

⁷ Говоря об атомных радиусах, мы имеем в виду металлические радиусы или радиусы в соединениях с преимущественно металлической связью. Везде исключение представляют благородные газы, связь у которых вандерваальсовая.

Для алюминия, индия, таллия и свинца атомные радиусы Г. Б. Бокий считает, по-видимому, завышенными примерно на 0,15 μX вследствие того, что атомы этих элементов в чистом металле неполностью отщепляют свои валентные электроны.

Данные для элементов IV—VI подгрупп, а также для галлия, Г. Б. Бокий взят из справочников. При этом он указывает, что «определение атомных радиусов полуметаллических элементов производится обычно на основании величин межатомных расстояний в соединениях этих элементов с металлами, если соответствующие структуры относятся к одному из структурных типов, характерных для нормальных интерметаллических соединений» (Бокий, 1954, стр. 257).

Величины всех металлических радиусов по Г. Б. Бокию приведены для плотнейшей упаковки, т. е. для координационного числа 12. Если структура металла характеризуется иным координационным числом, то в значении половины межатомного расстояния вносится поправка, исходя из принципа, что если при координационном числе 12 атомный радиус равен 100, то при координации 8 он составляет 98, при 6—96, а при 4—88 (Бокий, 1954).

Отметим сразу, что по данным других авторов (Некрасов, 1960 и др.) атомный радиус при координационном числе 8 составляет 0,97 от величины при координации 12. Расчеты показывают, что величина 0,97 была бы более верной, если бы простое вещество при координациях 12 и 8 имело одну и ту же плотность. Но, как известно, плотность уменьшается с понижением координации. Поэтому более правильно принимать, что отношение радиусов при координационных числах 12 и 8 составляет 1 : 0,98.

При расчете приведенных в таблице отношений атомных объемов к объемам атомов объемы последних принимались при координационном числе 12. Следовательно, если в веществе с шаровой упаковкой координационное число меньше 12, то величина указанного отношения в этом случае будет меньше, чем в действительности, и составит:

при координационном числе 8.....	$0,98^3 \cdot 0,886 = 0,941 \cdot 0,886 = 0,834$;		
»	»	»	$6..... 0,96^3 \cdot 1,158 = 0,885 \cdot 1,158 = 1,024$;
»	»	»	$4..... 0,88^3 \cdot 1,772 = 0,681 \cdot 1,772 = 1,207$.

3. Отношение плотности простого вещества к плотности атома показывает плотность упаковки. В этом случае расчет плотности атома должен производиться по его радиусу для того координационного числа, в котором находится вещество. Если же расчет плотности всех атомов произведен (как у нас) для координационного числа 12, а в некоторых простых веществах координации иные (ниже), то для них значения отношений будут выше на величину, обратную 0,941, 0,885 и 0,681 при координационных числах для простых веществ соответственно 8, 6 и 4, т. е. они должны равняться:

при координационном числе 8.....	$0,68 : 0,941 = 0,723$;		
»	»	»	$6..... 0,52 : 0,885 = 0,588$;
»	»	»	$4..... 0,34 : 0,681 = 0,499$.

4. Совпадение теоретически рассчитанных величин отношений атомных объемов к объемам атомов и плотностей простых веществ к плотностям атомов с соответствующими данными таблицы 5 (обе величины должны в таблице соответствовать одна другой) позволяет говорить о достоверности эффективных атомных радиусов, в случае, конечно, достоверности величин плотностей твердых веществ и плотности упаковки.

Следует, однако, помнить, что расчеты производились исходя из представления о шаровой упаковке атомов, когда они не имеют общих

Атомный номер	Элемент	Атомный вес	Плотность, $d, \text{г/см}^3$ *	Атомный объем, $aV, \text{см}^3/\text{г} \cdot \text{атом}$	Плотность упаковки атомов	Радиус атома, $r, \text{по Г. Б. Фокию}, \text{А}^{**}$	Объем атома $(4,189 r^3), \text{А}^{3**}$	Плотность атома, $d_a, \text{г/см}^3$ **	Отношение		Радиус атома, А		
									$\frac{aV}{4,189 \cdot 3^{**}}$	$\frac{d}{d_a}^{**}$	по Грину***	по нашим расчетам***	рекомендуемый****
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Водород	1,00797	0,0808 ^{-262°}	12,47	—	0,46	0,406	4,12	30,7	0,020	0,37 (?)	(1,54)	—
2	Гелий	4,0026	0,147 ^{-271°}	27,23	0,74	1,22	7,61	0,873	3,58	0,163	1,45 (?)	(2,00)	—
3	Литий	6,939	0,534	12,99	0,68	1,55	15,6	0,733	0,83	0,724	1,57	1,52 (8)	1,55
4	Бериллий	9,0122	1,85	4,87	0,74	1,13	6,04	2,48	0,81	0,747	1,52 (8)	1,13	1,13
5	Бор	10,811	2,3	4,70	—	0,91	3,16	5,63	1,49	0,405	1,13	(0,96)	(0,91)
6	Углерод	12,01115	3,51ал.	3,42	(0,34)	0,77	1,91	10,4	1,79	0,337	1,79	(0,87)	(0,87)
			2,25гр.	5,34	—	—	—	—	2,79	0,216	0,77 (4)	—	—
7	Азот	14,0067	1,026 ^{-252°}	13,65	—	0,71	1,50	15,5	9,10	0,066	0,56 (1)	—	(0,71)
8	Кислород	15,9994	1,426 ^{-252°}	11,22	—	—	—	—	—	—	0,66 (1)	—	—
9	Фтор	18,9984	1,3 ^{-223°}	14,61	—	—	—	—	—	—	0,73 (1)	—	—
10	Неон	20,183	1,44 ^{-248°}	14,02	0,74	1,60	17,2	1,95	0,82	0,737	1,52	1,60	1,60
11	Натрий	22,9898	0,97	23,70	0,68	1,89	28,3	1,35	0,84	0,719	1,92	1,86 (8)	1,89
											1,85 (8)		
12	Магний	24,312	1,74	13,97	0,74	1,60	17,2	2,35	0,81	0,739	1,60	1,60	1,60
13	Алюминий	26,9815	2,70	9,99	0,74	1,43	12,2	3,66	0,82	0,738	1,43	1,43	1,43
14	Кремний	28,086	2,33	12,05	(0,34)	1,34	10,1	4,63	1,20	0,504	1,30	(1,18(4))	(1,34)
											1,17 (4)		
15	Фосфор	30,9738	2,70 чер.	11,47	—	—	—	—	1,25	0,483	—	—	—
			2,20 кр.	14,08	—	1,3	9,20	5,59	1,53	0,394	1,09 (3)	—	(1,3)
			1,82 бел.	17,02	—	—	—	—	1,85	0,326	—	—	—
16	Сера	32,064	2,07ромб	15,49	—	—	—	—	—	—	1,06 (2)	—	—
			1,96мн.	16,36	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	Хлор	35,453	(1,9) ^{-102°}	(18,66)	—	—	—	—	—	—	0,99 (1)	—	—
18	Аргон	39,948	1,65 ^{-233°}	24,21	0,74	1,92	29,6	2,24	0,82	0,738	1,91 (?)	1,92	1,92
19	Калий	39,102	0,86	45,47	0,68	2,36	55,1	1,18	0,83	0,729	2,39	2,31 (8)	2,36
											2,32 (8)		
20	Кальций	40,08	1,55	25,86	0,74	1,97	32,0	2,08	0,81	0,746	1,97	1,97	1,97
21	Скандий	44,956	3,0	14,99	0,74	1,64	18,5	4,04	0,81	0,743	1,64	1,64	1,64
22	Титан	47,90	4,54	10,55	0,74	1,46	13,0	6,10	0,81	0,744	1,45	1,46	1,49
23	Ванадий	50,942	6,1	8,35	0,68	1,34	10,1	8,39	0,83	0,727	1,36	1,31 (8)	1,34
24	Хром	51,996	7,16	7,26	0,68	1,27	8,58	10,1	0,85	0,712	1,28	1,25 (8)	1,27
											1,24 (8)		
25	Марганец	54,9380	7,4	7,42	(0,68)	1,30	9,20	9,91	0,81	0,747	1,30	(1,26 (8))	(1,29)
26	Железо	55,847	7,87	7,09	0,68	1,26	8,38	11,1	0,85	0,711	1,27	1,24 (8)	1,26
											1,24 (8)		
27	Кобальт	58,9332	8,9	6,62	0,74	1,25	8,18	12,0	0,81	0,745	1,26	1,25	1,25
28	Никель	58,71	8,90	6,60	0,74	1,24	7,99	12,2	0,83	0,729	1,24	1,246	1,24
29	Медь	63,54	8,92	7,12	0,74	1,28	8,78	12,0	0,81	0,743	1,28	1,28	1,28
30	Цинк	65,37	7,14	9,16	0,74	1,39	11,3	9,64	0,81	0,740	1,36	1,39	1,39
31	Галлий	69,72	5,91	11,80	—	1,39	11,3	10,3	1,05	0,574	1,37	—	(1,39)
32	Германий	72,59	5,35	13,57	(0,34)	1,39	11,3	10,7	1,21	0,500	1,39	(1,22 (4))	(1,39)
											1,22 (4)		
33	Мышьяк	74,9216	5,73	13,08	—	1,48	13,6	9,16	0,96	0,626	1,45	—	(1,48)
											1,22 (3)		
34	Селен	78,96	4,8	16,45	—	1,6	17,2	7,64	0,96	0,628	1,16 (2)	—	(1,6)
35	Бром	79,909	(3,4) ^{-7,3°}	(23,50)	—	—	—	—	—	—	1,14 (1)	—	—
36	Криптон	83,80	3,16 ^{-252°}	26,52	0,74	1,98	32,5	4,28	0,82	0,739	2,0 (?)	1,98	1,98
37	Рубидий	85,47	1,53	55,86	0,68	2,48	63,9	2,22	0,87	0,689	2,52	2,47 (8)	2,52
											2,44 (8)		
38	Стронций	87,62	2,6	33,70	0,74	2,15	41,6	3,49	0,81	0,744	2,15	2,15	2,15
39	Иттрий	88,905	4,47	19,89	0,74	1,81	24,8	5,94	0,80	0,752	1,80	1,80	1,80
40	Цирконий	91,22	6,5	14,03	0,74	1,60	17,2	8,82	0,82	0,737	1,60	1,60	1,60
41	Ниобий	92,906	8,6	10,80	0,68	1,45	12,8	12,1	0,84	0,712	1,47	1,43 (8)	1,46
											1,43 (8)		
42	Молибден	95,94	10,2	9,40	0,68	1,39	11,3	14,2	0,83	0,721	1,40	1,36 (8)	1,39
											1,36 (8)		
43	Технеций	[99]	11,5	[8,61]	0,74	1,36	10,5	[15,6]	[0,82]	[0,737]	—	[1,36]	[1,36]
44	Рутений	101,07	12,2	8,28	0,74	1,34	10,1	16,6	0,82	0,733	1,32	1,34	1,34
45	Родий	102,905	12,4	8,30	0,74	1,34	10,1	16,9	0,82	0,732	1,34	1,34	1,34
46	Палладий	106,4	11,97	8,89	0,74	1,37	10,8	16,4	0,82	0,730	1,37	1,377	1,37
47	Серебро	107,870	10,5	10,27	0,74	1,44	12,5	14,3	0,82	0,733	1,44	1,44	1,44
48	Кадмий	112,40	8,65	12,99	0,74	1,56	15,9	11,7	0,82	0,737	1,52	1,56	1,56
49	Индий	114,82	7,31	15,71	(0,74)	1,66	19,2	9,95	0,82	0,735	1,55	(1,66)	(1,66)
50	Олово	118,69	7,3бел.	16,26	—	1,58	16,5	11,9	0,98	0,612	1,59	—	(1,58)
			5,8сер.	20,46	(0,34)	—	—	—	1,24	0,486	1,40 (4)	(1,40 (4))	—
51	Сурьма	121,75	6,63	18,23	—	1,61	17,5	11,6	1,04	0,578	1,62	—	(1,61)
											1,45 (3)		
52	Теллур	127,60	6,25	20,41	—	1,7	20,6	10,3	0,99	0,607	1,43 (2)	—	(1,7)
53	Иод	126,9044	4,94	25,69	—	—	—	—	—	—	1,33 (1)	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
54	Ксенон	131,30	3,67 ^{-184°}	35,78	0,74	2,18	43,4	5,02	0,82	0,731	2,2 (7)	2,19	2,19
55	Цезий	132,905	1,90	69,95	0,68	2,68	80,6	2,74	0,87	2,694	2,74	2,66 (8)	2,72
56	Гарий	137,34	3,59	38,26	0,63	2,21	45,2	5,04	0,85	0,712	2,24	2,18 (8)	(2,21)
57	Лантан	138,91	6,2	22,40	0,74	1,87	27,4	8,42	0,82	0,736	2,17 (8)	1,87	1,87
58	Церий	140,12	6,8	20,61	0,74	1,83	25,7	9,06	0,80	0,750	1,88	1,82	1,82
59	Празеодим	140,907	6,8	20,72	0,74	1,82	25,3	9,26	0,82	0,734	1,83	1,82	1,82
60	Неодим	144,24	7,0	20,61	0,74	1,82	25,3	9,48	0,82	0,738	1,82	1,82	1,82
61	Прометий	[145]	7,26	[19,97]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	Самарий	150,35	7,54	19,94	—	1,81	24,8	10,0	0,80	0,750	1,80	—	(1,81)
63	Европий	151,96	5,3	28,67	0,68	2,02	34,5	7,31	0,83	0,725	2,04	1,98 (8)	2,02
64	Гадолиний	157,25	7,9	19,91	0,74	1,79	24,0	10,9	0,83	0,727	1,99 (8)	1,80	1,80
65	Тербий	158,924	8,3	19,15	0,74	1,77	23,2	11,4	0,82	0,731	1,80	1,78	1,78
66	Диспрозий	162,50	8,5	19,12	0,74	1,77	23,2	11,6	0,82	0,732	1,77	1,777	1,77
67	Гольмий	164,930	8,8	18,74	0,74	1,76	22,8	12,0	0,82	0,734	1,77	1,76	1,76
68	Эрбий	167,26	9,16	18,25	0,74	1,75	22,4	12,4	0,81	0,741	1,76	1,75	1,75
69	Тулий	168,934	9,3	18,16	0,74	1,74	22,1	12,7	0,82	0,732	1,75	1,75	1,75
70	Иттербий	173,04	7,0	24,72	0,74	1,93	30,1	9,54	0,82	0,734	1,93	1,936	1,93
71	Лютеций	174,97	9,85	17,96	0,74	1,74	22,1	13,2	0,81	0,743	1,73	1,74	1,74
72	Гафний	178,49	13,3	13,42	0,74	1,59	16,8	17,6	0,80	0,756	1,59	1,58	1,58
73	Тантал	180,948	16,6	10,90	0,68	1,46	13,0	23,0	0,84	0,720	1,47	1,43 (8)	1,46
74	Вольфрам	183,85	19,3	9,53	0,68	1,40	11,5	26,6	0,83	0,727	1,41 (8)	1,37 (8)	1,40
75	Рений	186,2	21,0	8,87	0,74	1,37	10,8	28,7	0,82	0,732	1,31 (8)	1,375	1,37
76	Осмий	190,2	22,5	8,45	0,74	1,35	10,3	30,6	0,82	0,734	1,37	1,35	1,35
77	Иридий	192,2	22,4	8,58	0,74	1,35	10,3	31,0	0,83	0,723	1,34	1,36	1,36
78	Платина	195,09	21,45	9,09	0,71	1,38	11,0	29,4	0,82	0,729	1,35	1,38	1,38
79	Золото	196,967	19,3	10,20	0,74	1,44	12,5	26,1	0,82	0,738	1,38	1,387	1,38
80	Ртуть	200,59	14,19 ^{-39°}	14,14	(0,74)	1,60	17,2	19,4	0,82	0,731	1,44	1,44	1,44
81	Таллий	204,37	11,85	17,25	0,74	1,71	20,9	16,2	0,82	0,732	1,44	(1,61)	(1,60)
82	Свинец	207,19	11,34	18,27	0,74	1,75	22,4	15,3	0,81	0,740	1,55	1,717	1,71
83	Висмут	208,980	9,8	21,32	—	1,82	25,3	13,7	0,84	0,713	1,74	1,75	1,75
											1,82	—	(1,82)
											1,55 (3)		

84	Полоний	[210]	9,32	[22,53]	—	—	—	—	—	—	1,41 (?)	—	—
85	Астат	[210]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
86	Радон	[222]	(4)	(55,50)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
87	Франций	[223]	2,4	[92,92]	—	2,80	92,0	[4,03]	[1,01]	[0,596]	—	—	(2,80)
88	Радий	[226]	5	[45,20]	—	2,35	54,4	[6,90]	[0,83]	[0,724]	—	—	(2,35)
89	Актиний	[227]	10,07	[22,54]	—	2,03	35,0	[10,8]	[0,64]	[0,936]	—	—	(<1,88)
90	Торий	232,038	11,66	19,90	0,74	1,80	24,4	15,8	0,81	0,740	1,80	1,80	1,80
91	Протактиний	[231]	15,37	[15,03]	—	1,62	17,8	[21,5]	[0,84]	[0,714]	—	—	(1,62)
92	Уран	238,03	19,07	12,48	0,68	1,53	15,0	26,3	0,83	0,724	1,43 (4)	1,50 (8)	1,53

* Плотность приведена для веществ в твердом состоянии при стандартных условиях (20°C). Для некоторых элементов (водород, гелий, азот, кислород, ртуть и др.) указана температура, отвечающая приведенной плотности в твердом виде (и расчетам, сделанным по этим элементам).

** Радиусы атомов по Г. Б. Бокию (1960) для координационного числа 12.

*** Радиусы атомов взяты из таблицы Грина (Green, 1959). В круглых скобках указано координационное число, если оно меньше 12, или стоит знак вопроса, если координация не была указана.

**** В круглых скобках указано координационное число, если оно меньше 12. Расчет атомного радиуса произведен по формуле $r = \sqrt[3]{\frac{aV \cdot p}{2,52}}$. Рекомендуемые радиусы атомов олова, бария, самария, ртути оставлены по Г. Б. Бокию, хотя, согласно расчетам, их величины должны быть изменены на 0,01 Å и составлять соответственно 1,59; 2,22; 1,80; 1,61.

Примечания: 1. Прочерк означает отсутствие надежных данных.

2. Данные ограниченной ценности или, возможно, неточные взяты в круглые скобки. Для углерода, кремния и германия рассчитанные нами и рекомендуемые атомные радиусы, в сущности, отвечают не металлическим, а тетраэдрическим ковалентным радиусам, а для благородных газов — вандерваальсовым радиусам.

3. В прямых скобках указаны массовые числа наиболее устойчивых изотопов и рассчитанные с их использованием величины.

4. Объемы атомов, плотности атомов и их отношения вначале рассчитывались до тысячных. В таблице значения их даны с округлением.

Таблица 6

Радиусы, объемы и плотности атомов, для которых
рекомендуемое значение радиусов отличается от данных
Г. Б. Бокия
(радиусы приведены для координационного числа 12;
все исходные данные взяты из таблицы 5)

Атом- ный номер	Элемент	Радиус атома по расчету, о А	Объем атома ($4,189r^3$), о А ³ ,	Плот- ность атома, $d_a, \text{г/см}^3$	Отношение	
					$\frac{aV}{4,189r^3}$	$\frac{d}{d_a}$
6	Углерод	(0,87)	(2,76)	(7,22)	(1,24)	(0,486)
25	Марганец	(1,29)	(8,99)	(10,14)	(0,83)	(0,729)
37	Рубидий	2,52	67,0	2,12	0,83	0,723
39	Иттрий	1,8)	24,4	6,04	0,81	0,740
41	Ниобий	1,46	13,0	11,8	0,83	0,727
54	Ксенон	2,19	44,0	4,95	0,81	0,741
55	Цезий	2,72	84,3	2,62	0,83	0,726
58	Церий	1,82	25,3	9,21	0,81	0,738
64	Гадолиний	1,80	24,4	10,7	0,81	0,739
65	Тербий	1,78	23,6	11,2	0,81	0,743
69	Тулий	1,75	22,5	12,5	0,81	0,744
72	Гафний	1,58	16,5	17,9	0,81	0,742
77	Иридий	1,36	10,5	30,3	0,81	0,740
89	Актиний	(<1,88)	—	—	—	—

электронных пар, что отвечает металлической (или вандерваальсовой для благородных газов) связи и отвечающим ей радиусам. Строго говоря, подобные расчеты указанных отношений нельзя применять при ковалентной связи, когда имеется «перекрывание» электронных орбит (облаков). В этом случае нарушается шаровая упаковка и заполнение атомами пространства в простом веществе не будет соответствовать 0,74, 0,68, 0,52 и 0,34 при координациях соответственно 12, 8, 6 и 4. Поэтому произведенные расчеты для углерода, кремния и германия следует считать условными, хотя они и подтвердили радиусы по Г. Б. Бокию. Также условными являются расчеты, произведенные и для других элементов с ковалентной связью (водород, азот, селен, теллур и др.).

5. Радиусы атомов в литературе приводятся с точностью до $0,01\text{Å}$. Между тем расхождение этих величин даже на $0,01$ влечет за собой заметное изменение объема и соответственно плотности атома, поскольку радиус возводится в куб. При сопоставлении величин отношения объемов, а также плотностей, приведенных в таблице и рассчитанных теоретически, необходимо иметь в виду, что полного совпадения между ними практически не может быть и ошибки в пределах одного-двух относительных процентов вполне допустимы.

Расчеты (табл. 5) показали, что для большинства химических элементов система атомных радиусов Г. Б. Бокия верна. Незначительные исправления величин радиусов мы внесли лишь для элементов, приведенных в таблице 6. Основные данные таблицы 5 и 6 (для элементов, радиусы атомов которых мы изменили) изображены графически (рис. 2, 3). Ниже приводится общий анализ указанных таблиц и рисунков.

В «региональном» плане для элементов больших периодов таблицы Д. И. Менделеева характер кривых атомных объемов и объемов атомов, казалось бы, можно считать практически одинаковым (рис. 2).

Для типичных металлов отношение указанных объемов находится в пределах 0,81—0,84, что отвечает плотности упаковки при координационных числах 12 и 8. Однако для ряда элементов (в основном полуметаллов или неметаллов) величина этого отношения гораздо выше (галлий — 1,05; германий — 1,21; мышьяк, селен — 0,96; олово — 0,98; сурьма — 1,04; теллур — 0,99 и т. д.). Поэтому считать одинаковым характер кривых нельзя. Это возможно лишь при одинаковой упаковке (и связи) атомов во всех простых веществах.

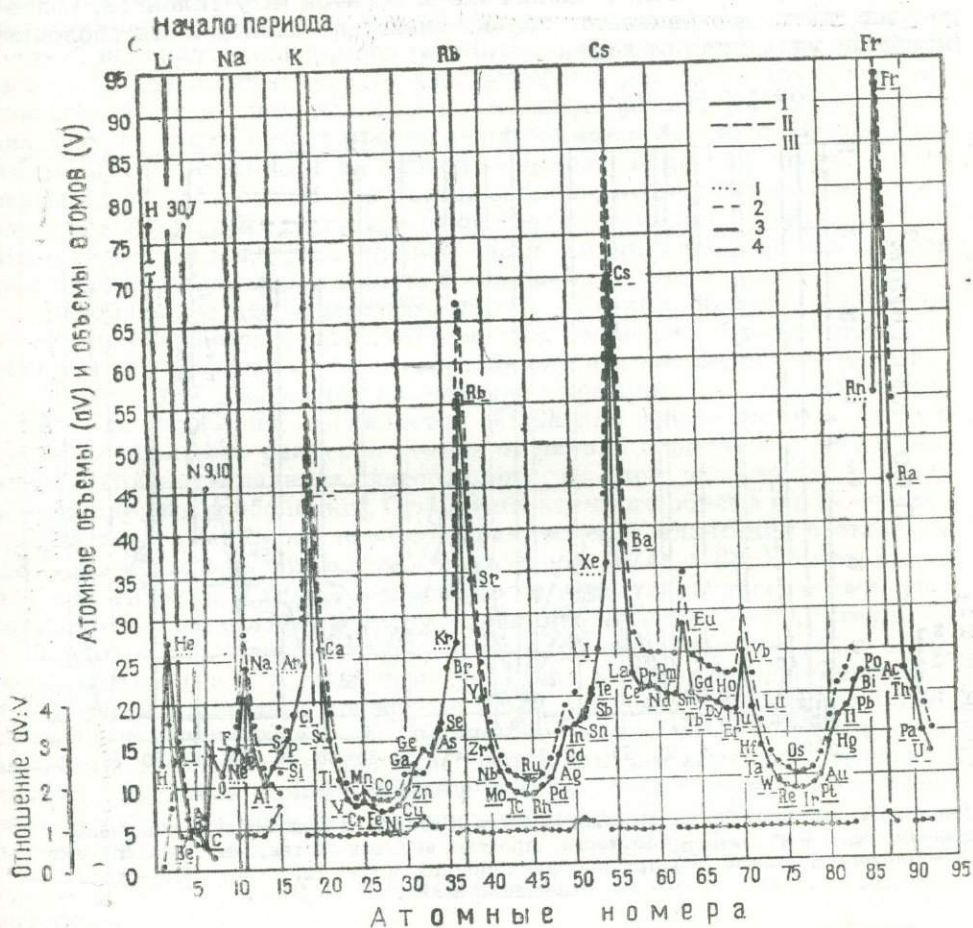


Рис. 2. Кривые атомных объемов, объемов атомов и величины их отношения (по данным табл. 5 и 6): I — атомные объемы простых веществ в твердом виде (aV), $\text{см}^3/\text{г. атом}$; II — объемы атомов (V) при координационном числе 12, $\text{см}^3/10^{24}$ атомов или $\text{Å}^3/\text{атом}$; III — величины отношения $aV:V$. Для некоторых элементов (углерод, фосфор, сера, олово) отдельными точками показаны атомные объемы полиморфных модификаций. Разделение элементов дано по В. М. Гольдшмидту: 1 — атмосферные, 2 — литофильные, 3 — сидерофильные, 4 — халькофильные.

Общая закономерность изменения размеров атомов в каждом большом периоде выражается следующим образом. В начале периода расположен элемент, атомы которого имеют наибольшие размеры. Затем размеры атомов последовательно уменьшаются до середины триады переходных элементов (нисходящая ветвь), после чего они

начинают увеличиваться и достигают максимального значения в восьмой подгруппе, т. е. у благородного газа (восходящая ветвь). Такой характер изменения эффективных размеров атомов согласуется с их электронными конфигурациями (см. табл. 1). Появление новой (дополнительной) электронной оболочки, естественно, резко увеличивает размер атома щелочного металла. Возрастание заряда ядра следующих за ним элементов приводит к сокращению их размеров, тем более, что начиная с третьей подгруппы электроны достраивают не внешнюю, а предпоследнюю и даже следующую за ней (лантаниды, актиниды) электронную оболочку. У халькофильных же элементов (и у галоидов, благородных газов) достраивается только внешняя электронная оболочка (наиболее удаленная от ядра).

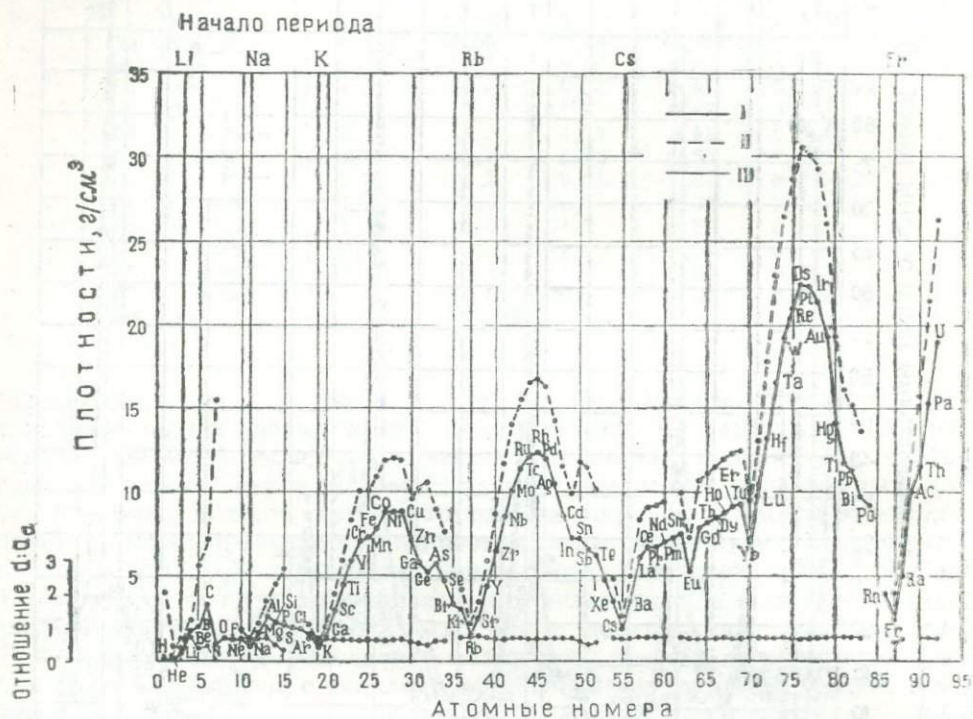


Рис. 3. Кривые плотностей простых веществ и атомов и величины их отношения (по данным табл. 5 и 6): I — плотности простых веществ в твердом виде (d), g/cm^3 ; II — плотности атомов (d_a) при координационном числе 12, g/cm^3 ; III — величины отношения $d:d_a$.

Плавное изменение размеров атомов (и соответствующих им атомных объемов) иногда нарушается. Например, атом марганца больше, чем атом хрома. Видимо, это связано с тем, что у хрома во внешней электронной оболочке один электрон, а у рядом с ним расположенных ванадия и марганца — по два. Размеры атомов цинка, галлия и германия одинаковы (радиусы равны 1,39). Не исключено, что радиусы их определены неточно и более правильными являются величины соответственно 1,36; 1,37 и 1,39 Å, принятые Грином (Green, 1959). Атомный радиус индия, возможно, как указывал Г. Б. Бокий (1954), завышен вследствие того, что этот элемент в чистом металле неполностью отщепляет свои валентные электроны. Поэтому, хотя расчет и подтверждает величину его радиуса по Г. Б. Бокию (1,66), быть может, более реальным является радиус 1,55, принятый Грином.

Наиболее значительны пики на кривых объемов атомов и атомных объемов у европия и иттербия. То, что это не случайность, подтверждается существенным понижением плотности этих металлов по сравнению с рядом расположенными элементами (рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что у этих двух элементов электроны достраивают 4 *f*-подгруппу до 7 (европий) и 14 (иттербий) электронов, т. е. она становится стабильной.

В подгруппах периодической таблицы размеры атомов (и атомные объемы) увеличиваются, как правило, сверху вниз. Это особенно резко проявляется в первой и второй главных подгруппах (щелочные и щелочноземельные металлы). В то же время наличие в шестом периоде в третьей подгруппе лантанидов (атомные радиусы которых уменьшаются от 1,87 для лантана до 1,74 для лютеция) приводит к тому, что следующие за ними элементы и расположенные выше в пятом периоде в одних подгруппах имеют практически одинаковые или очень близкие размеры атомов, вплоть до первой — третьей подгрупп правой части развернутой таблицы. В частности, размеры атомов серебра и золота одинаковы, а кадмия и ртути, а также индия и таллия — близки. Начиная с четвертой подгруппы правой части таблицы влияние лантанидов сказывается на размерах атомов в меньшей степени.

Наибольшее несоответствие кривых атомных объемов и объемов атомов наблюдается у элементов малых периодов. Кривые атомных объемов здесь имеют в общем восходящие и нисходящие ветви, тогда как у кривых объемов атомов отчетливо выражены только нисходящие ветви. Следовательно, проявляется общая для этих элементов тенденция к уменьшению размеров атомов от начала периода к концу с резким увеличением радиуса благородного газа (при достижении 8-электронной наружной оболочки). Отношение атомного объема к объему атома для лития, бериллия, неона, натрия, магния, алюминия составляет 0,81—0,84, что отвечает плотности упаковки 0,74—0,68. В то же время для элементов, в стандартном состоянии представленных газами, указанное отношение имеет большую величину (водород — 30,7, гелий — 3,58, азот — 9,1). Следовательно, для таких элементов или резко занижены радиусы, или плотность их упаковки в твердом виде чрезвычайно низкая и составляет у водорода 0,020, у гелия 0,168, у азота 0,066. Второе предположение (если правильно определены плотности этих веществ в твердом виде) более вероятно, так как характер изменения атомных радиусов (кривая объемов атомов) особых сомнений не вызывает. В частности, если бы плотность упаковки водорода соответствовала координационному числу 12, то его атомный радиус был бы равен 1,54 Å. Эта величина принималась А. Е. Ферсманом как радиус аниона водорода.

Если принять величину атомного радиуса кислорода равной 0,66 Å, то отношение атомного объема к объему атома этого элемента составит 9,4, а плотность упаковки атомов в твердом веществе — 0,064. А. Е. Ферсман (1937) считал атомный радиус кислорода равным 0,41 Å, в этом случае плотность упаковки будет еще ниже, чем 0,064. Это представляет определенный интерес.

А. Е. Ферсман отмечал, что отношение молекулярного объема минерала к сумме атомных объемов элементов, его составляющих, показывает величину сжатия. При этом «меньшее сжатие обнаруживают соединения тяжелых металлов и в особенности их сульфиды» (Ферсман, 1937, стр. 39). Действительно, расчеты показывают, что в сульфидных минералах указанное отношение обычно равно 0,92—0,97 (галенит, халькопирит, сфалерит, халькозин, аргентит, вюрцит, киноварь,

блеклые руды и др.), а в дисульфидах — 0,62—0,64 (пирит, марказит). В то же время в силикатах и окислах оно гораздо ниже, чем в сульфидах, и лежит обычно в пределах 0,5—0,6. Не вдаваясь в подробности, можно полагать, что главная причина низкого отношения молекулярного объема к сумме атомных объемов элементов, составляющих минерал, содержащий кислород, заключается в том, что атомный объем кислорода определен при очень низкой плотности его упаковки в простом веществе. Сказанное относится и к другим элементам (азот, водород), упаковка которых в простых веществах очень низкая.

Можно возразить, что у кислорода, азота и водорода в твердом состоянии связи ковалентные, тогда как расчеты произведены для случая шаровой упаковки и металлических (или вандерваальсовых) связей. Строго говоря, это существенное возражение. Действительно, наши расчеты для случая ковалентных связей довольно условны. Но в то же время они позволяют считать, что вывод о низкой плотности упаковки кислорода, азота, водорода является правильным по следующим соображениям. Размеры атомных и ковалентных радиусов у этих элементов довольно близки (см. табл. 5, 7, 8), а рассчитанные плотности упаковки настолько низки, что их нельзя удовлетворительно объяснить только неточностью принятых размеров радиусов и нешаровой упаковкой элементарных частиц.

Кривые плотностей простых веществ и их атомов в общем виде имеют обратный характер по сравнению с кривыми атомных объемов и объемов атомов (рис. 2 и 3). Нисходящим ветвям объемов соответствуют восходящие ветви плотностей, и наоборот. Однако указанные кривые не являются зеркальными отражениями. В больших периодах размеры атомов (и атомные объемы) вначале уменьшаются, а затем увеличиваются, в то время как атомный вес систематически возрастает. Поэтому левые восходящие ветви кривых плотностей более крутые, чем правые нисходящие. В последних возрастание объемов атомов происходит в большей степени, чем возрастание атомного веса. У лантанидов кривая увеличения плотностей пологая, так как их объемы уменьшаются очень медленно. В то же время наличие в шестом периоде лантанидов приводит к тому, что плотности следующих за ними элементов резко повышены по сравнению с элементами пятого периода.

В подгруппах периодической системы элементов сверху вниз увеличиваются не только размеры атомов, но и плотности. Исключение составляют только элементы малых периодов (рис. 4). Следовательно, увеличение (в подгруппах) атомного веса происходит обычно быстрее, чем объема атомов. Можно лишь отметить, что в тех подгруппах, где резко увеличиваются абсолютные размеры атомов, абсолютное возрастание плотностей происходит сравнительно медленно. Примером является подгруппа щелочных металлов. Это можно проиллюстрировать схемой, где рядом с элементом указаны объем атома — плотность атома.

Литий	15,6—0,738				
Натрий	28,3—1,35				
Калий	55,1—1,18	Медь	8,78—12,0	Цинк	11,3—9,64
Рубидий	67,0—2,12	Серебро	12,5—14,3	Кадмий	15,9—11,7
Цезий	84,3—2,62	Золото	12,5—26,1	Ртуть	17,2—19,4
				Галлий	11,3—10,3
				Индий	19,2—9,95
				Таллий	20,9—16,2
Германий	11,3—10,7	Мышьяк	13,6—9,16	Селен	17,2—7,64
Олово	16,5—11,9	Сурьма	17,5—11,6	Теллур	20,6—10,3
Свинец	22,4—15,3	Висмут	25,3—13,7		

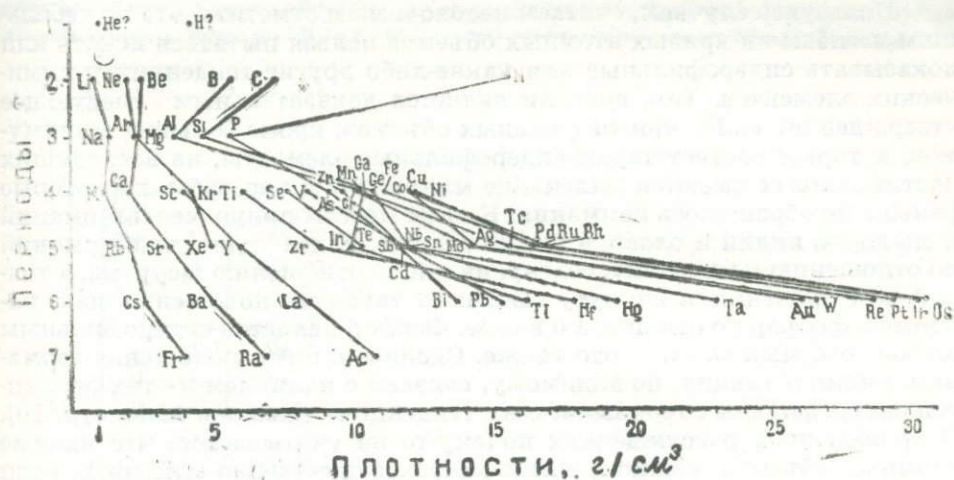


Рис. 4. Изменение плотностей атомов в подгруппах периодической системы элементов (по данным табл. 5 и 6).

Возвращаясь к анализу кривой атомных объемов, нужно отметить, что она в общем виде отражает довольно закономерное расположение (в больших периодах) литофильных элементов на нисходящих частях кривых, халькофильных — на восходящих, а сидерофильных — на нижних частях кривых, в участках их перегибов. Следовательно, она отражает следствие какой-то причины. Этой причиной является закономерное периодическое изменение строения и связанных с ним свойств, размеров и плотностей атомов по периодам (в особенности большим) таблицы. Действительно, в начале периодов располагаются литофильные элементы, которые сменяются сидерофильными, а последние — халькофильными, галоидами и благородными газами. При этом электроположительные ионы первых имеют в основном 8-электронную оболочку, третьих — 18-электронную, вторых — промежуточного типа. Наряду с этим размеры атомов последовательно уменьшаются от начала периода до середины сидерофильных элементов, а затем последовательно увеличиваются. Плотности же элементов изменяются в обратном порядке (сначала увеличиваются, а затем уменьшаются).

Сама по себе кривая атомных объемов только в искаженном виде, вследствие неодинаковой плотности упаковки атомов в простых веществах, отражает закономерное изменение размеров атомов в периодической системе. В сущности, атомные объемы являются функцией двух параметров: объемов атомов и плотности их упаковки в простых веществах.

В различных периодах таблицы можно найти химические элементы, имеющие одинаковые или близкие атомные объемы, объемы атомов или плотности, но относящиеся к атмофильным, литофильным, халькофильным и сидерофильным. В одном и том же периоде элементы с близкими объемами или плотностями являются или литофильными, или халькофильными, или атмофильными. Все зависит от положения их в периодической таблице. Следовательно, решающее влияние на распределение и сочетание элементов оказывают не объемы и плотности атомов, а их строение, определяющее положение в периодической системе и химические (и физические) свойства.

Пользуясь случаем, считаем необходимым отметить, что по небольшим изгибам на кривых атомных объемов нельзя пытаться искать или доказывать сидерофильные или какие-либо другие тенденции у химических элементов. Так, вряд ли является доказательным следующее утверждение: «...На кривой атомных объемов, кроме больших минимумов, которым соответствуют сидерофильные элементы, на восходящих частях кривых имеются маленькие минимумы и перегибы, на которые раньше не обращалось внимания. К этим местам приурочены германий и мышьяк, индий и олово, а также таллий. Далее видно, что германий по отношению к мышьяку, селену, индий по отношению к сурьме, а таллий по отношению к висмуту занимают такое же положение, как например, фосфор по отношению к сере. Фосфор является сидерофильным элементом, мышьяк и олово также. Сходное с ними положение германия, индия и таллия, по-видимому, связано с наличием у этих элементов сидерофильных геохимических тенденций» (Иванов, 1966, стр. 19). В приведенных рассуждениях почему-то не учитывается, что кривые атомных объемов можно в иных местах существенно изменить, если принять плотности других полиморфных модификаций простых веществ (например, для углерода, фосфора, серы, олова и др.). В принципе можно строить кривую атомных объемов, используя плотности других полиморфных модификаций, и доказывать, что фосфор имеет халькофильные тенденции, а сера — сидерофильные, что сурьма и теллур явно сидерофильны, а олово и индий — халькофильны.

Таким образом, можно говорить о формальном применении кривой атомных объемов при объяснении расслоения химических элементов по зонам земного шара, сочетания элементов и их свойств. В то же время атомные объемы могут использоваться для математического расчета объемов (радиусов) атомов в простых веществах с шаровой упаковкой, если известна плотность упаковки. В различных простых веществах с одинаковой упаковкой атомов атомные объемы будут прямо пропорциональны объемам атомов. А размеры атомов имеют решающее значение при изоморфизме в металлических постройках элементов со сходными электронными конфигурациями. Так, например, совершенный изоморфизм золота и серебра возможен благодаря одинаковым размерам атомов этих элементов, обладающих сходными конфигурациями внешних электронных оболочек и кристаллизующихся в одинаковой форме (гранцентрированный куб).

Плотность (и масса) атомов, несомненно, играет свою роль в процессах перемещения вещества, однако исключительного влияния на парагенезис элементов в породах земной коры и в месторождениях она не оказывает. Совместное нахождение элементов группы платины, золота и серебра, алюминия и галлия, циркония и гафния, молибдена и рения, а также свинца, цинка, меди и др. — хорошо известный факт. В то же время плотности атомов этих групп элементов резко различны (табл. 7).

Переходя к характеристике ковалентных и ионных радиусов, необходимо сделать несколько оговорок. Не следует забывать, что приведенные размеры (и плотности) атомов характеризуют их (атомы) не в изолированном, свободном (вне кристалла) состоянии, а в определенных простых твердых веществах, где атомы взаимодействуют друг с другом при металлической или существенно металлической связи (исключая благородные газы, связь у которых вандерваальсовая). В данном случае радиус атома — это расстояние между центрами двух катионов, находящихся в узлах кристаллической решетки, среди «электронного газа», а сам атом представляется в виде условной шаровой.

Металлические радиусы и плотности, рассчитанные по этим радиусам

ПЕРИОДЫ	II O D F P U II II II																	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII-ГРМДЫ			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H															1 H	2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
	1,55	1,13											(0,91)	(0,87)	(0,71)			1,60
	15,6	6,04											(3,16)	(2,76)	(1,50)			17,2
	0,738	2,48											(5,88)	(7,22)	(15,5)			1,95
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
	1,89	1,60											1,43	(1,34)	(1,3)			1,92
	28,3	17,2											12,2	(10,1)	(9,20)			29,6
	1,35	2,35											3,66	(4,63)	(5,59)			2,24
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	2,36	1,97	1,64	1,46	1,34	1,27	(1,29)	1,26	1,25	1,24	1,28	1,39	(1,39)	(1,39)	(1,48)	(1,6)		1,98
	55,1	32,0	18,5	13,0	10,1	8,58	(8,99)	8,38	8,18	7,99	8,76	11,3	(11,3)	(11,3)	(13,6)	(17,2)		32,5
	1,18	2,08	4,04	6,10	8,39	10,1	(10,14)	11,1	12,0	12,2	12,0	9,64	(10,3)	(10,7)	(9,16)	(7,64)		4,28
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	2,52	2,15	1,80	1,60	1,46	1,39	[1,36]	1,34	1,34	1,37	1,44	1,56	(1,66)	(1,58)	(1,6)	(1,7)		2,19
	67,0	41,6	24,4	17,2	13,0	11,3	[10,5]	10,1	10,1	10,8	11,5	15,9	(19,2)	(16,5)	(17,5)	(20,6)		44,0
	2,12	3,49	6,04	8,82	11,8	14,2	[15,6]	16,6	16,9	16,4	14,3	11,7	(9,95)	(11,9)	(11,6)	(10,3)		4,95
6	55 Cs	56 Ba	57 La ^x	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
	2,72	(2,21)	1,87	1,58	1,46	1,40	1,37	1,35	1,36	1,38	1,44	(1,60)	1,71	1,75	(1,82)			
	84,3	(45,2)	27,4	16,5	13,0	11,5	10,8	10,3	10,5	11,0	12,5	(17,2)	20,9	22,4	(25,3)			
	2,62	(5,04)	8,42	17,9	23,0	26,6	28,7	30,6	30,3	29,4	26,1	(19,4)	16,2	15,3	(13,7)			
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac ^{xx}															
	(2,80)	(2,35)	(61,88)															
	(92,0)	(54,4)																
	(4,03)	(6,90)																

X ЛАНТАНИДЫ

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
1,82	1,82	1,82		(1,81)	2,02	1,80	1,78	1,77	1,76	1,75	1,75	1,99	1,74
25,3	25,3	25,3		(24,8)	34,5	24,4	23,6	23,2	22,8	22,4	22,5	30,1	22,1
9,21	9,26	9,48		(10,0)	7,31	10,7	11,2	11,6	12,0	12,4	12,5	9,54	13,2 ²

XX АКТИНИДЫ

90 Th	91 Pa	92 U	
1,80	(1,62)	1,53	← РАДИУС АТОМА, Å
24,4	(17,8)	15,0	← ОБЪЕМ АТОМА, Å ³
15,8	(21,5)	26,3	← ПЛОТНОСТЬ АТОМА, Г/СМ ³

Примечание. Данные ограниченной ценности или, возможно, неточные взяты в круглые скобки. В прямых скобках указаны величины, рассчитанные по массовым числам наиболее устойчивых изотопов.

сферы, соприкасающейся (но не перекрывающейся) со сферами других аналогичных атомов. Радиусы таких сфер несколько больше радиусов внешних электронных орбит (орбитальных радиусов). Поэтому и радиусы (размеры) атомов, и плотности, рассчитанные по этим радиусам, нужно рассматривать как довольно условные величины. Также относительными являются ионные и ковалентные радиусы, так как и они определяются в кристаллических веществах, где атомы взаимодействуют друг с другом, вследствие чего размеры их не соответствуют изолированным ионам (ионные радиусы) или молекулам простых веществ (ковалентные радиусы), а в различных соединениях и атомные, и ионные, и ковалентные радиусы данного элемента не остаются постоянными.

Размеры атомов и ионов зависят также от температуры и давления. Приводимые величины обычно отвечают стандартным условиям. (В таблице 5 радиусы атомов некоторых элементов рассчитаны для более низких температур). Между тем при повышении температуры размеры атомов и ионов увеличиваются, а при повышении давления уменьшаются, при этом относительное изменение размеров происходит неодинаково для всех видов атомов. Обычно относительно больше изменяются величины радиусов легких атомов и ионов.

Как известно, преобладающий тип химической связи в соединениях может быть предсказан по величине электроотрицательности атомов. При большом различии в электроотрицательности связь между атомами будет преимущественно ионная; если же эта разница нулевая или незначительная, возникает ковалентная или существенно ковалентная связь; между этими крайними состояниями будут формироваться связи промежуточного типа (полярные). Такое широко известное определение не учитывает металлической связи, характерной для самородных металлов и интерметаллических соединений. В них также разность электроотрицательностей атомов равна нулю (металлы) или обычно составляет небольшую величину (интерметаллические соединения). В простых веществах ковалентная связь типична для неметаллических и полуметаллических элементов, расположенных в правой части развернутой периодической таблицы (углерод, кремний, германий, сера, селен, теллур и т. д.). Эти элементы обладают высокой электроотрицательностью и большими потенциалами ионизации.

Если для самородных металлов и интерметаллических соединений атомный радиус является одним из главных параметров, то для сульфидов (халькогенидов) важное значение имеют и ковалентные радиусы⁸, поскольку в таких соединениях связи существенно ковалентные (или донорно-акцепторные), с образованием общих электронных пар соединяющихся элементов. Некоторые из этих радиусов (и рассчитанные по ним плотности) для правой части периодической системы элементов приведены в таблице 8. При составлении ее использованы величины ковалентных радиусов, приведенные Г. Б. Бокием (1960, по Полингу и Хаггинсу) и У. С. Файфом (1967). Все они отвечают тетраэдрической координации и только радиусы железа, кобальта и никеля — октаэдрической.

Следует отметить, что определение ковалентных радиусов (половина расстояния между центрами атомов) элементов, образующих простые вещества с типично ковалентной связью⁹, не вызывает затрудне-

⁸ Строго говоря, при ковалентной связи термин «радиус» в геометрическом смысле не оправдан, так как в этом случае атом теряет форму шара. Ковалентный радиус — это расстояние от центра атома до центра общей электронной пары.

⁹ Типично ковалентной называем такую связь, при которой общие электронные пары в равной степени принадлежат каждому атому (неполярная связь), как это характерно для молекул газов (фтор, хлор, водород и др.) или алмаза, кремния и др.

ний. Но для элементов, в простых веществах являющихся металлами (т. е. с металлической связью), необходим подбор таких соединений, в которых разность электроотрицательностей слагающих их частиц была бы минимальной, а само соединение — плохим проводником электричества. В большинстве случаев приведенные в таблице ковалентные радиусы довольно близки или совпадают с теми, которые приводятся во многих других литературных источниках. Однако и здесь существуют значительные расхождения. Так, по некоторым данным, ковалентные радиусы кобальта, никеля, меди, серебра и золота значительно отличаются от приведенных в таблице 8 и составляют (Å): кобальт — 1,16, никель — 1,15, медь — 1,17, серебро — 1,34, золото — 1,34 (Сиенко и др., 1968).

Таблица 8

Ковалентные радиусы и плотности, рассчитанные по этим радиусам

26 Fe(II)	← Валентность 0	← Радиус (r), Å	← Объем (4,189r ³)	← Плотность, г/см ³	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
					0,88	0,77	0,70	0,66	0,64
					2,85	1,91	1,44	1,20	1,10
					6,29	10,4	16,2	22,1	28,7
1,23					13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
7,80					1,26	1,17	1,10	1,04	0,99
11,9					8,38	6,71	5,58	4,71	4,06
					5,34	6,95	9,22	11,3	14,5
26 Fe (II)	27 Co(II)(III)	28 Ni(II)	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
1,23	1,32 1,22	1,39	1,35	1,31	1,26	1,22	1,18	1,14	1,11
7,80	9,63 7,61	11,3	10,3	9,42	8,33	7,61	6,88	6,21	5,73
11,9	10,2 12,9	8,66	10,2	11,5	13,8	15,8	18,1	21,1	23,2
			47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
			1,53	1,48	1,44	1,40	1,36	1,32	1,28
			15,0	13,6	12,5	11,5	10,5	9,63	8,73
			11,9	13,7	15,2	17,1	19,2	22,0	24,0
			79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi		
			1,50	1,48	1,47	1,46	1,46		
			14,1	13,6	13,3	13,0	13,0		
			23,1	24,5	25,5	26,4	26,6		

При пользовании ковалентными радиусами необходимо учитывать, что в минералах, состоящих из различных атомов, не имеется типично ковалентных (неполярных) связей. Поэтому реальные радиусы атомов в минералах могут отличаться от приведенных в таблице. В принципе, в различных минералах они будут в какой-то мере отличаться. Сказанное относится к любой системе эффективных радиусов, в особенности к ионным радиусам.

В некоторых сульфидах измеренные межатомные расстояния хорошо соответствуют в сумме ковалентных радиусов элементов (табл. 9). Как видно из таблицы 9, в указанных сульфидах сумма ковалентных радиусов равна межатомным расстояниям, что в известной мере свидетельствует о ковалентном типе связи. Однако если учесть, что радиусы атомов металлов приняты для координационного числа 12, и если уменьшить их на 12% (привести к тетраэдрической координации), то исправленная сумма атомных радиусов будет близка к межатомным расстояниям. Система металлических радиусов может быть использована для природных сульфидных соединений так же, как система ковалентных радиусов, чего нельзя сказать об ионных радиусах.

РАДИУСЫ, ОБЪЕМЫ И ПЛОТНОСТИ ИОНОВ

P	П О Д Г Р У П П Ы																		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII - Т Р И А Д Ы				I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1H																1H	2He	
2	3Li +1 0,68 1,92 5,75	4Be +2 0,35 0,190 83,2												5B +3 0,23 0,051 357	6C +4 0,16 0,017 1159	7N +3 0,16 0,017 1352 +5 0,13 0,009 2527	8O -2 1,32 9,63 2,76 +6 0,10 0,004 6324	9F -1 1,33 9,86 3,20	10Ne
3	11Na +1 0,97 3,82 998	12Mg +2 0,66 1,20 33,5												13Al +3 0,51 0,557 80,4	14Si -4 1,98 32,5 1,43 +4 0,42 0,310 150	15P +3 0,44 0,337 14 +5 0,35 0,180 286	16S -2 1,74 22,1 2,41 +4 0,37 0,212 251 +6 0,30 0,113 471	17Cl -1 1,81 24,8 2,57 +5 0,34 0,165 358 +7 0,27 0,082 713	18Ar
4	19K +1 1,33 9,86 6,58	20Ca +2 0,99 4,06 16,4	21Sc +3 0,81 2,22 33,5	22Ti +3 0,76 1,84 43,2 +4 0,68 1,32 60,4	23V +2 0,68 2,85 29,6 +3 0,74 1,70 49,8 +4 0,65 1,05 80,8 +5 0,59 0,659 98,5	24Cr +3 0,63 1,05 62,4 +6 0,52 0,589 147	25Mn +2 0,80 2,14 42,5 +3 0,55 1,20 75,7 +4 0,60 0,905 101 +7 0,46 0,408 224	26Fe +2 0,74 1,70 54,6 +3 0,64 1,10 84,4	27Co +2 0,72 1,56 62,6 +3 0,63 1,05 93,4	28Ni +2 0,69 1,38 70,8	29Cu -1 0,96 3,71 28,5 +2 0,72 1,56 67,5	30Zn +2 0,74 1,70 64,0	31Ga +3 0,62 0,998 116	32Ge +2 0,73 1,63 73,9 +4 0,53 0,624 193	33As +3 0,58 0,817 152 +5 0,46 0,408 305	34Se -2 1,91 29,2 4,49 +4 0,50 0,524 250 +6 0,42 0,310 422	35Br -1 1,96 31,5 4,20 +5 0,47 0,435 305 +7 0,39 0,248 534	36Kr	
5	37Rb +1 1,47 13,3 10,7	38Sr +2 1,12 5,89 24,7	39Y +3 0,92 3,26 45,2	40Zr +4 0,79 2,07 73,3 +5 0,74 1,70 90,9 +6 0,69 1,38 112	41Nb +4 0,70 1,44 111 +6 0,52 0,998 160	42Mo +4 0,70 1,44 111 +6 0,52 0,998 160	43Tc +7 0,56 0,736 [223]	44Ru +4 0,67 1,26 133	45Rh +3 0,68 1,32 130	46Pd +2 0,80 2,14 82,4 +4 0,65 1,15 154	47Ag -1 1,26 8,36 21,4 +2 0,89 2,95 60,6	48Cd +2 0,97 3,82 48,8	49In +3 0,81 2,22 85,7	50Sn -4 2,15 41,6 4,73 +2 0,93 3,37 58,5 +4 0,71 1,50 131	51Sb +3 0,76 1,84 110 +5 0,62 0,998 202	52Te -2 2,11 39,4 5,38 +4 0,70 1,44 147 +6 0,56 0,736 288	53I -1 2,20 44,6 4,72 +5 0,62 0,998 211 +7 0,50 0,524 402	54Xe	
6	55Cs +1 1,67 19,5 11,3	56Ba +2 1,34 10,1 22,6	57La ^a +3 1,14 6,21 37,2	72Hf +4 0,78 1,99 149	73Ta +5 0,68 1,32 228	74W +4 0,70 1,44 212 +6 0,62 0,998 308	75Re +4 0,72 1,56 193 +7 0,56 0,736 420	76Os +4 0,69 1,38 229	77Ir +4 0,68 1,32 242	78Pt +2 0,80 2,14 151 +4 0,65 1,15 282	79Au -1 1,57 10,8 30,4 +2 0,85 2,57 127	80Hg +2 1,10 5,58 59,7	81Tl -1 1,47 13,3 25,5 +3 0,95 3,59 94,5	82Pb +2 1,20 7,24 47,5 +4 0,84 2,48 139	83Bi +3 0,96 3,71 93,6 +5 0,74 1,70 204	84Po +6 0,67 1,26 [277]	85At +7 0,62 0,998 [348]	86Rn	
7	87Fr +1 1,80 24,4 [15,2]	88Ra +2 1,43 12,2 [30,6]	89Ac ^{aa} +3 1,18 6,68 [54,8]	104Ku															

Л А Н Т А Н И Д Ы

58Ce +3 1,07 5,13 45,3 +4 0,94 3,48 66,9	59Pr +3 1,06 4,99 46,9 +4 0,92 3,26 71,7	60Nd +3 1,04 4,71 50,8	61Pm	62Sm +3 1,00 4,19 59,6	63Eu +3 0,98 3,94 64,0	64Gd +3 0,97 3,82 68,3 +4 0,81 2,22 119	65Tb +3 0,93 3,57 78,5	66Dy +3 0,92 3,26 82,7	67Ho +3 0,91 3,16 86,7	68Er +3 0,89 2,95 94,0	69Tm +3 0,87 2,76 102	70Yb +3 0,86 2,66 108	71Lu +3 0,85 2,57 113
--	--	---------------------------	------	---------------------------	---------------------------	---	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

А К Т И Н И Д Ы

90Th +4 1,02 4,44 86,7	91Pa +3 1,13 6,04 [63,4] +4 0,98 3,94 [97,9] +5 0,89 2,95 [130]	92U +4 0,97 3,82 105 +6 0,80 2,14 184	93Np +3 1,10 5,58 [70,6] +4 0,95 3,59 [110] +7 0,71 1,50 [252]	94Pu +3 1,08 5,28 [76,8] +4 0,93 3,37 [119]	95Am +3 1,07 5,13 [78,6] +4 0,92 3,26 [124]	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr
---------------------------	--	---	---	---	---	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

ПЛОТНОСТИ, g/cm^3 В КВАДРАТНЫХ
СКОБКАХ - ПЛОТНОСТИ ПО НАИ-
СОВЫМ ЧИСЛАМ НАИБОЛЕЕ
УСТОЙЧИВЫХ ИЗОТОПОВ

78Pt
+2 0,80 2,14 151
+4 0,65 1,15 282

РАДИУСЫ, Å ОБЪЕМЫ, Å³

Величины ковалентных радиусов элементов в периодах периодической таблицы уменьшаются слева направо (от первой к седьмой подгруппе), в подгруппах — увеличиваются сверху вниз (табл. 8). Такой характер изменения отличается от порядка изменения атомных (металлических) радиусов тем, что в больших периодах правой части таблицы атомные радиусы увеличиваются (а не уменьшаются) от первой к седьмой подгруппе. В остальном качественный характер изменения размеров атомных и ковалентных радиусов аналогичен. Характерно, что

Таблица 9

Сульфид	Расстояние А—Х.А	Сумма радиусов, А		
		ковалентных	атомных*	ионных
ZnS	2,35	2,35	2,44	2,48
CdS	2,52	2,52	2,61	2,71
HgS	2,52	2,52	2,65	2,84

* Атомный радиус серы принят равным 1,05 Å.

величины ковалентных радиусов легких элементов (верхняя часть таблицы) близки к атомным (металлическим); для остальных элементов (см. табл. 7 и 8) они меньше атомных и только у кобальта, никеля, меди, серебра и золота — больше. Как отмечалось, для этих элементов в некоторых источниках приводятся более низкие значения ковалентных радиусов — соответственно 1,16; 1,15; 1,17; 1,34 и 1,34. Возможно, что эти величины более рациональны.

Плотности, рассчитанные по ковалентным радиусам, в периодах возрастают слева направо (обратно изменению размеров радиусов), а в подгруппах — в общем увеличиваются сверху вниз (как и размеры радиусов). Исключение (в подгруппах) представляют элементы малых (второго и третьего) периодов: здесь плотность верхнего элемента больше, чем плотность элемента, расположенного под ним. Основное отличие характера изменения плотностей, рассчитанных по ковалентным и металлическим радиусам, заключается в том, что в больших периодах правой части периодической таблицы плотности по атомным радиусам уменьшаются (а не увеличиваются) слева направо (от первой к седьмой подгруппе).

У халькофильных элементов наиболее близки ковалентные радиусы галлия и германия (1,26 и 1,22), мышьяка и селена (1,18 и 1,14), серебра и золота (1,53 и 1,50), свинца, висмута, таллия, ртути (1,46; 1,46; 1,47; 1,48), индия и олова (1,44 и 1,40). Близки ковалентные радиусы серы и селена (1,04 и 1,14), но они отличаются от радиуса теллура (1,32). Последнее согласуется с изоморфизмом серы и селена в минералах и с несовершенством его (изоморфизма) между селеном и теллуrom.

Большие затруднения возникают при выборе наиболее рациональных величин эффективных ионных радиусов. Как известно, радиусы ионов являются наименее точно определяемыми параметрами. Свойства и размеры иона данного элемента изменяются в зависимости от валентности (заряда), а при одной и той же валентности — от свойств (в основном электроотрицательности) элемента, с которым соединяется данный ион. Радиусы катионов, например, в окислах и фторидах должны различаться: в первых они больше, чем во вторых, что объясняется более высокой электроотрицательностью фтора (Поваренных, 1955, 1962 и др.).

В таблице 10 приведены радиусы ионов, заимствованные в основном из книги А. А. Саукова (1966). Величины радиусов катионов им приняты по Аренсу (1952), а анионов — по Гольдшмидту (1926). Значения радиусов ионов (и рассчитанные нами объемы и плотности) отно-

сятся к координационному числу 6 (к структурам типа хлористого натрия). При координационных числах 12, 8 и 4 они будут составлять соответственно 112, 103 и 94% от величин для координации 6.

Н. В. Белов лучшей системой ионных радиусов считает систему Аренса. В этой системе радиусы некоторых анионов несколько отличаются от приведенных в таблице 10 (по В. М. Гольдшмидту). Отличаются, в сущности, только радиусы двухвалентных анионов шестой подгруппы (табл. 11).

В нашей стране широко пользуются величинами ионных радиусов по Г. Б. Бокию (1960). В этой системе (которую иногда называют системой ионных радиусов Н. В. Белова и Г. Б. Бокия) значения некоторых радиусов существенно отличаются от приведенных в таблице 10. Для

Таблица 11

Ион	Радиус $\overset{\circ}{\text{A}}$		
	по Гольдшмидту	по Аренсу	по Бокию
O ⁻²	1,32	1,40	1,36
S ⁻²	1,74	1,84	1,82
Se ⁻²	1,91	1,98	1,93
Te ⁻²	2,11	2,21	2,11

сравнения в таблице 12 приведены ионы, для которых величины радиусов отличаются больше, чем на 0,03 Å. Элементы в таблице расположены по подгруппам периодической системы. Как видно из таблицы, для многих ионов величины радиусов, рекомендуемые различными исследователями, существенно различаются. В то же время в периодах и подгруппах системы элементов Д. И. Менделеева харак-

тер изменения размеров радиусов остается близким. Поэтому необходимо придерживаться какой-то одной согласованной таблицы. Мы рекомендуем пользоваться в основном данными таблицы 10.

По периодам таблицы, в левой и правой частях ее, радиусы катионов уменьшаются с увеличением заряда (валентности) слева направо, вследствие потери большего количества электронов и возрастания притяжения ядром электронных оболочек. Причем в малых периодах идет непрерывное уменьшение радиусов от начала левой до конца правой части таблицы. В больших же периодах радиусы уменьшаются до середины таблицы (триада переходных элементов), после чего возрастают в первой подгруппе и снова уменьшаются слева направо.

В вертикальном направлении (по подгруппам) размеры ионов возрастают сверху вниз, что связано с увеличением в этом направлении числа электронных оболочек. Следует, однако, отметить факт влияния так называемого лантанидного сжатия, о котором уже упоминалось при анализе изменения размеров атомов. Наличие лантанидов приводит к тому, что, начиная с четвертой подгруппы левой части таблицы, радиусы катионов пятого и шестого периодов или одинаковы, или разница между ними не превышает 0,01—0,02 Å (цирконий и гафний, ниобий и тантал, молибден и вольфрам, технеций и рений, рутений и осмий, родий и иридий, палладий и платина). Этим объясняются также близкие величины радиусов катионов золота и серебра (кадмия и ртути, индия и таллия). Однако влияние лантанидов на размеры катионов в правой части таблицы слабее.

Плотности катионов (рассчитанные по эффективным радиусам) в периодах изменяются обратно изменению радиусов, т. е. в малых периодах и в левой и в правой частях больших периодов плотности увеличиваются слева направо. Менее однообразно происходит изменение плотностей ионов по вертикали (в подгруппах). В этом направлении плотности катионов и анионов уменьшаются (исключая первую подгруппу) от второго к третьему периоду; причем исключительно резко изменяются плотности катионов, особенно в правой части таблицы

Различные величины радиусов ионов

Элемент	Валентность	Радиус, А		Элемент	Валентность	Радиус, А	
		I	II			I	II
Магний	+2	0,66	0,74	Марганец	+2	0,80	0,91
Кальций	+2	0,99	1,04	Марганец	+3	0,66	0,70
Стронций	+2	1,12	1,20	Марганец	+4	0,60	0,52
Барий	+2	1,34	1,38	Железо	+2	0,74	0,80
Иттрий	+3	0,92	0,97	Рутений	+4	0,67	0,62
Лантан	+3	1,14	1,04	Кобальт	+2	0,72	0,78
Церий	+3	1,07	1,02	Родий	+3	0,68	0,75
Церий	+4	0,94	0,88	Никель	+2	0,69	0,74
Празеодим	+3	1,06	1,00	Медь	+2	0,72	0,80
Неодим	+3	1,04	0,99	Серебро	+1	1,26	1,13
Тербий	+3	0,93	0,89	Цинк	+2	0,74	0,83
Диспрозий	+3	0,92	0,88	Алюминий	+3	0,51	0,57
Гольмий	+3	0,91	0,86	Индий	+3	0,81	0,92
Эрбий	+3	0,89	0,85	Таллий	+1	1,47	1,36
Иттербий	+3	0,86	0,81	Таллий	+3	0,95	1,05
Лютеций	+3	0,85	0,80	Углерод	+4	0,16	0,2
Активный	+3	1,18	1,11	Германий	+2	0,73	0,65
Торий	+4	1,02	0,95	Германий	+4	0,53	0,44
Протактиний	+3	1,13	1,06	Олово	+2	0,93	1,02
Протактиний	+4	0,98	0,91	Олово	+4	0,71	0,67
Уран	+4	0,97	0,89	Свинец	+2	1,20	1,26
Нептуний	+3	1,10	1,02	Свинец	+4	0,84	0,76
Нептуний	+4	0,95	0,88	Мышьяк	+3	0,58	0,69
Плутоний	+3	1,03	1,01	Сурьма	+3	0,76	0,90
Плутоний	+4	0,93	0,86	Висмут	+3	0,96	1,20
Америций	+3	1,07	1,00	Кислород	-2	1,32	1,36
Америций	+4	0,92	0,85	Сера	-2	1,74	1,82
Титан	+3	0,76	0,69	Селен	+4	0,50	0,69
Титан	+4	0,63	0,64	Селен	+6	0,42	0,35
Гафний	+4	0,78	0,82	Теллур	+4	0,70	0,89
Ванадий	+2	0,88	0,72				
Ванадий	+3	0,74	0,67				
Ванадий	+5	0,59	0,4				
Ниобий	+4	0,74	0,67				
Хром	+6	0,52	0,35				

Примечание. I — радиусы ионов по Аренсу (катионы) и Гольдшмидту (анионы) — данные таблицы 10. II — радиусы ионов по Г. Б. Боклю (1960) для координационного числа 6.

(рис 5). В то же время плотность катиона лития (8,75) несколько меньше, чем плотность расположенного под ним натрия (9,98). Ниже третьего периода изменение плотностей в подгруппах происходит неодинаково. Однако проявляется общая тенденция к возрастанию плотностей катионов от четвертого к шестому (и седьмому) периоду в левой части таблицы. Наблюдается уменьшение их от четвертого к пятому периоду и увеличение от пятого к шестому в первой, второй, третьей, четвертой (пятой) подгруппах халькофильных элементов, а также понижение плотностей катионов и возрастание плотностей анионов от третьего к шестому периоду в шестой и седьмой подгруппах правой части табли-

цы. При этом отчетливо сказывается влияние лантанидов. Если в первой, второй и третьей подгруппах левой части таблицы плотности катионов от пятого к шестому периоду или незначительно возрастают (первая подгруппа), или даже уменьшаются, то начиная с четвертой подгруппы они в этом направлении резко возрастают. Для подгрупп правой части таблицы характерна тенденция к понижению (а не повы-

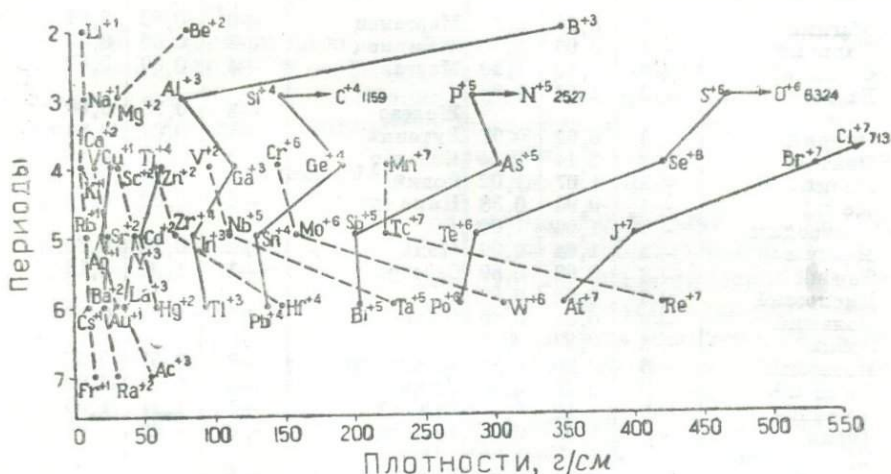


Рис. 5. Изменение плотностей катионов в подгруппах периодической системы элементов (по данным табл. 10). Величины плотностей катионов углерода, азота, кислорода и хлора выходят за рамки рисунка, для них указаны направление изменения и числами — величины плотностей.

шению) плотностей катионов от четвертого к шестому периоду. Однако она нарушается лантанидами — плотности катионов от пятого к шестому периоду возрастают в первой, второй, третьей и четвертой подгруппах, почти одинаковы в пятой подгруппе (сурьма — висмут) и только начиная с шестой плотности уменьшаются.

У халькофильных и других элементов правой части таблицы в горизонтальном направлении, т. е. по периодам, радиусы ионов изменяются менее резко, чем у элементов левой части таблицы. Так, радиусы катионов от первой к седьмой подгруппе увеличиваются следующим образом (табл. 13 — рассматриваются характеристические валентности, т. е. соответствующие номеру подгруппы).

Таблица 13

Катионы	Радиусы, Å	Разность	Катионы	Радиусы, Å	Разность
Калий—марганец	1,33—0,46	0,87	Медь—бром	0,96—0,39	0,57
Рубидий—технеций	1,47—0,56	0,91	Серебро—йод	1,26—0,50	0,76
Цезий—рений	1,67—0,56	1,11	Золото—астат	1,37—0,62	0,75

Эти же данные показывают, что в вертикальном направлении (по подгруппам) радиусы катионов в общем изменяются более резко в правой части таблицы, чем в левой.

В таблице 14 приведены величины разности между радиусами атомов и катионов (для характеристичной валентности). Эти величины позволяют сделать некоторые выводы об особенностях уменьшения радиусов элементов при переходе от простых веществ (атомные радиусы) к соединениям с ионной связью (радиусы катионов).

Таблица 14

Разность между величинами радиусов атомов и катионов
(для валентности, соответствующей номеру подгруппы)

Элемент	Радиус, \AA		Раз- ность	Элемент	Радиус, \AA		Раз- ность
	атома	катио- на			атома	катио- на	
Литий	1,55	0,68	0,87				
Натрий	1,89	0,97	0,92				
Калий	2,36	1,33	1,03	Медь	1,28	0,96	0,32
Рубидий	2,52	1,47	1,05	Серебро	1,44	1,26	0,18
Цезий	2,72	1,67	1,05	Золото	1,44	1,37	0,07
Бериллий	1,13	0,35	0,78				
Магний	1,60	0,66	0,94				
Кальций	1,97	0,99	0,98	Цинк	1,39	0,74	0,65
Стронций	2,15	1,12	1,03	Кадмий	1,56	0,97	0,59
Барий	2,21	1,34	0,87	Ртуть	1,60	1,10	0,50
Скандий	1,64	0,81	0,83	Галлий	1,39	0,62	0,77
Иттрий	1,80	0,92	0,88	Индий	1,66	0,81	0,85
Лантан	1,87	1,14	0,73	Таллий	1,71	0,95	0,76
Титан	1,46	0,68	0,78	Германий	1,39	0,53	0,86
Цирконий	1,60	0,79	0,81	Слово	1,58	0,71	0,87
Гафний	1,58	0,78	0,80	Свинец	1,75	0,84	0,91
Ванадий	1,34	0,59	0,75	Мышьяк	1,48	0,46	1,02
Нисбий	1,46	0,69	0,77	Сурьма	1,61	0,62	0,99
Тантал	1,46	0,68	0,78	Висмут	1,82	0,74	1,08
Хром	1,27	0,52	0,75	Селен	1,6	0,42	1,18
Молибден	1,39	0,62	0,77	Теллур	1,7	0,56	1,14
Вольфрам	1,40	0,62	0,78				

1. От первой к шестой подгруппе величины указанной разности повышаются у халькофильных элементов и понижаются у элементов левой части таблицы, т. е. разность изменяется симбатно с изменением атомных радиусов.

2. Наибольшую и наименьшую разность между атомными и ионными радиусами имеют элементы правой части таблицы (халькофильные), наименьшую — халькофильные элементы первой подгруппы (золото, серебро, медь), систематически увеличивающуюся — к более высоким подгруппам.

3. Обращает на себя внимание тот факт, что разность между указанными радиусами большая у щелочных металлов (калий, рубидий, цезий) и незначительная у халькофилов первой подгруппы (медь, серебро, золото). С известной долей формальности это отражает значительную удаленность от ядра и слабое к нему притяжение валентного электрона щелочного металла и значительно более прочную связь валентных электронов у меди, серебра и золота.

В. М. Гольдшмидт (1933), используя содержания (кларки) элементов в твердой земной коре и исходя из размеров аниона кислорода и

катионов кремния, алюминия, железа, магния, кальция, натрия, калия и титана, т. е. учитывая элементы, составляющие практически всю массу литосферы, подсчитал, что в верхней части литосферы 91,77% пространства, занятого фактически атомами в породах, приходится на долю кислорода. Он отмечал, что кислород — единственный и важнейший анион в литосфере; другие важные в количественном отношении элементы выступают как положительно заряженные ионы, например, как положительно заряженный атом в комплексных образованиях. Одновременно с этим он указывал, что есть повод предполагать, что часть катионов раздвигает ионы кислорода и поэтому плотнейшая упаковка анионов кислорода (с заполнением ими 74% пространства) не выдерживается.

Приняв радиус аниона кислорода равным 1,32 (объем $9,63 \text{ \AA}^3$), получим, что в случае плотнейшей упаковки на один анион кислорода будет приходиться $9,63 : 0,74 = 13,01 \text{ \AA}^3$ пространства (вместе с пустотами). Если же правильны радиусы 1,36 или 1,40, то эти цифры будут составлять соответственно 14,24 или $15,53 \text{ \AA}^3$.

Сравним полученные значения со значениями объемов, которые приходится на один ион кислорода в главнейших силикатах. Расчет произведем по формуле $\frac{1,66 M}{dn}$, где M — молекулярный вес, d — удельный вес (плотность) минерала, n — число атомов кислорода в формуле, по которой подсчитан молекулярный вес, 1,66 — коэффициент перехода от объема грамм-молекулы в кубических сантиметрах к объему молекулы в \AA^3 ($10^{24} : 6,02 \cdot 10^{23}$). В этом случае, приняв удельные веса (плотности) минералов по А. Г. Ветехтину (1950), получим следующие объемы (\AA^3), приходящиеся на один ион кислорода (Литвинович, 1959): анортит — 20,9; альбит — 20,7; ортоклаз — 22,5; нефелин — 22,7; лейцит — 24,4; форстерит — 18,1; кварц — 18,8; корунд — 14,0; пироп — 15,9; гроссуляр — 17,6; уваровит — 19,7 и т. д. Следовательно, в главнейших минералах земной коры на один ион кислорода обычно приходится гораздо больше пространства, чем должно приходиться в случае плотнейшей упаковки кислорода с заполнением катионами тетраэдрических и октаэдрических пустот, без раздвигания ионов кислорода. Отсюда следует, что плотнейшая упаковка ионов кислорода для литосферы не характерна. Поправка на пористость пород особых изменений не внесет.

К аналогичному выводу приходим, сравнивая величины плотностей. Плотность иона кислорода, рассчитанная по величине его радиуса 1,32 \AA , равна $2,76 \text{ г/см}^3$ (для радиусов 1,36 и 1,40 соответственно 2,52 и 2,31). При плотнейшей упаковке шарообразных ионов кислорода (с заполнением пространства 0,74) плотность будет составлять 74% от плотности кислородного иона, т. е. 2,04 (1,86; 1,71). Катионы, естественно, будут увеличивать плотность вещества. В случае плотнейшей упаковки ионов кислорода плотность минерала равнялась бы плотности за счет кислорода, умноженной на частное от деления молекулярного веса минерала на сумму атомных весов кислорода (по формуле). Так, плотность кварца составляла бы $2,04 \times \frac{60,09}{32,00} = 3,83$ (или 3,49 и 3,21 для радиусов 1,36 и 1,40 \AA соответственно), плотность альбита — $2,04 \times \frac{262,22}{128,00} = 4,18$ (или 3,81 и 3,50 для радиусов 1,36 и 1,40 \AA), тогда как в действительности плотность кварца равна 2,65, а альбита — 2,62.

Аналогичная картина получается при расчетах плотностей для других полевых шпатов, нефелина, лейцита, амфиболов, пироксенов.

Как указывалось, в различных минералах объемы, приходящиеся на один кислород, существенно различаются. Поэтому можно полагать, что плотность упаковки кислорода в минералах также различна даже с учетом влияния изменения размеров иона кислорода в неодиановых по составу и строению минералах. Во всяком случае, нет никаких оснований считать, что во всех горных породах количество ионов кислорода в данной единице объема одинаково. Это одна из причин того, что так называемый кислородный метод, предложенный в 1948 г. Т. Бартом и широко применяемый и в настоящее время для количественной характеристики привноса — выноса компонентов при метасоматическом изменении пород, не совсем точен (Литвинович, 1958, 1959).

В минералах земной коры наибольшей плотностью упаковки кислородных ионов, как известно (Соболев, 1949), обладает корунд. В этом минерале на один кислород приходится $14,0 \text{ \AA}^3$ пространства (вместе с пустотами), тогда как при плотнейшей упаковке ионов кислорода эта величина должна составлять 13,01 (или 14,24—15,53, если принять радиус иона равным 1,36—1,40 \AA). Исходя из этих величин, казалось бы, можно сделать вывод о том, что наиболее вероятная величина радиуса иона кислорода — 1,36 \AA (а не 1,32), так как реальный и теоретически рассчитанный объемы, приходящиеся на один кислород при плотнейшей его упаковке, при этом практически совпадают. Однако такой вывод недостаточно обоснован.

Среди полиморфных модификаций SiO_2 известен стишовит, плотность которого очень высокая — от 4,35 до 4,28 г/см^3 . В этом минерале на один ион кислорода приходится 11,46—11,65 \AA^3 пространства, т. е. значительно меньше, чем по расчету, даже исходя из наименьшего значения радиуса иона кислорода (1,32—13,01). Этот минерал, как известно, образуется при очень высоких давлениях, составляющих 115—145 тыс. атм, что соответствует глубинам около 350—400 км, и высоким температурах ($\sim 1500^\circ\text{C}$). Очевидно, при таких высоких давлениях эффективные размеры ионов, особенно анионов, уменьшаются. Это хорошо подтверждает факт влияния не только внутренних, но и внешних условий на эффективные размеры ионов (и атомов). Поэтому никакую систему эффективных ионных и атомных радиусов нельзя считать универсальной. Размеры частиц в различных кристаллических веществах изменяются в зависимости от того, какие и в каких условиях формируются соединения.

Близость размеров ионов является одним из важнейших условий изоморфизма в кристаллических решетках с ионной связью. Однако изоморфизм возможен только в случае сходства формируемых химических связей и форм кристаллических решеток. Принадлежность ионов к разным типам затрудняет изоморфизм. Например, радиусы ионов натрия и одновалентной меди практически одинаковы, но эти элементы не изоморфны, так как их электронные конфигурации (строение внешних электронных оболочек ионов) и формируемые химические связи существенно различаются. Сами по себе эффективные радиусы ионов, без учета их свойств, способности к гидратации, строения внешних электронных оболочек, не являются главными определяющими поведения элементов в геохимических процессах.

Плотность ионов, как и атомов, несомненно, оказывает влияние на процессы перемещения вещества и парагенетические ассоциации элементов. Гравитационный эффект отрицать нельзя. Однако не следует забывать, что плотности, рассчитанные по эффективным радиусам, не соответствуют плотностям «свободных» ионов, которые могут возникать в расплавах и в газообразной фазе. Особенно резкое несоответствие возможно в случае гидратированных ионов, образующихся в водных средах.

Совместное нахождение в земной коре, например, циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и рения, элементов группы платины свидетельствует о том, что плотности, рассчитанные по эффективным радиусам ионов, решающего влияния на парагенезис элементов не оказывают (плотности у этих групп элементов резко различаются). Рассматривая особенности накопления редких элементов (кадмия, галлия, индия, таллия, селена, теллура, висмута и др.) в полиметаллических месторождениях Рудного Алтая (Литвинович, 1966а), мы пришли к выводу, что только по величинам плотностей невозможно выделить элементы, по-разному проявляющие себя в процессе гидротермального рудообразования, и что плотности атомов и ионов (рассчитанные по эффективным радиусам) не могут быть ведущими параметрами при объяснении парагенетических ассоциаций в рудах редких элементов и их кларков концентрации. Несомненно, большее значение имеют химические свойства элементов, их содержание в верхней части Земли и в конкретной геохимической системе, а также физико-химические условия миграции и накопления.

Приняв, что «близость ионных плотностей элементов является одним из важных параметров их парагенетических ассоциаций» (Щербаков, 1963), столкнемся с рядом противоречий, к числу которых относятся: 1) плотности ионов являются довольно условными величинами, они существенно различаются в зависимости от того, какая система радиусов принята при их расчете; 2) с понижением температуры образования в одних минералах возрастает содержание элементов-примесей, имеющих высокие плотности ионов (например, содержание тантала в тантало-ниобатах, рения — в молибденитах), в других же, наоборот, возрастает содержание примесей, имеющих относительно низкие плотности ионов (кадмий в сфалеритах) и убывает концентрация примесей с более высокими плотностями (индий в сфалеритах); 3) рассчитанные плотности ионов не соответствуют плотностям гидратированных ионов или соединений, в форме которых переносятся элементы к месту своего отложения; 4) при различных валентностях плотности ионов одного и того же элемента сильно различаются и нельзя считать, что окислительно-восстановительные условия при миграции и при отложении элемента были одинаковы (без учета Eh и способности к окислению использование плотностей ионов элементов с переменной валентностью является формальным).

В последние годы предложена новая система атомных и ионных радиусов — орбитальных. Эти радиусы (и рассчитанные нами объемы и плотности) приведены в таблице 15. При составлении ее мы воспользовались таблицей орбитальных радиусов атомов и ионов, составленной В. И. Лебедевым (1967) по данным И. Т. Уэбера и Д. Т. Кромера (Waber, Cromer, 1965), а также В. Ф. Братцева (1966).

Орбитальные атомные радиусы многих элементов соизмеримы с размерами эффективных металлических и ковалентных радиусов. По сравнению с эффективными радиусами они в большинстве случаев имеют меньшие размеры, причем для некоторых элементов различия

оказываются весьма существенными. Следует подчеркнуть, что орбитальный атомный радиус палладия, равный $0,567 \text{ \AA}$, почти в три раза ниже эффективного, равного $1,37 \text{ \AA}$, а также что орбитальные атомные радиусы благородных газов намного ниже эффективных. Существуют различия между орбитальными и эмпирическими радиусами и обратного порядка, т. е. когда первые больше вторых (рис. 6).

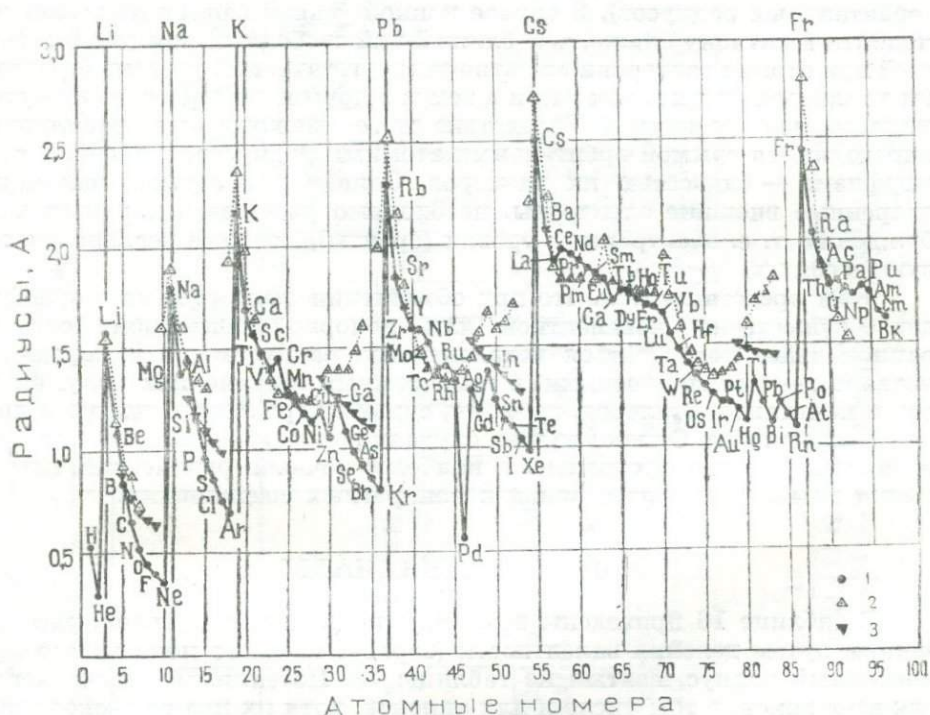


Рис. 6. Орбитальные, эффективные и ковалентные радиусы атомов (по данным табл. 7, 8 и 15): 1 — орбитальные радиусы атомов; 2 — эффективные радиусы атомов; 3 — ковалентные радиусы.

Орбитальные радиусы атомов и анионов по своей величине существенно не различаются, в то время как орбитальные радиусы анионов значительно меньше эффективных радиусов анионов. Орбитальные же радиусы катионов оказываются намного меньшими (особенно при характеристичной валентности), чем орбитальные атомные радиусы, и значительно меньшими, чем эффективные радиусы катионов.

Таким образом, размеры орбитальных и эффективных радиусов ионов существенно различаются. В. И. Лебедев это различие объясняет тем, что определение эффективных ионных радиусов базируется на представлении о резком увеличении по сравнению с атомами размеров анионов (как следствия присоединения к наиболее электроотрицательным атомам электронов) и таком же уменьшении размеров катионов (в результате потери электронов менее электроотрицательными атомами). Между тем, по его мнению, значительное увеличение размеров анионов может происходить лишь в случае образования в них новой электронной оболочки. Поскольку же поступающие к аниону электроны заполняют уже существующую в атоме оболочку, орбитальный радиус аниона по своим размерам практически не отличается от размеров

нейтрального атома. В то же время, когда отрыв электронов приводит к снятию внешней электронной оболочки, размер катиона оказывается значительно меньше, чем нейтрального атома. По мнению В. И. Лебедева (1967), основная ошибка состояла в предположении значительно нарастания анионов.

В. И. Лебедев считает, что анионы и катионы в соединении далеко не обязательно соприкасаются своими электронными оболочками в понимании их условных границ максимумов электронных плотностей (орбитальных радиусов). В случае ионной связи анион не может ни подойти к катиону ближе, чем ближайший свободный или освобожденный при отрыве электрона от катиона энергетический уровень (орбита), ни удалиться от него, так как и в том и в другом случае связь не будет максимально возможной. Вследствие этого межатомные расстояния определяются суммой орбитальных атомных радиусов, а явления изоморфизма — близостью их размеров. Однако для атомов, имеющих спаренные внешние электроны, необходимо учитывать характер возбуждения, т. е. электронные уровни (орбиты), которые реально участвуют в связях.

Нам представляется, что при объяснении изоморфизма в сульфидях с существенно ковалентной (или донорно-акцепторной) связью рациональнее пользоваться ковалентными радиусами, в самородных металлах — металлическими, в гомеоатомных соединениях полуметаллов и неметаллов (углерод, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур и др.) — ковалентными. Однако во всех случаях радиусы атомов и ионов¹⁰ — величины довольно условные, а наиболее точный физический смысл имеют межатомные расстояния в конкретных соединениях.

ИОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В таблице 16 приведены величины ионных потенциалов, рассчитанные путем деления валентности (заряда) каждого иона на его эффективный радиус, взятый из таблицы 10. Потенциалы вычислены для всех ионов, в том числе и для анионов, хотя их практическое применение ограничивается преимущественно катионами с 8-электронной внешней оболочкой (типа благородного газа).

Величина ионного потенциала в общем случае характеризует степень основности или кислотности иона и его способность к комплексообразованию. Чем меньше ионный потенциал, тем выше щелочные свойства иона. Сами по себе величины ионных потенциалов во многом согласуются с величинами ν экв по А. Е. Ферсману. Если последние рассчитывать путем деления валентности на двойную величину радиуса иона, то ионные потенциалы будут вдвое больше ν экв.

В периодической системе элементов ионные потенциалы катионов изменяются обратно изменению эффективных радиусов. В подгруппах они (потенциалы) уменьшаются сверху вниз, а в периодах резко возрастают слева направо в правой и левой частях таблицы, т. е. отражают общее изменение основности или кислотности катионов в соответствии с их положением в периодической таблице. Ионные потенциалы анионов, если рассматривать их как отрицательные величины, увеличиваются (алгебраические величины) в периодах слева направо, а в подгруппах — сверху вниз, что соответствует увеличению в указанных направлениях кислотности гидридов.

¹⁰ В дальнейшем, говоря о радиусах атомов и ионов, имеем в виду эффективные радиусы, если не указывается, что речь идет об орбитальных радиусах.

Ионные потенциалы

ПЕРИОДЫ	ПОДГРУППЫ																	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII - ТРИАДЫ			I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	1 H																1 H	2 He
2	3 Li +1 1,47	4 Be +2 5,71											5 B +3 13,04	6 C +4 25,00	7 N +3 18,75 +5 38,46	8 O -2 1,52 +6 60,00	9 F -1 0,75	10 Ne
3	11 Na +1 1,03	12 Mg +2 3,03											13 Al +3 5,88	14 Si -4 2,02 +4 9,52	15 P +3 6,82 +5 14,29	16 S -2 1,15 +4 10,81 +6 20,00	17 Cl -1 0,53 +5 14,71 +7 25,93	18 Ar
4	19 K +1 0,75	20 Ca +2 2,02	21 Sc +3 3,70	22 Ti +3 3,95 +4 5,88	23 V +2 2,27 +3 4,05 +4 6,35 +5 8,47	24 Cr +3 4,76 +6 11,54	25 Mn +2 2,50 +3 4,55 +4 6,67 +7 15,22	26 Fe +2 2,70 +3 4,69	27 Co +2 2,78 +3 4,76	28 Ni +2 2,90	29 Cu +1 1,04 +2 2,78	30 Zn +2 2,70	31 Ga +3 4,84	32 Ge +2 2,74 +4 7,55	33 As +3 5,17 +5 10,87	34 Se -2 1,05 +4 8,00 +6 14,29	35 Br -1 0,51 +5 10,64 +7 17,95	36 Kr
5	37 Rb +1 0,68	38 Sr +2 1,79	39 Y +3 3,26	40 Zr +4 5,06	41 Nb +4 5,41 +5 7,25	42 Mo +4 5,71 +6 9,68	43 Tc +7 12,50	44 Ru +4 5,97	45 Rh +3 4,41	46 Pd +3 3,75 +4 6,15	47 Ag +1 0,79 +2 2,25	48 Cd +2 2,06	49 In +3 3,70	50 Sn -4 1,86 +2 2,15 +4 5,63	51 Sb +3 3,95 +5 8,06	52 Te -2 0,95 +4 5,71 +6 10,71	53 I -1 0,45 +5 8,06 +7 14,00	54 Xe
6	55 Cs +1 0,60	56 Ba +2 1,49	57 La* +3 2,63	72 Hf +4 5,13	73 Ta +5 7,35	74 W +4 5,71 +6 9,68	75 Re +4 5,56 +7 12,50	76 Os +6 8,70	77 Ir +4 5,88	78 Pt +2 2,50 +4 6,15	79 Au +1 0,73 +3 3,53	80 Hg +2 1,82	81 Tl +1 0,68 +3 3,16	82 Pb +2 1,67 +4 4,76	83 Bi +3 3,12 +5 6,76	84 Po +6 8,96	85 At +7 11,29	86 Rn
7	87 Fr +1 0,56	88 Ra +2 1,40	89 Ac** +3 2,54	104 Ku														

* Л А Н Т А Н И Д Ы

58 Ce +3 2,80 +4 4,26	59 Pr +3 2,83 +4 4,35	60 Nd +3 2,88	61 Pm	62 Sm +3 3,00	63 Eu +3 3,06	64 Gd +3 3,09	65 Tb +3 3,23 +4 4,94	66 Dy +3 3,26	67 Ho +3 3,30	68 Er +3 3,37	69 Tm +3 3,45	70 Yb +3 3,49	71 Lu +3 3,53
-----------------------------	-----------------------------	------------------	-------	------------------	------------------	------------------	-----------------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

** А К Т И Н И Д Ы

90 Th +4 0,99	91 Pa +3 2,65 +4 4,08 +5 5,62	92 U +4 4,12 +6 7,50	93 Np +3 2,73 +4 4,21 +7 9,86	94 Pu +3 2,78 +4 4,30	95 Am +3 2,80 +4 4,35	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
------------------	--	----------------------------	--	-----------------------------	-----------------------------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------

Таким образом, ионный потенциал позволяет в известной мере сравнивать основные и кислотные свойства элементов, имеющих различную валентность и эффективные радиусы ионов. Однако эта величина не учитывает строение внешней электронной оболочки. Поэтому использовать ее можно лишь в применении к однотипным ионам, имея в виду, что она не является точно определенной, как и эффективные ионные радиусы, константой. В общем можно сказать, что для катионов, имеющих 8-электронную внешнюю оболочку, границы основности — амфотерности и амфотерности — кислотности примерно отвечают величинам ионных потенциалов 4 и 8 соответственно, а для катионов с 18-электронной внешней оболочкой указанные границы смещены в сторону меньших значений ионных потенциалов, которые в данном случае примерно соответствуют 2 и 6. Это объясняется более сильным притяжением ядром валентных электронов у атомов халькофильных элементов и более сильным поляризующим действием 18-электронных катионов по сравнению с 8-электронными.

Неуниверсальность ионных потенциалов хорошо проявляется при сравнении их (потенциалов) для щелочных и щелочноземельных элементов с халькофильными первых подгрупп периодической системы. Оказывается, что у меди и натрия, серебра, золота и калия, кадмия и кальция, ртути и стронция и у других элементов ионные потенциалы практически одинаковы, хотя основность у них резко различна. Характерным примером являются такие изоморфные элементы, как алюминий и галлий. Ионный потенциал у алюминия (8-электронный катион) выше, чем у галлия (18-электронный). Между тем хорошо известно, что галлий обладает более кислотными свойствами, чем алюминий.

ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ, СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ И ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ

Кислотно-основные свойства каждого химического элемента определяются, как известно, его способностью к ионизации, которая зависит от строения атома (заряда ядра, конфигурации электронных оболочек, размера атома и иона) и среды, в которой происходят ионизация и взаимодействие атомов (ионов).

Способность атома к ионизации при газообразном состоянии характеризуют потенциалы ионизации и сродство к электрону. Потенциал ионизации определяется как энергия, которую необходимо затратить, чтобы оторвать электрон. Первый, второй, третий и т. д. потенциалы ионизации элемента соответствуют последовательному удалению первого, второго, третьего и т. д. электронов от первоначального нейтрального изолированного (вне соединения) атома, а затем от соответствующих его катионов.

Сродство к электрону определяется энергией, выделяющейся при образовании аниона (захват одного или более электронов) из нейтрального изолированного атома.

В таблице 17 приведены последовательные потенциалы ионизации (в электрон-вольтах), заимствованные из различных справочников и литературных источников («Справочник химика», 1962; «Краткий справочник по химии», 1965; «Краткий справочник физико-химических величин», 1967; Файф, 1967; Сиенко и др., 1968). Эти величины переведены из электрон-вольт в килокалории на грамм-атом путем умножения на 23,06 и изображены графически (рис. 7).

Для каждого периода характерно нарастание потенциалов ионизации первого электрона слева направо, что соответствует направлению понижения основности и уменьшению орбитальных радиусов. Однако такое нарастание не является строгим. Элементы вторых подгрупп имеют более высокие первые потенциалы ионизации, чем рядом расположенные в первой и третьей подгруппах. Так, потенциал ионизации первого электрона цинка (9,39) выше, чем меди (7,72) и галлия (6,00). Аналогична картина у кадмия и ртути. Первый потенциал ионизации бериллия (9,32) выше, чем лития (5,39) и бора (8,30), а магния (7,64) — выше, чем натрия (5,14) и алюминия (5,98). В то же время этого нельзя сказать о таких элементах, как кальций, стронций, радий, рядом с которыми в третьей подгруппе расположены элементы, имеющие во внешней электронной оболочке по два *s*-электрона. Сказанное хорошо иллюстрирует устойчивость внешней электронной оболочки, состоящей из двух *s*-электронов, особенно когда следующая оболочка заполнена до 8 или 18 электронов.

Устойчивость оболочки из двух *s*-электронов проявляется также в том, что в третьей подгруппе (бор — таллий) первый потенциал ионизации намного ниже, чем второй, в четвертой (углерод — свинец) — второй потенциал ионизации намного ниже, чем третий, и т. д. Иными словами, когда во внешней электронной оболочке катиона остаются два электрона, дальнейшая его ионизация (катионизация) становится затруднительной. Поэтому в природе распространены катионы Tl^{+1} , Ge^{+2} , Pb^{+2} , As^{+3} , Sb^{+3} , Bi^{+3} и т. д. Такие катионы, обладая внешней оболочкой типа Li^{+1} , при благоприятных условиях могут изоморфно замещать щелочные металлы. Это и наблюдается при изоморфизме калия и таллия, свинца и калия и т. д.

Устойчивость внешней электронной оболочки катионов, состоящей из двух *s*-электронов, хорошо отражена на графике (рис. 7) в виде пиков, смещающихся по диагонали слева вверх направо.

Большая устойчивость 8-электронной оболочки отмечается не только высокими первыми потенциалами ионизации благородных газов. Когда удалены электроны с внешней оболочки и начинается ионизация за счет следующей, 8-электронной, то наблюдается резкое возрастание величины потенциала ионизации. Например, первый потенциал ионизации калия равен 4,34 эв, тогда как второй — 31,8 эв, второй потенциал ионизации кальция равен 11,9 эв, тогда как третий — 51,2 эв и т. д. То же, хотя и в меньшей степени, наблюдается и у халькофильных элементов: когда начинается ионизация за счет 18-электронной оболочки, потенциал ионизации резко возрастает. Так, первые потенциалы ионизации меди, серебра и золота составляют соответственно 7,72; 7,57 и 9, 22, тогда как вторые — 20,3; 21,5 и 20,5. Потенциалы ионизации вторых электронов цинка, кадмия и ртути равны соответственно 18,0; 16,9 и 18,8, а третьих — 39,7; 38,0 и 34,2. Следовательно, 18-электронная оболочка также является сравнительно устойчивой (прочной). Однако сопоставление разности между потенциалами ионизации последнего во внешней оболочке и следующего за ним электрона из 8 или 18-электронной оболочки показывает значительно повышенную устойчивость 8-электронной. Так, разность между потенциалами ионизации составляет (эв):

4 и 3 электронов	алюминия — 91,6,	галлия — 33,5,
5 и 4	» кремния — 121,6,	германия — 47,7,
6 и 5	» фосфора — 155,4,	мышьяка — 64,6,
7 и 6	» серы — 193,0,	селена — 72,9,
8 и 7	» хлора — 234,3,	брома — 90,

Как видно из приведенных данных, различия большие и объяснить их более высокими радиусами халькофильных элементов невозможно.

Высокая устойчивость 8-электронной оболочки по сравнению с 18-электронной наглядно проявляется при сопоставлении разности между потенциалами ионизации второго и первого и третьего и второго электронов литофильных и халькофильных элементов первой и второй групп периодической системы (эв):

	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
2 и 1 электроны	27,46	23,42	21,21	12,58	13,93	11,28
	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Hg
3 и 2 электроны	39,3	32,6	27	21,7	21,1	15,4

Несмотря на значительно более высокие орбитальные (и эффективные) атомные и ионные радиусы литофильных элементов по сравнению с халькофильными, для отрыва электрона из 8-электронной оболочки у первых требуется гораздо больше энергии, чем из 18-электронной у вторых.

В подгруппах потенциалы ионизации первых электронов возрастают снизу вверх, т. е. обратно изменению орбитальных и эффективных радиусов атомов и в соответствии с изменением кислотно-основных свойств элементов. Известное исключение составляют элементы шестого периода в пределах от четвертой подгруппы левой до четвертой подгруппы правой части таблицы. У них потенциалы ионизации первых и вторых электронов обычно более высокие, чем у элементов, расположенных над ними в пятом периоде. Объясняется это наличием в третьей подгруппе шестого периода лантанидов, в результате чего наблюдается «аномалия» в изменениях по вертикали эффективных и орбитальных радиусов атомов и ионов и других параметров, о чем уже неоднократно говорилось выше. Также первый, второй и третий потенциалы ионизации алюминия ниже, чем соответствующие потенциалы галлия, что объясняется 8-электронной предпоследней оболочкой у первого элемента и 18-электронной — у второго.

Не останавливаясь на других особенностях потенциалов ионизации, можно отметить, что приведенные данные указывают на зависимость их от заряда ядра, от орбитального (и эффективного) радиуса атома и от строения внешних электронных оболочек. Увеличение заряда ядра приводит к повышению потенциалов ионизации, что особенно наглядно проявляется в периодах периодической таблицы. Чем меньше орбитальный (и эффективный) радиус атома (в одних подгруппах), тем выше потенциалы. Эти общие правила нарушаются закономерно изменяющимися конфигурациями внешних электронных оболочек. Без учета их невозможно правильно объяснить особенности изменения потенциалов ионизации.

В качестве примера можно привести такое положение. В больших периодах в левой и в правой частях таблицы общее нарастание величин первых потенциалов ионизации идет слева направо. В этом же направлении в левой части таблицы эффективные атомные радиусы уменьшаются, а в правой — увеличиваются. Связано это с различными конфигурациями внешних электронных оболочек атомов и ионов: в левой части таблицы — ионы типа благородного газа или промежуточного, а в правой — купроионы.

Величины последовательных потенциалов ионизации лежат в основе нескольких способов определения способности атомов к окисле-

нию (катионизации). Рассмотрим главные из них на примере галлия (используя величины в эв). 1. По первому потенциалу ионизации (для галлия — 6,00). 2. Вычисляя потенциал n -валентного электрона как величину потенциала ионизации этого электрона, деленную на n ($30,7 : 3 = 10,2$). 3. Через средний потенциал ионизации, определяемый как сумма последовательных потенциалов, отнесенная к одному электрону ($6,0 + 20,5 + 30,7 = 57,2 : 3 = 29,1$). 4. Через усредненный потенциал ионизации:

$$\left(\frac{6,00}{1} + \frac{20,5}{2} + \frac{30,7}{3} \right) : 3 = 23,06.$$

Вполне понятно, что все указанные способы для однозарядных катионов дают одни и те же результаты (величины потенциалов ионизации первого электрона). Для катионов с зарядами от двух и выше каждый способ дает характеристики потенциалов ионизации, отличающиеся от рассчитанных другими способами. Нам кажется, что во всех случаях представляет интерес первый потенциал ионизации. Для оценки кислотно-основных свойств элементов, видимо, предпочтительнее третий способ (средний потенциал ионизации), а при оценке воздействия катиона на анионы в соединении — второй способ (потенциал ионизации от $n-1$ до n -зарядного иона, деленный на n). При сравнении катионов с одинаковыми зарядами можно пользоваться соответствующими потенциалами ионизации от $n-1$ до n -зарядного иона, не производя деления на величину заряда (n).

Значение потенциалов ионизации в геохимии бесспорно. В последнее время этому вопросу посвящен целый ряд статей (Аренс, 1965; Солодов, 1967; Жариков, 1967; Лебедев, 1967 и многие другие), обращающих внимание на более широкое использование указанных величин. Не ставя перед собой цель дать обзор этих статей, считаем необходимым напомнить, что потенциалы ионизации полностью могут использоваться лишь для «сухих» систем (газообразных и расплавов без явлений гидратации). Однако в большинстве случаев минералообразование протекает в водных растворах. В таких условиях большее значение приобретают электродные потенциалы, которые не соответствуют потенциалам ионизации, о чем будет сказано в следующем разделе.

Представляют интерес величины разностей между последовательными потенциалами ионизации, которые именуются потенциалами возбуждения (Момджи, 1955). Обозначим потенциалы возбуждения через J . Тогда $J_1 = I_1$; $J_2 = I_2 - I_1$; $J_3 = I_3 - I_2$ и т. д. Величины потенциалов возбуждения (в ккал/г · атом) графически показаны на рисунке 7 и свидетельствуют об определенной взаимосвязи с валентностью.

Зависимость между потенциалами возбуждения и валентностью Г. С. Момджи объясняет следующей схемой превращения атома в катион: «При достижении энергией химического взаимодействия элементов величины первого потенциала ионизации отрывается первый электрон. Если потенциал возбуждения второго электрона меньше первого потенциала ионизации, то такой же энергии химического взаимодействия достаточно и для возбуждения второго электрона с переводом его на уровень первого и для последующего его удаления из атома. Таково же поведение третьего и более глубоких электронов, если их потенциал возбуждения ниже потенциала ионизации первого электрона: они выводятся из основного энергетического состояния в ряд последовательных возбужденных состояний и, наконец, удаляются из атома. Валентная остановка произойдет на электроне, у которого потенциал

возбуждения больше первого потенциала ионизации. При увеличении энергии химического взаимодействия можно достигнуть удаления из атома и такого электрона, а также и следующих валентных электронов с меньшими потенциалами возбуждения. Пределом ионизации атома будет электрон с потенциалом возбуждения, превышающим максимально возможную энергию химического взаимодействия элемента» (Момджи, 1955, стр. 720). Кроме величины потенциала возбуждения, имеют значение размеры атомов и ионов, т. е. величина произведения потенциала возбуждения на радиус.

Рассмотрим потенциалы возбуждения на примере халькофильных и других элементов. Приводим их величины в электрон-вольтах (по данным таблицы 17) по подгруппам.

Таблица 18

Потенциал возбуждения, эв	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Hg
J_1	4,34	4,18	3,89	7,72	7,57	9,22	6,11	5,69	5,81	9,39	8,99	10,4
J_2	27,46	23,42	21,21	12,58	13,93	11,28	5,79	5,31	4,19	8,61	7,91	8,4
J_3	14,1	12,4	9,5	16,5	14,6	(9,5)	39,3	32,6	27,0	21,7	21,1	15,4

Потенциал возбуждения, эв	B	Al	Ga	In	Tl	C	Si	Ge	Sn	Pb
J_1	8,30	5,98	6,00	5,78	6,11	11,3	8,15	7,88	7,33	7,42
J_2	16,90	12,82	14,5	13,12	14,29	13,1	8,15	8,02	7,27	7,58
J_3	12,7	9,6	10,2	9,1	9,4	23,5	17,2	18,3	16,1	16,9
J_4	221,4	91,6	33,5	30,0	20,2	16,6	11,6	11,5	15,7	7,1
J_5	80,8	33,8	(25,8)	(19)	(14)	327,5	121,6	47,7	44,6	30,7

Потенциал возбуждения, эв	N	P	As	Sb	Bi	O	S	Se	Te	Po
J_1	14,5	10,6	9,81	8,64	7,29	13,6	10,4	9,75	9,01	8,2
J_2	15,1	9,0	8,89	8,06	12,01	21,6	13,0	11,75	9,79	11,2
J_3	17,8	10,6	9,6	8,1	6,3	19,7	11,4	10,5	12,2	7,9
J_4	30,0	21,2	21,8	19,3	19,7	22,5	12,5	10,9	7,0	(10,7)
J_5	20,5	13,6	12,8	19,7	10,7	36,5	25,2	25,4	28,0	(23)
J_6	454,0	155,4	64,6	55,2	38,4	24,2	15,5	13,8	17,0	(12)
J_7	114,9	42,9	(32,5)	(13)	(12,6)	601,0	193,0	72,9	66,0	(39)

У щелочных металлов первый потенциал ионизации во много раз ниже потенциала возбуждения второго электрона. Поэтому щелочные металлы всегда одновалентны. Этого нельзя сказать в отношении меди, серебра и золота. В соответствии с потенциалами возбуждения в окислительных условиях для меди и серебра будет характерно двухвалентное состояние, а для золота — трехвалентное, что наблюдается в действительности. Двухвалентное состояние металлов обеих вторых подгрупп хорошо согласуется с более низкими потенциалами возбуждения вторых электронов по сравнению с первыми и особенно с третьими.

Последовательные потенциалы возбуждения галлия, индия, таллия, а также бора и алюминия подчеркивают невозможность двухза-

рядного состояния их катионов. При этом из-за большого размера атома галлия его однозарядные катионы вполне естественны. Ряд потенциалов возбуждения от первого до пятого электрона для германия, олова, свинца, а также для углерода и кремния хорошо согласуется с двух- и четырехвалентным состоянием этих элементов. Потенциалы возбуждения вполне отчетливо указывают на характерность трех- и пятивалентного состояния для мышьяка, сурьмы и висмута и четырех- и шестивалентного — для серы, селена и теллура. При этом оказывается, что шестивалентное состояние для селена и особенно для теллура менее характерно (в смысле достижимо), чем для серы.

Потенциалы возбуждения, если рассматривать их как разность между последовательными потенциалами ионизации, дают возможность судить о наиболее вероятных зарядах ионов данного атома. Однако строгого физического смысла эти величины не имеют. Дело в том, что энергия, необходимая для отрыва каждого электрона, зависит от силы притяжения его положительным зарядом ядра. При этом все внутренние электроны отталкивают внешние и экранируют (нейтрализуют) некоторую часть ядерного притяжения. Поэтому величина потенциала ионизации $n+1$ -электрона с уровня n -электрона (когда удалено n электронов) будет больше, чем последовательный потенциал ионизации n -электрона, так как в последнем случае происходит экранирование заряда ядра и $n+1$ -электроном и он отталкивает n -электрон. Например, последовательные потенциалы ионизации (I) и потенциалы возбуждения (J) галлия равны (*эв*):

I_1	I_2	I_3	J_1	J_2	J_3
6,00	20,5	30,7	6,00	14,5	10,2

Для последовательного удаления второго электрона (последовательный потенциал ионизации) необходимо затратить 20,5 *эв*. В этом случае третий электрон экранирует действие заряда ядра на второй электрон, а также отталкивает его. Когда же первый и второй электроны удалены, а третий электрон перемещен на уровень второго электрона, то для удаления его от двухзарядного иона потребуется энергии не 20,5 *эв*, а больше, так как ослабнет экранирование заряда ядра и отталкивание.

Способность атомов к образованию анионов, как указывалось, характеризуется сродством к электрону. Величины сродства к электрону определяются труднее. Данные о них менее полны и более разноречивы, чем о потенциалах ионизации, что затрудняет пользование ими. В таблице 19 приведены сведения о сродстве атомов к электрону, заимствованные из ряда источников. Отрицательные величины сродства к электрону показаны для тех случаев, когда для образования из нейтрального атома отрицательно заряженного иона необходимо затратить энергию, т. е. энергия не выделяется, а поглощается. В литературе встречаются и обратные обозначения, т. е. энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому, приводится со знаком минус.

Исходя из представлений о металлах и металлоидах можно бы предположить, что атомы металлов не способны присоединять электроны, т. е. должны иметь нулевое сродство к электрону, а у атомов металлоидов сродство к электрону должно быть тем больше, чем ближе к инертному газу расположен элемент в периодической системе (Глинка, 1965). При такой концепции следовало бы ожидать отрицатель-

ные значения сродства к электрону для металлов и положительные — для металлоидов. Однако таблица сродства к электрону, несмотря на существенные расхождения данных для некоторых элементов, приведенных в различных источниках, не подтверждает сказанного. Для

Таблица 19

Сродство атомов к электрону (данные заимствованы из различных источников)

Атомный номер	Элемент	Число присоединенных электронов	Сродство к электрону, эв				
			I	II	III	IV	V
1	Водород	1	0,75	0,75	0,747	0,747	—
2	Гелий	1	-0,53	-0,53	0,19	0,19	—
3	Литий	1	0,54	0,54	0,82	0,82	—
4	Бериллий	1	-0,6	-0,6	-0,19	-0,19	-0,6
5	Вор	1	0,3	0,3	0,33	0,33	0,2
6	Углерод	1	2,1	2,08±0,87	1,12	2,1	1,24
6	»	4	-30,7	-30,7	—	—	—
7	Азот	1	-0,69	-0,69	0,05	0,05	0,05
7	»	3	-23,7	-23,7	—	—	—
8	Кислород	1	2,33	2,33±0,04	1,47	1,47	1,47
8	»	2	-6,76	-6,76±0,04	—	—	—
9	Фтор	1	3,62	3,62±0,09	3,58	3,58	3,36
10	Неон	1	-0,8	-0,8	-0,57	-0,57	—
11	Натрий	1	1,21	1,21	0,47	0,47	0,47
12	Магний	1	-0,4	-0,4	-0,32	-0,32	-0,32
13	Алюминий	1	0,09	—	0,52	0,52	0,52
14	Кремний	1	2,0	2,0	—	1,46	1,46
15	Фосфор	1	0,9	0,9	—	0,77	0,77
16	Сера	1	1,04	(1,04)	—	2,07	2,15
16	»	2	-3,47	-3,47	—	—	—
17	Хлор	1	3,82	3,82±0,06	3,76	3,81	3,56
18	Аргон	1	-1,0	-1,0	—	—	—
19	Калий	1	0,69	0,69	0,82	0,82	0,5
29	Медь	1	—	—	—	2,4	1,8
34	Селен	1	—	—	—	3,5	2,0
35	Бром	1	3,54	3,54±0,06	3,54	3,54	3,54
47	Серебро	1	—	—	—	2,5	2,5
51	Сурьма	1	—	—	—	>2	2,0
52	Теллур	1	—	—	—	3,6	2,1
53	Иод	1	3,23	3,23±0,06	3,29	3,29	3,07
79	Золото	1	—	—	—	2,1	2,8
80	Ртуть	1	1,53	1,53	—	2,1	0,8
81	Таллий	1	—	—	—	>0,7	2,1
83	Висмут	1	—	—	—	1,54	0,7

Примечание. I — «Краткий справочник по химии» (1965); II — «Справочник химика» (1962); III — «Краткий справочник физико-химических величин» (1967); IV — из книги Д. П. Григорьева (1966); V — из статьи В. В. Зуева (1967), который использовал величины, приведенные в различных справочниках и статьях, в том числе иностранных. Прочерк означает отсутствие данных. Отрицательное значение сродства к электрону показывает, что в данном случае для присоединения электрона (электронов) требуется затрата энергии.

многих типичных металлов (литий, натрий, калий, медь, серебро, золото, ртуть и др.) определено положительное сродство к электрону. При этом обращает на себя внимание тот факт, что такие металлы обычно имеют во внешней оболочке по одному электрону, т. е. последние являются неспаренными и многие из них как бы стремятся образовать устойчивую внешнюю оболочку из двух s-электронов.

Для галогенов и подгруппы кислорода (кислород — теллур) не наблюдается, как следовало бы ожидать, закономерного уменьшения сродства к электрону в подгруппах сверху вниз. Так, сродство к электрону хлора оказывается выше, чем фтора, а по некоторым данным оно повышается также при переходе от кислорода к сере, селену и теллуру. Такие данные не внушают доверия.

Судя по величинам сродства к электрону, присоединение к нейтральным атомам кислорода и серы не одного, а двух электронов требует затрат энергии (отрицательное значение сродства к двум электронам). Отрицательное значение сродства к электрону, строго говоря, не имеет смысла. Оно говорит о том, что такие анионы не существуют. Поэтому гипотеза об однозарядном отрицательном и одноковалентном состоянии кислорода (O^{-1}) в силикатах и других сложных соединениях, обсуждаемая в литературе В. И. Лебедевым, Д. П. Григорьевым и другими, кажется приемлемой.

В настоящее время мы не можем предложить наиболее рациональные значения сродства атомов к электрону. Пользоваться данными таблицы 19, как видно из изложенного, следует с большой осторожностью.

В подавляющем большинстве сложных химических соединений связь между разными атомами полярная, т. е. промежуточная между ионной и ковалентной. Как указывает Б. В. Некрасов, «приближенная теоретическая оценка полярности валентной связи $A-B$ основывается на значениях электросродства («электроотрицательности») атомов A и B . Электросродство может быть определено как энергия притяжения данным атомом связующих электронов» (1965, стр. 95). При этом он отмечает, что понятия «сродство к электрону» и «электросродство» отнюдь не однозначны: первое относится к изолированному атому, второе — к атому в молекуле.

В геологической литературе термин «электроотрицательность» используется как синоним значения «электросродство». А. С. Поваренных (1955, 1962) предложил такое определение этого понятия: «Электроотрицательность представляет собой энергию притяжения данным атомом валентных электронов при соединении его с другими атомами».

Величина электроотрицательности выражает, по существу, сродство атома к электрону в соединении, т. е. меру способности атома в молекуле притягивать к себе электроны. Электроотрицательность изменяется не только с переменной валентности (заряда), но также зависит и от состояния атомов в конкретных соединениях. Следовательно, так же как радиус атома и иона, электроотрицательность данного атома не является величиной постоянной. Однако, несмотря на это, она позволяет делать некоторые предположения о преобладании в соединении ионной или ковалентной связи.

В отличие от потенциалов ионизации (и сродства к электрону) электроотрицательность нельзя измерить (наблюдать физически). Существуют различные методы вычисления этой величины. В большинстве случаев используются или данные по потенциалам ионизации и сродству к электрону, или определение производится на основе энергии связи.

В первом случае величина электроотрицательности определяется следующими способами: 1) как среднее арифметическое суммы первого потенциала ионизации атома и его сродства к электрону; 2) как потенциал ионизации от $n-1$ до n -зарядного катиона, деленный на n ,

плюс сродство к электрону (E), т. е. $\frac{I_n}{n} + E$; 3) как сумма усредненного (или среднего) потенциала ионизации и сродства к электрону и т. д.

Поскольку значения сродства к электрону известны не для всех элементов, а известные не всегда надежны, определение электроотрицательности по потенциалам ионизации и сродству к электрону производится недостаточно точно. Однако величина сродства к электрону по сравнению с потенциалом ионизации в большинстве случаев имеет небольшое удельное значение, поэтому величины потенциалов ионизации уже сами по себе представляют меру электроотрицательности. В то же время остается не ясным, какой из способов вычисления электроотрицательности по потенциалам ионизации (и сродству к электрону) дает результаты, наиболее близкие к действительным. Дело в том, что каждый из способов дает не только разные величины электроотрицательности, но и непропорционально изменяющиеся от элемента к элементу.

Л. Полинг и другие исследователи предложили систему электроотрицательностей на основе анализа энергии связи в молекулах А—В и А—А и В—В исходя из предположения, что чем больше разность электроотрицательностей соединяющихся атомов, тем прочнее соединение. Иными словами, по мнению Полинга, ионный характер вносит дополнительный вклад в энергию связи, который может служить мерой разности электроотрицательностей. Значения электроотрицательностей в такой системе даются в относительных (условных) единицах.

Таким образом, признавая, что электроотрицательность имеет большое значение для предсказания характера связи в соединении, мы не должны забывать, что пока нет абсолютно надежных методов определения указанных величин.

В таблице 17 для каждого элемента в правой части клетки приведены величины электроотрицательностей (ΔO) в килокалориях на грамм-атом (верхние числа) и в условных единицах (нижние числа). Первые рассчитаны по приведенным в таблице потенциалам ионизации. За основу взята формула, использованная А. С. Поваренных (1962):

$$\Delta O = \frac{I_n}{n} + E.$$

Однако в связи с противоречивыми и недостаточно надежными данными о сродстве к электрону и их сравнительно небольшим влиянием на величины электроотрицательностей большинства элементов в своих расчетах мы сродство к электрону не учитывали. В то же время для серы, селена, хлора, брома и иода электроотрицательности приняты по А. С. Поваренных (1962). Они в большинстве своем совпадают с нашими расчетными величинами с учетом значений сродства к электрону. Исходя из приведенных в таблице 17 потенциалов ионизации электроотрицательность семивалентного марганца равна 627, что гораздо выше значений для фтора, хлора и других типичных металлоидов, для четырех- и шестивалентного молибдена — 268 и 258, т. е. электроотрицательность четырехвалентного молибдена выше, чем шестивалентного. Поэтому для этих элементов мы предпочли данные А. С. Поваренных (1962) — соответственно 420, 235 и 275. Условные значения электроотрицательностей для урана также взяты у А. С. Поваренных.

Вторые значения электроотрицательностей приведены в условных единицах по данным Л. Полинга (1960), которые взяты из книги Сиенко и др. (1968). Они частично дополнены (для ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, марганца, технеция, рения, железа, меди, таллия,

олова, свинца, лантанидов и урана) величинами из сводной таблицы электроотрицательностей Горди и Томаса, приведенной в книге Г. Б. Бокия (1960), с критическим учетом соответствующих величин, имеющих в других опубликованных работах, если их определение проводилось на основе системы Л. Полинга.

В тех случаях, когда в таблице 17 валентность элемента не указывается, подразумевается, что электроотрицательность приведена для положительной валентности, соответствующей номеру группы. Исключения составляют триады переходных элементов. Для них электроотрицательности в условных единицах соответствуют, по-видимому, следующим валентностям: кобальт и никель — II—III, элементы группы платины — II—IV.

Электроотрицательности в условных единицах, рассчитанные на основе системы Л. Полинга, и в *ккал/г·атом*, определенные по потенциалам ионизации с частичным учетом сродства к электрону, не всегда хорошо согласуются между собой. Это особенно проявляется в халькофильных металлах первых трех подгрупп периодической системы элементов:

ЭО	Cu	Zn	Ga	Ag	Cd	In	Au	Hg	Tl
<i>Ккал/г·атом</i>	178	208	236	175	195	215	213	217	229
<i>Условн. единицы</i>	1,8	1,6	1,6	1,9	1,7	1,7	2,4	1,9	1,8

Числа первой и второй строк приводят к противоположным выводам. В первом случае электроотрицательность в периодах увеличивается от первой к третьей подгруппе и уменьшается в подгруппах сверху вниз (если учитывать влияние лантанидов), во втором — электроотрицательность в периодах уменьшается от первой к третьей подгруппе и увеличивается в подгруппах сверху вниз. Этот пример указывает, однако, на наиболее резкую несогласованность двух систем электроотрицательностей. В целом же в обеих системах проявляется повышение величин электроотрицательностей: в подгруппах — снизу вверх, а в периодах левой и правой частей таблицы — слева направо, т. е. характер изменения согласуется с повышением кислотности элементов и обратен изменению радиусов атомов в подгруппах. Обе системы исключительно четко показывают, что электроотрицательности халькофильных элементов намного выше, чем соответствующих им по группам и периодам элементов левой части периодической таблицы.

Как уже указывалось, пока не известны наиболее рациональные методы определения электроотрицательности. В связи с этим мы также не можем отдать явного предпочтения величинам, рассчитанным по системе Л. Полинга (в условных единицах) или по потенциалам ионизации (*ккал/г·атом*). На практике можно пользоваться любой из приведенных в таблице систем электроотрицательностей, помня, что она имеет только качественный характер.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ (И ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНОВ)

Поведение элементов и соединений во многом определяется их способностью к окислению и восстановлению. При геохимических процессах в водных растворах большую роль играют окислительно-восстановительные потенциалы. Так, известно, что в самородном состоянии обычно встречаются лишь те элементы, потенциалы окисления кото-

рых выше, чем у водорода (золото, серебро, медь, ртуть, висмут и др.). Окислительно-восстановительные процессы относятся к электрохимическим. Термодинамически они могут рассматриваться как гальванические элементы. В последних стандартные электродные потенциалы (E^0) и стандартные изобарные потенциалы (ΔZ^0) описываются известной формулой

$$E^0 = \frac{\Delta Z^0}{nF},$$

где F — число Фарадея, равное 23,06 ккал/в · г-эке, а n — число электронов, участвующих в реакции.

Стандартные электродные и изобарные потенциалы определяются при температуре 25°C и активности (термодинамической концентрации) веществ, участвующих в реакции, равной 1 молю (грамм-иону) на 1000 г воды, т. е. при одномоляльных активных концентрациях, а для газов — при термодинамическом давлении, равном одной атмосфере. (В литературе часто говорят о концентрации грамм-атом или грамм-ион сложных ионов на литр. Поскольку моляльные и молярные концентрации в природных водных растворах обычно практически одинаковы, то такими неточностями можно пренебречь. Под изобарным потенциалом подразумевается изменение изобарно-изотермического потенциала. Нередко его называют свободной энергией. Строго говоря, свободная энергия — это изменение изохорно-изотермического потенциала. Однако этот потенциал в конденсированных системах (без газовой фазы) по своей величине близок к изобарному потенциалу.)

Для активных концентраций, не равных единице, окислительно-восстановительный потенциал (E) описывается известной формулой Нернста.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln Q$$

или при $t = 25^\circ\text{C}$

$$E = E^0 + \frac{0,05916}{n} \lg Q,$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, n — число электронов, участвующих в реакции, Q — произведение активностей (или фугитивностей) продуктов реакции, деленное на произведение активностей исходных веществ. Q по форме совпадает с константой равновесия (K), с той разницей, что в нее входят неравновесные активные концентрации в начале реакции. В случае равновесного состояния $Q = K$. Поскольку в равновесном состоянии E равно нулю, то

$$E^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K$$

или при $t = 25^\circ\text{C}$

$$E^0 = -\frac{0,05916}{n} \lg K,$$

а так как $\Delta Z^0 = E^0 \cdot nF$, то

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K$$

или при $t = 25^\circ\text{C}$ $\Delta Z^0 = -0,05916 \cdot 23,06 \lg K = -1,364 \lg K$.

Как видим, стандартный электродный потенциал по своему физическому содержанию связан со стандартным изобарным потенциалом и с константой равновесия (растворимости).

Активности твердых веществ и жидкостей принимаются равными единице. Электродный потенциал водорода при активности ионов H^+ , равной единице ($pH=0$), при давлении газа H_2 в одну атмосферу принимается за нуль. В нейтральных водах ($pH=7$) потенциал водородного электрода составляет $0,05916 \cdot (-7) = -0,414$ в, а в щелочных ($pH=14$) $-0,05916 \cdot (-14) = -0,828$ в. Стандартный электродный потенциал, например, цинка равен $-0,763$ в. Если в водном растворе содержится 0,001-моляльная его концентрация, то окислительный потенциал ¹¹ цинка в таких условиях будет равен

$$-0,763 + \frac{0,05916}{2} \lg 10^{-3} = -0,852 \text{ в.}$$

Таким образом, с уменьшением концентрации веществ в растворе их потенциалы будут уменьшаться, т. е. будет повышаться способность к окислению. При незначительных концентрациях компонента в растворе он вообще может не осаждаться (что, собственно, и показывают произведения растворимости), а наоборот, будет извлекаться из горных пород. Поэтому стандартными окислительными потенциалами нужно пользоваться с большой осторожностью, прежде всего учитывая активные концентрации. И в то же время при сопоставимых по величине моляльных концентрациях эти потенциалы позволяют решать, какая реакция благоприятнее с термодинамической точки зрения.

При равных условиях, чем меньше окислительный потенциал компонента (алгебраическая величина), тем выше его восстановительная способность и тем ниже окислительная способность его ионов. Каждый металл, имеющий более низкий окислительный потенциал, способен восстанавливать другие с более высокими потенциалами и вытеснять эти металлы из водных растворов их солей. Однако это не означает, что такое восстановление и вытеснение обязательно должно быть. Следует учитывать особенности рассматриваемых природных процессов в зависимости от концентрации и соотношений компонентов в водных растворах и во вмещающей среде, возможность образования промежуточных соединений и форм окисления — восстановления.

В таблице 20 приведены стандартные электродные потенциалы и соответствующие им изобарные потенциалы ионов в водных растворах (изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании гидратированных ионов из простых веществ) халькофильных и некоторых других элементов. Для всех металлов E° отвечает процессу в кислой среде: $M \rightarrow M^{+n} + ne$; для анионов серы, селена и теллура: $S^{2-} \rightarrow S + 2e$ в щелочных растворах. При составлении таблицы использованы литературные данные («Справочник химика», т. III, 1964; Латимер, 1954; Гаррелс, Крайст, 1968; «Краткий справочник физико-химических величин», 1967 и другие работы).

Величины стандартных электродных потенциалов проверены (согласованы) по изобарным потенциалам. Например, реакция окисления кадмия идет по схеме $Cd \rightarrow Cd^{+2} + 2e$. $\Delta Z^\circ_{\text{реакции}} = \Delta Z^\circ_{Cd^{+2}} - \Delta Z^\circ_{Cd}$. По большинству справочных данных, изобарный потенциал иона кадмия в водной среде составляет $-18,58$, а для твердого вещества, как известно, он равен нулю. Следовательно, по приведенной выше формуле

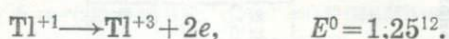
¹¹ В дальнейшем для краткости иногда будем говорить об окислительных потенциалах, подразумевая под ними окислительно-восстановительные. Следует также иметь в виду, что электродные потенциалы по своему значению соответствуют окислительно-восстановительным потенциалам.

$$E^0 = \frac{-18,58}{2 \cdot 23,06} = -0,403 \text{ в.}$$

Аналогичная величина названа в большинстве источников (справочников), она и была принята нами как достоверная и увязанная с ΔZ^0 .

Для серы, селена и теллура E^0 проверялись (рассчитывались) аналогичным образом, только знаки электродных потенциалов брались обратные, чем у ΔZ^0 , так как схема реакции у них иная: $\text{Э}^{-2} \rightarrow \text{Э} + 2e$. В этом случае изобарный потенциал правой части равен нулю (твердое вещество), а от него следует отнять изобарный потенциал левой части, чтобы получить ΔZ реакции. Почти во всех случаях величины изобарных и электродных потенциалов хорошо согласуются между собой. Некоторые затруднения возникли при выборе значений E^0 для серы, селена и теллура, о чем будет сказано ниже.

Стандартные электродные потенциалы висмута и четырехвалентного теллура рассчитаны по стандартным изобарным потенциалам, приведенным в работе Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968). Аналогичным образом определены величины E^0 для Co^{+3} , Tl^{+3} , Sn^{+4} , Pb^{+4} . Они, однако, также выверены по последовательным потенциалам окисления. Например, известны электродные потенциалы реакций (в):



Исходя из этих данных величина E^0 для электродной реакции $\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^{+3} + 3e$ равна $-0,3363 \cdot 1 + (1,25 \cdot 2) = 2,1637 : 3 = 0,721$. Расчет по изобарному потенциалу дал 0,723, т. е. можно говорить практически о полном сходстве. При аналогичных расчетах величины E^0 при реакции металл \rightarrow ион составляют: $\text{Co}^{+3} + 0,422$, $\text{Sn}^{+4} + 0,007$, $\text{Pb}^{+4} + 0,787$, тогда как по изобарным потенциалам они соответственно равны 0,418, 0,007, 0,784. Как видим, сходимость почти полная.

Изобарный потенциал иона рения рассчитан по величине E^0 , взятой из «Справочника химика», т. III (1964).

Стандартные электродные потенциалы серы, селена и теллура в различных источниках указываются разные. Приводим некоторые из величин, характеризующие E^0 окисления отрицательно двухзарядных ионов до нейтрального состояния, а также изобарные потенциалы анионов в водных растворах (табл. 21; электродные потенциалы — в вольтах, изобарные — в ккал/г·ион).

Таблица 21

Автор, источник	Сера		Селен		Теллур	
	E^0	ΔZ^0	E^0	ΔZ^0	E^0	ΔZ^0
Гаррелс, Крайст (1968)		21,96		37,2		52,7
Латимер (1954)*	-0,48	22,1	-0,92	42,6	-1,14	52,7
Грин (Green, 1959)	-0,51		-0,78		-0,92	
«Краткий справочник физико-химических величин» (1967)	-0,447	20,0	-0,92			
Реми (1963)	-0,51		-0,77		-0,91	

* Следует иметь в виду, что у В. М. Латимера принята обратная система знаков E^0 .

¹² В таблицах и в тексте числа без знака — положительные.

В таблице 20 приведены изобарные потенциалы указанных ионов, взятые у Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста, и по ним рассчитаны E^0 . Полученные значения практически совпадают с величинами, указанными В. М. Латимером для селы и теллура и несколько выше — для селена ($-0,807$ вместо $-0,92$ по Латимеру). В то же время величины E^0 для селена и теллура, приведенные Грином, возможно, являются более корректными.

Характеризуя окислительно-восстановительные потенциалы селена и теллура, Б. В. Некрасов (1965, стр. 355) приводит следующие величины (верхнее число относится к кислой среде, нижнее — к щелочной):

	-2	0	+4	+6
Se	-0,40 -0,92	+0,74 -0,37	+1,15 +0,05	
Te	-0,72 -1,14	+0,53 -0,57	+1,02 +0,4	

Потенциал кислородного электрода по Латимеру равен $+0,401$ (для щелочных растворов), т. е. является наиболее высоким в подгруппе кислорода. Приведенные величины для элементов названной подгруппы показывают, что способность разрядки анионов до нейтральных атомов сильно возрастает от кислорода к теллуру (и, наоборот, легкость перехода в состояние отрицательных ионов сильно снижается от кислорода к теллуру). Таким образом, стандартные электродные потенциалы элементов подгруппы соответствуют сильным металлоидным свойствам кислорода и слабым — теллура.

Наиболее подробная сводка стандартных окислительно-восстановительных потенциалов дана в книге Латимера (1954). В таблице 22 приведены (дополнительно к таблице 20) некоторые из этих данных, в основном для халькофильных элементов¹³. Слева указывается восстановитель, справа — его окисленная форма (пары — восстановитель/его окисленная форма). Восстановитель в принципе может восстанавливать любой окислитель, расположенный ниже его в таблице. Однако могут встретиться устойчивые промежуточные соединения, которые помешают полному восстановлению, если их потенциалы будут ниже, чем у восстановителя. Например, пара Tl^+/Tl^{+3} имеет окислительно-восстановительный потенциал, равный $1,25$ в, а Mn^{+2}/MnO_4^- — равный $1,51$ в. Можно было бы ожидать, что Tl^+ будет восстанавливать MnO_4^- с образованием Tl^{+3} и Mn^{+2} . Но, как отмечают Сиенко и др. (1968), на пути от MnO_4^- к Mn^{+2} стоит MnO_2 . Потенциал Mn^{+2}/MnO_2 равен $1,23$ в, так что Tl^+ не может восстанавливать MnO_2 дальше. Поэтому продуктами реакции будут не Tl^{+3} и Mn^{+2} , а Tl^{+3} и MnO_2 .

В общем случае любая пара является окислителем по отношению к другим парам, имеющим более низкие окислительно-восстановительные потенциалы (в таблице расположены выше), и восстановителем — по отношению к парам, имеющим более высокие потенциалы (в таблице расположены ниже).

Рассмотрим некоторые особенности окислительно-восстановительных потенциалов. Из приведенных в таблице 22 данных хорошо видно, что окисление в щелочных условиях происходит при более низких значениях окислительного потенциала, т. е. легче, чем в кислых ус-

¹³ Много сведений об электродных потенциалах в водных средах приведено в «Справочнике химика», т. III (1964).

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (электродные процессы и величины E^0 взяты по Латимеру (1954), состояние пар — в основном по Сиенко и др. (1968)).

Пара	Процесс	$E^0, \text{ в}$
1	2	3
В кислых растворах		
$\text{Ti (тв.)}/\text{Ti}^{+2}$	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{+2} + 2e$	-1,63
$\text{Mn (тв.)}/\text{Mn}^{+2}$	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 2e$	-1,18
$\text{Si (тв.)}/\text{SiO}_2 (\text{тв.})$	$\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	-0,86
$\text{H}_2\text{Te}/\text{Te (тв.)}$	$\text{H}_2\text{Te} \rightarrow \text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0,72
$\text{Tl (тв.)}/\text{TlBr}$	$\text{Tl} + \text{Br}^- \rightarrow \text{TlBr} + e$	-0,658
$\text{Tl (тв.)}/\text{TlCl (тв.)}$	$\text{Tl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{TlCl} + e$	-0,557
$\text{H}_2\text{Se}/\text{Se (тв.)}$	$\text{H}_2\text{Se} \rightarrow \text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0,40
$\text{Ti}^{+2}/\text{Ti}^{+3}$	$\text{Ti}^{+2} \rightarrow \text{Ti}^{+3} + e$	(-0,37)
$\text{Pb (тв.)}/\text{PbSO}_4 (\text{тв.})$	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2e$	-0,356
$\text{Pb (тв.)}/\text{PbCl}_2 (\text{тв.})$	$\text{Pb} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2e$	-0,268
$\text{Sn (тв.)}/\text{SnF}_6^{-2}$	$\text{Sn} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{SnF}_6^{-2} + 4e$	-0,25
$\text{Ge (тв.)}/\text{GeO}_2 (\text{тв.})$	$\text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{GeO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	-0,15
$\text{H}_2 (\text{газ})/\text{H}^+$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$	0,00
$\text{Ti}^{+3}/\text{TiO}^{+2}$	$\text{Ti}^{+3} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}^{+2} + 2\text{H}^+ + e$	0,1
$\text{H}_2\text{S}/\text{S (тв.)}$	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2e$	0,141
$\text{Sn}^{+2}/\text{Sn}^{+4}$	$\text{Sn}^{+2} \rightarrow \text{Sn}^{+4} + 2e$	0,15
$\text{Cu}^+/ \text{Cu}^{+2}$	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{+2} + e$	0,153
$\text{Ag (тв.)}/\text{AgCl}$	$\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + e$	0,222
$\text{Re (тв.)}/\text{ReO}_2 (\text{тв.})$	$\text{Re} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e$	0,252
$\text{Bi (тв.)}/\text{BiO}^+$	$\text{Bi} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e$	0,32
$\text{Re (тв.)}/\text{ReO}_4^-$	$\text{Re} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e$	0,363
$\text{ReO}_2 (\text{тв.})/\text{ReO}_4^-$	$\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e$	0,51
$\text{Te (тв.)}/\text{TeO}_2 (\text{тв.})$	$\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TeO}_2 (\text{кр.}) + 4\text{H}^+ + 4e$	0,529
$\text{Ag (тв.)}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$2\text{Ag} + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e$	0,653
$\text{Se (тв.)}/\text{H}_2\text{SeO}_3$	$\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e$	0,74
$\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$	$\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + e$	0,771
$\text{Hg (ж.)}/\text{Hg}_2^{+2}$	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{+2} + 2e$	0,789
$\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}^{+2}$	$\text{Hg}_2^{+2} \rightarrow 2\text{Hg}^{+2} + 2e$	0,920
$\text{Au (тв.)}/\text{AuCl}_4^-$	$\text{Au} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{AuCl}_4^- + 3e$	1,00
$\text{TeO}_2 (\text{тв.})/\text{H}_6\text{TeO}_6$	$\text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6 (\text{кр.}) + 2\text{H}^+ + 2e$	1,02
$\text{H}_2\text{SeO}_3/\text{SeO}_4^{-2}$	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SeO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2e$	1,15
$\text{Mn}^{+2}/\text{MnO}_2 (\text{тв.})$	$\text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$	1,23
$\text{Tl}^+/\text{Tl}^{+3}$	$\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{+3} + 2e$	1,25

1	2	3
Au(тв.) / Au(OH) ₃	Au + 3H ₂ O → Au(OH) ₃ + 3H ⁺ + 3e	1,45
Pb ⁺² / PbO ₂	Pb ⁺² + 2H ₂ O → PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e	1,455
Mn ⁺² / Mn ⁺³	Mn ⁺² → Mn ⁺³ + e	1,51
Mn ⁺² / MnO ₄ ⁻	Mn ⁺² + 4H ₂ O → MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e	1,51
BiO ⁺ / Bi ₂ O ₄	2BiO ⁺ + 2H ₂ O → Bi ₂ O ₄ + 4H ⁺ + 2e	1,59
PbSO ₄ (тв.) / PbO ₂ (тв.)	PbSO ₄ + 2H ₂ O → PbO ₂ + SO ₄ ⁻² + + 4H ⁺ + 2e	1,685
MnO ₂ (тв.) / MnO ₄ ⁻	MnO ₂ + 2H ₂ O → MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e	1,695
Pb ⁺² / Pb ⁺⁴	Pb ⁺² → Pb ⁺⁴ + 2e	(1,7)
Co ⁺² / Co ⁺³	Co ⁺² → Co ⁺³ + e	1,82
Ag ⁺ / Ag ⁺²	Ag ⁺ → Ag ⁺² + e	1,98

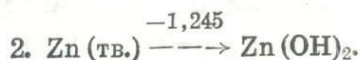
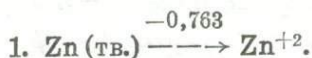
В щелочных растворах

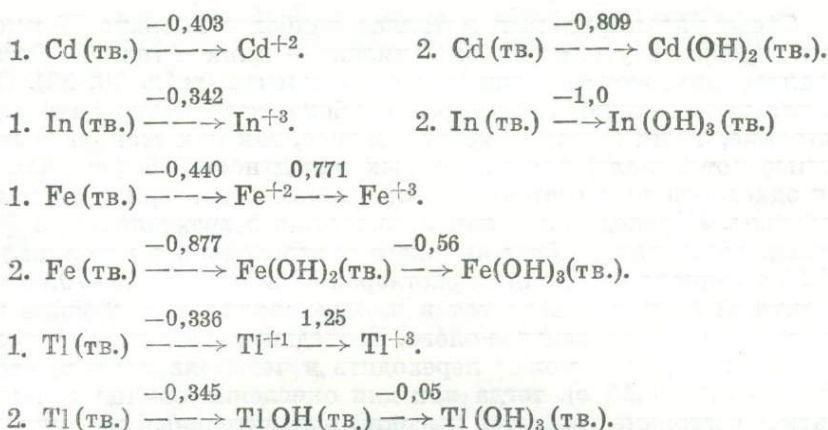
Ca(тв.) / Ca(OH) ₂	Ca + 2OH ⁻ → Ca(OH) ₂ + 2e	-3,03
Sr(тв.) / Sr(OH) ₂ · 8H ₂ O	Sr + 2OH ⁻ + 8H ₂ O → Sr(OH) ₂ · · 8H ₂ O + 2e	-2,99
Ba(тв.) / Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	Ba + 8H ₂ O + 2OH ⁻ → Ba(OH) ₂ · · 8H ₂ O + 2e	-2,97
Mg(тв.) / Mg(OH) ₂	Mg + 2OH ⁻ → Mg(OH) ₂ + 2e	-2,69
Al(тв.) / Al(OH) ₄ ⁻	Al + 4OH ⁻ → H ₂ AlO ₃ ⁻ + H ₂ O + 3e	-2,35
Mn(тв.) / Mn(OH) ₂ (тв.)	Mn + 2OH ⁻ → Mn(OH) ₂ + 2e	-1,55
Zn(тв.) / Zn(OH) ₂	Zn + 2OH ⁻ → Zn(OH) ₂ + 2e	-1,245
Ga(тв.) / Ga(OH) ₄ ⁻	Ga + 4OH ⁻ → H ₂ GaO ₃ ⁻ + H ₂ O + 3e	-1,22
Te ⁻² / Te(тв.)	Te ⁻² → Te + 2e	-1,14
S ₂ O ₄ ⁻² / SO ₃ ⁻²	S ₂ O ₄ ⁻² + 4OH ⁻ → 2SO ₃ ⁻² + 2H ₂ O + 2e	-1,12
Mo(тв.) / MoO ₄ ⁻²	Mo + 8OH ⁻ → MoO ₄ ⁻² + 4H ₂ O + 6e	-1,05
In(тв.) / In(OH) ₃ (тв.)	In + 3OH ⁻ → In(OH) ₃ + 3e	-1,0
SO ₃ ⁻² / SO ₄ ⁻²	SO ₃ ⁻² + 2OH ⁻ → SO ₄ ⁻² + H ₂ O + 2e	-0,93
Se ⁻² / Se(тв.)	Se ⁻² → Se + 2e	-0,92*
Sn(тв.) / Sn(OH) ₃ ⁻	Sn + 3OH ⁻ → HSnO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e	-0,91
Fe(тв.) / Fe(OH) ₂ (тв.)	Fe + 2OH ⁻ → Fe(OH) ₂ + 2e	-0,877
H ₂ (газ) / H ₂ O	H ₂ + 2OH ⁻ → 2H ₂ O + 2e	-0,828
Cd(тв.) / Cd(OH) ₂ (тв.)	Cd + 2OH ⁻ → Cd(OH) ₂ + 2e	-0,809
Co(тв.) / Co(OH) ₂	Co + 2OH ⁻ → Co(OH) ₂ + 2e	-0,73
Ni(тв.) / Ni(OH) ₂	Ni + 2OH ⁻ → Ni(OH) ₂ + 2e	-0,72
As(тв.) / As(OH) ₄ ⁻	As + 4OH ⁻ → AsO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 3e	-0,68
As(OH) ₄ ⁻ / AsO ₄ ⁻³	AsO ₂ ⁻ + 4OH ⁻ → AsO ₄ ⁻³ + 2H ₂ O + 2e	-0,67
Sb(тв.) / Sb(OH) ₄ ⁻	Sb + 4OH ⁻ → SbO ₂ ⁻ + 2H ₂ O + 3e	-0,66

1	2	3
$\text{ReO}_2(\text{тв.})/\text{ReO}_4^-$	$\text{ReO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e$	-0,594
$\text{Re}(\text{тв.})/\text{ReO}_4^-$	$\text{Re} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e$	-0,584
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e$	-0,58
$\text{Re}(\text{тв.})/\text{ReO}_2(\text{тв.})$	$\text{Re} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ReO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e$	-0,576
$\text{Te}(\text{тв.})/\text{TeO}_3^{2-}$	$\text{Te} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e$	-0,57
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{тв.})/\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{тв.})$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + e$	-0,56
$\text{Pb}(\text{тв.})/\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	$\text{Pb} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,54
$\text{S}^{-2}/\text{S}(\text{тв.})$	$\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S} + 2e$	-0,48
$\text{Bi}(\text{тв.})/\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{тв.})$	$2\text{Bi} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e$	-0,44
$\text{Se}(\text{тв.})/\text{SeO}_3^{2-}$	$\text{Se} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e$	-0,366
$\text{Cu}(\text{тв.})/\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв.})$	$2\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,358
$\text{Tl}(\text{тв.})/\text{TlOH}(\text{тв.})$	$\text{Tl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TlOH} + e$	-0,3445
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{тв.})/\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{тв.})$	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e$	-0,080
$\text{TlOH}(\text{тв.})/\text{Tl}(\text{OH})_3(\text{тв.})$	$\text{TlOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Tl}(\text{OH})_3 + 2e$	-0,05
$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{тв.})/\text{MnO}_2(\text{тв.})$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,05
$\text{SeO}_3^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,05
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e$	0,08
$\text{Hg}(\text{ж.})/\text{HgO}(\text{тв.})$	$\text{Hg} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO}(\text{ромб.}) + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,098
$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{тв.})/$ $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{тв.})$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3 + e$	0,1
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{тв.})/\text{Co}(\text{OH})_3(\text{тв.})$	$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 + e$	0,17
$\text{Ag}(\text{тв.})/\text{Ag}_2\text{O}(\text{тв.})$	$2\text{Ag} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,344
$\text{TeO}_3^{2-}/\text{TeO}_4^{2-}$	$\text{TeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{TeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,4
OH^-/O_2	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e$	0,401
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{тв.})/\text{AgO}(\text{тв.})$	$\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e$	0,57
$\text{MnO}_2(\text{тв.})/\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e$	0,60

* В таблице 20 принято значение — 0,807.

ловиях. А. П. Виноградов (1957) отмечает также факт более быстрого окисления твердых гидратов металлов (а не в растворе) по сравнению с ионами (в растворе), т. е. гораздо легче окислить твердый гидрат металла, чем его ионы. Сказанное можно проиллюстрировать величинами E^0 некоторых металлов (1 — кислые растворы, 2 — щелочные растворы, числа — величины E^0).





Как видно из приведенных данных, окислить Fe(OH)₂ до Fe(OH)₃ и TlOH до Tl(OH)₃ гораздо легче, чем ионы Fe⁺² до Fe⁺³ и Tl⁺¹ до Tl⁺³, т. е. окислительные потенциалы ионов (кислая среда) и твердых осадков (щелочная среда) совершенно различны.

Щелочные и щелочноземельные металлы имеют наиболее низкие величины E^0 . Однако их окислительно-восстановительные потенциалы не согласуются с химической активностью согласно положению в периодической системе. Например, активность лития в кислых водных растворах ($E^0 = -3,045$) несколько выше активности цезия ($E^0 = -2,923$) и других щелочных элементов, хотя по положению их в периодической системе, казалось бы, должно быть наоборот. В частности, потенциалы ионизации первого электрона (I) и величины E^0 щелочных металлов изменяются следующим образом:

	Li	Na	K	Rb	Cs
I , эв	5,39	5,14	4,84	4,18	3,89
E^0 , в	- 3,045	- 2,714	- 2,926	- 2,925	- 2,923

т. е. потенциал ионизации лития больше, чем других щелочных металлов, однако его электродный потенциал — меньше. Объясняется это особенностью реакций в водных растворах. Здесь положение равновесия зависит в первую очередь от соотношения между количеством энергии, необходимой для отрыва иона от металла (работа выхода иона), и количеством энергии, выделяющейся при гидратации иона (Киреев, 1959). Среди щелочных металлов ион лития имеет наименьшие размеры, поэтому при одинаковых зарядах молекулы воды притягиваются к нему отрицательными полюсами сильнее, чем к ионам других щелочных металлов, т. е. энергия гидратации иона лития более высокая. В то же время выделение его (иона лития) в раствор облегчается сильным взаимодействием с полярными молекулами воды.

Электродный потенциал также можно рассматривать как суммарную величину энергии, необходимой для выделения из твердого вещества атома в газообразное состояние и его ионизацию, и энергии, выделяющейся при гидратации иона, с учетом аддитивной добавки, определяющей стандартное состояние электрона. Поэтому величина E^0 не соответствует потенциалам ионизации (или электроотрицательности) химических элементов и изменение ее в периодической системе имеет довольно сложный характер.

Среди халькофильных металлов наиболее высокие E^0 имеют золото, серебро, ртуть, а наиболее низкие — цинк и галлий. Остальные металлы занимают промежуточное положение (табл. 20, 22). Судя по E^0 , для меди в кислых растворах наиболее характерно двухвалентное состояние, а для золота — трехвалентное, так как стандартные электродные потенциалы для указанных валентностей более низкие, чем для одновалентных состояний. Для таллия характерно одновалентное состояние. Переход одновалентного таллия в трехвалентную форму в кислых растворах требует высокого окислительного потенциала ($E^0 = 1,25$ в), однако в щелочных растворах E^0 снижается до $-0,05$ в. Двухвалентный свинец окисляется в четырехвалентное состояние гораздо труднее, чем двухвалентное олово. Последнее даже в кислых растворах сравнительно легко может переходить в четырехвалентное состояние ($\text{Sn}^{+2} \rightarrow \text{Sn}^{+4} = 0,15$ в), тогда как для окисления свинца в четырехвалентное состояние требуется высокий окислительный потенциал.

Общий характер изменения стандартных электродных потенциалов по подгруппам халькофильных металлов выражается в увеличении значения E^0 сверху вниз (табл. 20), т. е. в общем симбатно с возрастанием металлических свойств. О характере изменения E^0 в подгруппе кислород—теллур говорилось выше.

Б. В. Некрасов (1965) справедливо отмечает, что ряд напряжений (т. е. ряд стандартных электродных потенциалов) нельзя рассматривать как абсолютную характеристику свойств металлов. Электродные потенциалы зависят от величины pH, концентрации и сочетания веществ в растворах. Некоторые растворенные вещества могут существенно изменять ряд электродных потенциалов. Поэтому при пользовании величинами E^0 не следует забывать, что они отвечают стандартным условиям (водные растворы с одномолярной активной концентрацией реагирующих веществ при температуре 25°C) и различаются в сильнокислых и сильнощелочных растворах. Такие идеальные условия, естественно, при геохимических процессах не соблюдаются. Следовательно, величины E^0 имеют только ориентировочное значение. Однако учитывать их важно для общего понимания геохимического поведения элементов в системах с участием воды и для создания общего представления об окислительно-восстановительных условиях минералообразования. Более детальное рассмотрение этих вопросов требует специальных расчетов величин Eh для предполагаемых условий и использования диаграмм Eh—pH. Правда, в связи с тем, что состав природных многокомпонентных систем (особенно для эндогенных процессов) определить достаточно надежно не представляется возможным, использование указанных диаграмм позволяет только несколько детализировать общие представления о процессах минералообразования.

Хорошим примером использования величин окислительно-восстановительных потенциалов являются работы В. В. Щербины (1939, 1956, 1962, 1966), в которых рассматриваются парагенезисы минералов и формы переноса химических элементов. В. В. Щербина, в частности, отмечает, что в эндогенных процессах рудообразования обстановка характеризуется, как правило, отсутствием свободного кислорода и наличием соединений двух- и трехвалентного железа. Вследствие этого в эндогенных геохимических процессах не имеется соединений, восстанавливаемых двухвалентным железом (т. е. содержащих Co^{+3} , Pb^{+4} , Mn^{+4} и более высоких степеней окисления, V^{+5} , Vi^{+5} и др.) и окисляемых трехвалентным железом (V^{+2} , Cr^{+2} , U^{+3}). Исследовав возможные и запрещенные ассоциации различных ионов в присутствии двух- и трех-

валентных ионов железа, В. В. Щербина получил (для нейтральной и слабокислой среды) следующие результаты (табл. 23 — в скобках указаны валентности)¹⁴.

Таблица 23

В присутствии	Могут присутствовать	Не могут присутствовать
Fe^{+2}	Ti (3; 4), V (3; 4), Cr (3), Mo (5; 6), Mn (2), Co (2), Ni (2), W (6), Pb (2)	V (5), Cr (6), Mn (4), Co (3), Ni (3), Pb (4), $(NO_3)^-$
Fe^{+3}	Ti (4), V (4; 5), Cr (3; 6), Mo (5; 6), Mn (2; 4), Co (2; 3), Ni (2; 3), Pb (2; 4), $(NO_3)^-$	Ti (3), V (3), U (4)

Таким образом, величины окислительно-восстановительных потенциалов могут с успехом использоваться при анализе парагенезисов минералов и характеристике условий минералообразования с участием воды. А так как в подавляющем большинстве случаев в природных условиях реакции протекают с участием жидкой фазы (растворов), то указанные величины имеют важное значение при интерпретации геохимических данных. Следует еще раз напомнить, что эффективность использования окислительно-восстановительных потенциалов зависит от достоверности наших представлений о формах, в которых переносятся и вступают в реакции химические элементы, от их активной концентрации, от сочетания различных форм и элементов, от pH среды. Все эти условия для геохимических процессов в большинстве случаев можно только предполагать в самом общем виде. В то же время окислительно-восстановительные потенциалы позволяют и уточнять условия минералообразования. Например, низкие окислительно-восстановительные потенциалы пар Te^{-2}/Te , Se^{-2}/Se (и S^{-2}/S) дают возможность считать, что указанные элементы поступают в рудные зоны сульфидных месторождений в основном не в форме элементарных анионов, а в виде сложных (комплексных) ионов, имеющих более высокие окислительные потенциалы. В противном случае трудно ожидать образования теллуридов и селенидов золота, серебра, меди, свинца и других элементов, имеющих высокие величины окислительных потенциалов¹⁵.

Комплексообразование вносит огромные коррективы в величины окислительно-восстановительных потенциалов. Окислительно-восстановительные реакции в комплексных соединениях ослабляются. В частности, окисление или восстановление центрального катиона затруднено, так как он экранируется аддентами. Поэтому эффективное использо-

¹⁴ Данные взяты из книги А. А. Саукова (1966).

¹⁵ Сказанное о селене и теллуре справедливо только в том случае, если величины E^0 , приведенные в таблице 20, соответствуют действительности. Мы считаем, что величины E^0 для указанных элементов недостаточно надежны, они, по-видимому, должны быть выше (меньшие отрицательные числа). В частности, по величинам изобарных потенциалов, приведенным в статье И. Б. Дьячковой и И. Л. Ходаковского (1968), стандартные электродные потенциалы пар S^{-2}/S , Se^{-2}/Se и Te^{-2}/Te оказываются равными соответственно — 0,444, — 0,670 и — 0,902.

вание окислительно-восстановительных потенциалов при объяснении геохимических процессов во многом ограничивается недостаточно достоверными представлениями о форме нахождения реагирующих веществ, об их активной концентрации и сочетании различных веществ, а также неполными данными о потенциалах окисления сложных комплексных соединений.

ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Способность веществ вступать в химическое взаимодействие и образовывать соединения друг с другом зависит от их химического свойства. Ранее считали, что чем больше выделяется теплоты в процессе химической реакции данных веществ, тем больше их сродство, а самопроизвольно могут протекать только реакции, сопровождающиеся выделением теплоты (принцип Бертолле, 1867). Однако в химии известно много самопроизвольно протекающих эндотермических реакций. Вполне очевидно, что любая обратимая реакция, в зависимости от концентрации реагирующих веществ, может идти как в прямом, так и в обратном направлении.

Применение термодинамического метода к исследованию этого вопроса (работы Гиббса, Гельмгольца, Л. А. Потылицына, Вант-Гоффа и других ученых) показало, что возможность самопроизвольного течения химической реакции зависит как от ее теплового эффекта, так и от изменения энтропии и соответственно от концентраций реагирующих веществ. Мерой химического сродства является максимальная работа, которую могут совершить силы химического сродства. При постоянных температуре и давлении эта работа характеризуется отрицательной величиной ¹⁶ изменения изобарно-изотермического потенциала, обозначаемого символом ΔZ , который для краткости называют изобарным потенциалом. Следует отметить, что в литературе можно встретить и другие названия и обозначения этой функции. Так, в частности, изобарный потенциал нередко называют свободной энергией, свободной энергией при постоянном давлении, потенциалом Гиббса и т. д.

Изобарный потенциал (ΔZ) реакции связан с ее тепловым эффектом и энтропией уравнением

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH — изменение энтальпии, т. е. тепловой эффект реакции; T — абсолютная температура (°К); ΔS — изменение энтропии. Из уравнения видно, что разность величин ΔH и ΔZ уменьшается с падением температуры, а при 0°К указанные величины равны ($\Delta Z = \Delta H$). Наоборот, при высоких температурах значение энтропийного фактора возрастает, так как величина ΔS обычно не сильно изменяется с температурой, а в члене $T\Delta S$ она умножается на T . Поэтому при высоких температурах ΔZ и ΔH могут иметь разные знаки и, следовательно, использование величин ΔH в качестве меры возможных смещений реакций между веществами в ту или иную сторону является неоправданным. Устойчивыми минеральными ассоциациями могут быть комбинации как с отрицательными, так и с положительными значениями ΔH . Иными словами, знак изменения изобарного потенциала далеко не

¹⁶ В термодинамике принято выделяемую системой теплоту и энергию считать отрицательной, а поглощаемую — положительной.

всегда позволяет судить о знаке теплового эффекта реакции. В то же время при отрицательном значении ΔZ самопроизвольное течение реакции возможно, а при положительном — невозможно (т. е. возможна обратная реакция).

В общем виде, характеризующем любую химическую реакцию при постоянных давлении и температуре¹⁷, величина изменения изобарного потенциала ΔZ равна

$$\Delta Z = RT \ln Q - RT \ln K,$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура (°К); Q и K — произведение активностей (или фугитивностей) продуктов реакции, деленное на произведение активностей исходных веществ: для Q — в неравновесном состоянии, т. е. в начале реакции, для K — после достижения равновесия (константа равновесия данной химической реакции). Если активности (термодинамические концентрации) реагирующих веществ в начале реакции равны единице, то первый член правой части уравнения будет равен нулю ($\ln 1 = 0$) и уравнение примет вид

$$\Delta Z = -RT \ln K.$$

В этом случае величину изменения изобарного потенциала называют стандартным изобарным потенциалом реакции и изображают символом ΔZ^0 . Таким образом,

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K.$$

Подставив ΔZ^0 в общее уравнение, получим

$$\Delta Z = \Delta Z^0 + RT \ln Q.$$

При температуре 298°К (25°С), подставляя значения R и T и переходя от натуральных логарифмов к десятичным, получим следующее уравнение:

$$\Delta Z^0 = -1,364 \lg K.$$

Величины стандартного изобарно-изотермического потенциала образования (кратко — стандартного изобарного потенциала ΔZ^0), стандартной теплоты образования (изменения энтальпии ΔH^0) и стандартной энтропии S^0 для многих веществ, в том числе для газов и ионов водных растворов, приводятся в справочниках и руководствах по физической химии и термодинамике («Справочник химика», 1962; Латимер, 1954; Гаррелс, Крайст, 1968; Карпов и др., 1968 и во многих других работах). В качестве стандартного условия обычно принимается давление 1 атм, температура 25°С. Для чистых твердых веществ и жидкостей за стандартное состояние принимается наиболее стабильная форма вещества (при стандартных давлении и температуре). В случае газа энтропия относится к гипотетическому идеальному газу с парциальным давлением 1 атм, когда энтальпия характеризуется той же величиной, что и энтальпия реального газа при нулевом давлении. Для растворов за стандартное состояние обычно принимается гипотетическое состояние сильно разбавленного раствора. Таким гипотети-

¹⁷ В том смысле, что температура и давление были одинаковы для начального и конечного состояния данных веществ. Термодинамические функции определяются лишь начальным и конечным состоянием взаимодействующих веществ и не зависят от того, каким образом (путем) этот процесс совершается (закон Гесса).

ческим стандартным состоянием является идеальный одномолярный (1 моль на 1000 г воды) раствор. В этих случаях термодинамические активности принимаются равными единице.

В таблице 24 приведены величины стандартных изобарных потенциалов ΔZ^0 (а также ΔH^0 и S^0) для халькофильных и некоторых других элементов и их соединений с кислородом, серой, селеном, теллуром, заимствованные в основном из книги Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1968), из «Справочника химика» (1962), из книги В. М. Латимера (1954). В ней S^0 — энтропия вещества в стандартном состоянии, а ΔH^0 и ΔZ^0 — соответственно изменение энтальпии и изобарного потенциала при образовании данного соединения из простых веществ, когда каждое из реагирующих веществ находится в стандартном состоянии (при температуре 25°C и давлении 1 атм). Для гидратированных ионов (ионы в водном состоянии) имеется в виду образование их из простых веществ. Элементы и их соединения расположены по подгруппам развернутой периодической таблицы.

Указанные в таблице 24 термодинамические величины нельзя считать абсолютно точными. Все данные постоянно пересматриваются и уточняются. В большинстве случаев значения, приводимые в различных опубликованных работах, довольно близки, однако имеется и ряд существенных расхождений, что хорошо видно из сводки термодинамических величин, выполненной И. К. Карповым и др. (1968) с использованием большого количества работ.

Взаимная согласованность всех приведенных в таблице 24 величин нами не проверялась. Выборочно проверены лишь некоторые реакции и соединения исходя из положений о том, что $\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^0_{\text{образования продуктов реакции}} - \sum \Delta H^0_{\text{образования исходных веществ}}$

$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = \sum S^0_{\text{прод. реакции}} - \sum S^0_{\text{исходн. веществ}}$$

$$\Delta Z^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta Z^0_{\text{обр. прод. реакции}} - \sum \Delta Z^0_{\text{обр. исходн. веществ}}$$

$$\Delta Z^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{\text{реакции}} - 298 \Delta S^0_{\text{реакции}}$$

В большинстве случаев согласованность величин оказалась хорошей, однако встречаются и несогласованные значения. Для примера в таблице 25 приведены некоторые из произведенных расчетов. Как видно, термодинамические величины для селенида и теллурида свинца (реакции 10 и 11) не согласуются.

Знак ΔS реакции позволяет судить о ее предпочтительном направлении при изменении температуры. Положительная величина ΔS означает, что при более высоких температурах реакция сильнее смещается в сторону конечных продуктов, а отрицательная — что при более высокой температуре реакция сильнее смещается в сторону исходных веществ (Кемпбел, 1967). При образовании химических соединений из простых веществ о знаке ΔS реакции можно судить (не прибегая к расчетам, подобным приведенным в таблице 25), сравнивая величины ΔH и ΔZ образования продуктов реакции, исходя из уравнения

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta Z.$$

Из этого уравнения, в частности, видно, что при отрицательных значениях ΔH и ΔZ (экзотермическая реакция) ΔS реакции будет положительной (энтропия увеличивается) в том случае, когда абсолютная величина (модуль) ΔZ больше, чем ΔH , и, наоборот, если абсолютная

Таблица 24

Стандартные изобарные потенциалы образования ΔZ° (и ΔH° , S°)

Вещество	Состояние	ΔH° , ккал/моль	S° , кал/ моль·град	ΔZ° , ккал/моль	Ссылка*
1	2	3	4	5	6
Натрий					
Na (металл)	Крист.	0,00	12,2	0,00	1,2,3
Na	Газ.	25,98	36,715	18,67	2,3
Na ⁺	Водн.	-57,279	14,4	-62,589	1,2
Na ₂ O	Крист.	-99,4	17,4	-90,0	1,2,3
NaOH	»	-101,99	12,5	-90,1	1,2
NaOH	Водн.	-112,286	11,9	-100,184	2
Na ₂ S	Крист.	-89,2	23,2	-86,6	1,2
NaCl	»	-98,282	17,30	-91,785	1,2,3
NaCl	Водн.	-97,302	27,6	-93,939	1,2
Калий					
K (металл)	Крист.	0,00	15,2	0,00	1,2,3
K	Газ.	21,51	38,296	14,62	2,3
K ⁺	Водн.	-60,04	24,5	-67,466	2,1
K ₂ O	Крист.	-86,4	20,8	-76,2**	1,2
KOH	»	-101,78	14,2	-89,5	1,2
KOH	Водн.	-115,00	22,0	-105,061	1,2
KCl	Крист.	-104,175	19,76	-97,592	1,2,3
KCl	Водн.	-100,06	37,7	-98,816	1,2
Магний					
Mg (металл)	Крист.	0,00	7,77	0,00	1,3
Mg	Газ.	35,9	35,504	27,6	3
Mg ²⁺	Водн.	-110,41	-28,2	-108,99	1
MgO	Крист.	-143,84	6,4	-136,13	1,3
Mg(OH) ₂	»	-221,00	15,09	-199,27	1,3
MgS	»	-83	12,6	-83,6	1,2
MgCl ₂	»	-153,40	21,4	-141,57	1,3
MgCCl ₃	»	-266	15,7	-246	1,3
Кальций					
Ca (металл)	Крист.	0,00	9,95	0,00	1,2,3
Ca	Газ.	46,04	36,99	37,98	2,3
Ca ²⁺	Водн.	-129,77	-13,2	-132,18	1,2
CaO	Крист.	-151,9	9,5	-144,4	1,2,3
Ca(OH) ₂	»	-235,80	18,2	-214,33	2,3
CaS	»	-115,3	13,5	-114,1	1,2,3
CaF ₂	»	-290,3	16,46	-277,7	1,2,3
CaCl ₂	»	-190,0	27,2	-179,3	1,2,3
CaCO ₃ (кальцит)	»	-288,45	22,2	-269,78	1,2,3
CaMg(CO ₃) ₂ (доломит)	»	—	—	-520,5	1
Барий					
Ba (металл)	Крист.	0,00	16	0,00	1,2,3
Ba	Газ.	41,96	40,699	34,60	2,3
Ba ²⁺	Водн.	-128,67	3	-134,0	1,2
BaO	Крист.	-133,4	16,8	-126,3	1,2,3
Ba(OH) ₂	»	-226,2	22,7	-204,7	1,2
BaS	»	-106,0	18,7	-104,5	1,2
BaSO ₄	»	-350,2	31,6	-323,4	1,2,3
BaCl ₂	»	-205,56	30	-193,8	1,2,3
BaCO ₃ (витерит)	»	-291,3	26,8	-272,2	1,2,3
Молибден					
Mo (металл)	Крист.	0,00	6,83	0,00	1,2,3
Mo	Газ.	155,5	43,462	144,2	2,3
Mo ³⁺	Водн.	—	—	-13,8	1,2
MoO ₂	Крист.	—	—	-120,0	1
MoO ₃	»	-180,33	18,68	-161,95	1,2,3
MoO ₄ ²⁻	Водн.	—	—	-205,42	1
H ₂ MoO ₄ (вероятно, комплекс)	»	-256,4	36	-227	2,1
MoS ₂	Крист.	-55,5	15,1	-53,8	1,2,3
MoS ₂	»	-61,2	18	-57,6	1,2

1	2	3	4	5	6
Марганец					
Mn	Крист.	0,00	7,59	0,00	2,3
Mn	Газ.	68,34	41,493	58,23	3
Mn ⁺²	Водн.	-53,3	-20	-54,4	1,2
Mn ⁺³	»	-27	—	-19,6	1,2
MnO	Крист.	-92,0	14,4	-86,8	1,3
HMnO ₂ ⁻	Водн.	—	—	-120,9	1,2
Mn(OH) ₂ (осажденный)	Крист.	—	—	-147,34	1
Mn ₃ O ₄ (гаусманит)	»	—	—	-306,2	1
Mn ₂ O ₃	»	-232,1	22,1	-212,3	1,2
Mn(OH) ₃	»	-212	23,8	-181	1,2
MnO ₂ (пиролюзит)	»	-124,2	12,7	-111,1	1,2
MnS (зеленый)	»	-48,8	18,7	-49,9	1,3
MnS (осажденный)	»	—	—	-53,3	1,2
MnSO ₄	»	-254,24	26,8	-228,48	1,3
MnCO ₃ (родохрозит)	»	—	—	-195,7	1
Рений					
Re (металл)	Крист.	0,00	10	0,00	2,3
Re	Газ.	189	45,13	179	2,3
ReO ₄ ⁻	Водн.	-190,3	50	-168,3	2
ReS ₂	Крист.	-44,3	20	-45,8	2
Железо					
Fe	Крист.	0,00	6,49	0,00	1,2,3
Fe	Газ.	96,68	43,11	85,76	2
Fe ⁺²	Водн.	-21,0	-27,1	-20,30	1,2
Fe ⁺³	»	-11,4	-70,1	-2,52	1,2
Fe ₂ O ₃ (гематит)	Крист.	-196,5	21,5	-177,1	1,2,3
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	»	-267,0	35,0	-242,4	1,3
Fe(OH) ₂	»	-135,8	19	-115,57	1,2,3
Fe(OH) ₃	»	-197,0	23	-166,0	1,2
FeS	»	-22,72	16,1	-23,32	1,2,3
FeS ₂ (пирит)	»	-42,52	12,7	-39,84	2,3
FeSO ₄	»	-220,5	27,6	-198,3	1,2
FeSe (осажденный)	»	-16,5	—	-13,9	1
FeCl ₂	»	-81,5	28,6	-72,2	2,3
FeCl ₃	»	-96,8	31,1	-80,4	1,2
FeCO ₃ (сидерит)	»	-178,70	22,2	-161,06	1,3
Кобальт					
Co (металл)	Крист.	0,00	6,8	0,00	1,2,3
Co	Газ.	105	42,881	94	2,3
Co ⁺²	Водн.	-14,2	-27	-12,8	1,2
Co ⁺³	»	—	—	28,9	1,2
CoO	Крист.	-55,2	10,5	-49,0	1,2
Co ₃ O ₄	»	—	—	-167,8	1
Co(OH) ₂	»	-129,3	19,6	-109,0	1,2
Co(OH) ₃	»	-174,6	20	-142,6	1,2
CoS (осажденный)	»	-19,3	16,1	-19,8	1,2
CoSO ₄	»	-205,5	27,1	-180,1	1,2
CoCO ₃	»	—	—	-155,57	1,2
Никель					
Ni (металл)	Крист.	0,00	7,20	0,00	1,2,3
Ni	Газ.	101,61	43,592	90,77	2,3
Ni ⁺²	Водн.	-15,3(?)	?	-11,53	1,2
NiO	Крист.	—	—	-51,3	1
NiO ₂	»	—	—	-47,5	1,2
Ni(OH) ₂	»	-128,6	19	-108,3	1,2,3
Ni(OH) ₃	»	-162,1	19,5	-129,5	1,2

1	2	3	4	5	6
NiS(α)	Крист.	—	—	-17,7	1,2
NiS(γ)	»	—	—	-27,3	1,2
NiSO ₄	»	-213,0	18,6	-184,9	1,2,3
NiCO ₃	»	-158,7	21,9	-147,0	1,2
Медь					
Cu (металл)	Крист.	0,00	7,96	0,00	1,2,3
Cu	Газ.	81,52	39,744	72,04	3
Cu ⁺	Водн.	12,4	-6,3	12,0	1,2
Cu ⁺²	«	15,39	-23,6	15,53	1,2
Cu ₂ O	Крист.	-39,84	24,1	-34,98	1,2,3
CuO	»	-37,1	10,4	-30,4	1,2,3
Cu(OH) ₂	»	-106,1	19	-85,3	1,2
Cu ₂ S	»	-19,0	28,9	-20,6	1,2,3
CuS	»	-11,6	15,9	-11,7	1,2,3
Cu ₂ SO ₄	»	-179,2	43,6	-156	1,2
CuSO ₄	»	-184,00	27,1	-158,2	1,2,3
CuSO ₄ ·5H ₂ O (халькантит)	»	-544,45	73,0	-449,3	1,2,3
CuSe	»	-6,6	22,2	-7,9	1,2
CuCl	»	-32,2	21,9	-28,4	1,3
CuCl ₂	»	-52,3	26,8	-42	1,2
CuCO ₃	»	-142,2	21	-123,8	1,2,3
Cu ₃ (CO ₃) ₂ ⁻²	Водн.	—	—	-250,5	1
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (малахит)	Крист.	—	—	-216,44	1
Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ (азурит)	»	—	—	-345,8	1
Серебро					
Ag (металл)	Крист.	0,00	10,206	0,00	1,2,3
Ag	Газ.	69,12	41,322	59,84	2,3
Ag ⁺	Водн.	25,31	17,67	18,430	1,2
Ag ⁺²	»	—	—	64,1	1,2
AgO ⁻	»	—	—	-5,49	1,2
Ag ₂ O	Крист.	-7,306	29,09	-2,586	1,2,3
AgO	»	-6,0	—	2,6	1,2
AgOH	»	—	—	-21,98	1
Ag ₂ S (ромб., α)	»	-7,60	34,8	-9,62	1,2,3
Ag ₂ S (β)	»	-7,01	35,9	-9,36	1,2,3
Ag ₂ SO ₄	»	-170,50	47,8	-147,17	1,2,3
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ⁻³	Водн.	-285,5	—	-247,6	1,2
Ag ₂ SeO ₄	Крист.	-94,7	48,3	-68,5	2,3
AgCl	»	-30,362	22,97	-26,224	1,2,3
Ag ₂ CO ₃	»	-120,97	40,0	-104,48	1,2,3
Золото					
Au (металл)	Крист.	0,00	11,4	0,00	1,2,3
Au	Газ.	82,29	43,12	72,83	2,3
Au ⁺	Водн.	—	—	39,0	1,2
Au ⁺³	»	—	—	103,6	1,2
Au ₂ O ₃	Крист.	19,3	30	39,0	1,2,3
AuO ₃ ⁻³	Водн.	—	—	-5,8	1,2
Au(OH) ₃	Крист.	-100,0	29	-69,3	1,2,3
Цинк					
Zn (металл)	Крист.	0,00	9,95	0,00	1,2,3
Zn	Газ.	31,19	38,45	22,69	2,3
Zn ⁺²	Водн.	-36,43	-25,45	-35,184	1,2
ZnO	Крист.	-83,17	10,5	-76,05	2,3
ZnO ₂ ⁻²	Водн.	—	—	-93,03	1,2
Zn(OH) ⁺	»	—	—	-78,7	1
Zn(OH) ₂	Крист.	-153,5	19,9	-132,6	2
ZnS (сфалерит)	»	-48,5	13,8	-47,4	1,2
ZnS (вюртцит)	»	-45,3	13,8	-44,2	1,2
ZnSO ₄	»	-233,88	29,8	-208,31	1,2,3

1	2	3	4	5	6
ZnSO ₄ ·H ₂ O	Крист.	-310,6	34,9	-269,9	1,2,3
ZnSO ₄ ·6H ₂ O	»	-663,3	86,8	-555,0	1,2,3
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	»	-735,1	92,4	-611,9	1,2,3
ZnSe	»	-84	22,3	-34,7	1,2
ZnCl ₂	»	-99,40	25,9	-88,255	1,2,3
ZnCO ₃	»	-194,2	19,7	-174,8	1,2,3
Кадмий					
Cd (мегаглл, α)	Крист.	0,00	12,3	0,00	1,2,3
Cd (металл, γ)	»	—	—	0,140	1,2
Cd	Газ.	26,97	40,067	18,69	2,3
Cd ⁺²	Водн.	-17,30	-14,6	-18,58	1,2
CdO	Крист.	-60,86	13,1	-53,79	1,2,3
Cd(OH) ₂	»	-133,26	22,8	-112,46	1,2,3
HCdO ₂ ⁻	Водн.	—	—	-86,5	1
CdS	Крист.	-34,5	17	-33,6	1,2,3
CdSO ₄	»	-221,36	32,8	-195,99	1,2,3
CdSO ₄ ·H ₂ O	»	-294,37	41,1	-254,84	1,2,3
CdTe	»	-24,30	22,6	-23,82	1,2,3
CdCl ₂	»	-93,00	28,3	-81,88	1,2,3
CdCl ⁺	Водн.	—	5,6	-51,8	1,2
CdCO ₃	Крист.	-178,7	25,2	-160,2	1,2,3
Ртуть					
Hg (металл)	Жидк.	0,00	18,5	0,00	1,2,3
Hg	Газ.	14,54	41,80	7,59	2
Hg ⁺²	Водн.	41,59	-5,4	39,38	1,2
Hg ₂ ⁺²	»	—	—	36,35	1,2
HgO (красная)	Крист.	-21,68	17,2	-13,990	1,2,3
HgO (желтая)	»	-21,56	17,5	-13,959	1,2,3
Hg(OH) ₂	Водн.	—	—	-65,70	1,2
HHgO ₂ ⁻	»	—	—	-45,42	1,2
Алюминий					
Al (металл)	Крист.	0,00	6,769	0,00	1,2,3
Al	Газ.	75,0	39,303	65,3	2,3
Al ⁺³	Водн.	-125,4	-74,9	-115,0	1,2
Al ₂ O ₃ (корунд)	Крист.	-399,09	12,186	-376,77	1,2,3
Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O (гипсбит)	»	—	33,51	-554,6	1
Al(OH) ₃	Аморфн.	-304,9	17	-271,9	1,2
Al ₂ S ₃	Крист.	-121,6	23	-117,7	1,2
Al ₂ (SO ₄) ₃	»	-820,98	57,2	-738,99	1,2,3
Галлий					
Ga (металл)	Крист.	0,00	10,2	0,00	2,3
Ga	Газ.	66,0	40,38	57,0	2,3
Ga ⁺³	Водн.	-50,4	-83	-36,6	2
Ga ₂ O	Крист.	-82	22	-75,2	2
Ga ₂ O ₃	»	-258	24	-237,2	2
Ga(OH) ⁺²	Водн.	—	—	-89,8	2
Ga(OH) ₂ ⁺	»	—	—	-142,1	2
HGaO ₃ ⁻²	»	—	—	-164	2
H ₂ GaO ₃ ⁻	»	—	—	-178	2
Ga(OH) ₃	Крист.	—	20,3	-199	2
Индий					
In	Крист.	0,00	12,5	0,00	2,3
In	Газ.	58,2	41,51	49,6	2,3
In ⁺³	Водн.	-32,0	-62	-23,7	2
In ₂ O ₃	Крист.	-222,5	29	-200,5	2
In(OH) ⁺²	Водн.	—	—	-55,5	2
In(OH) ₃	Крист.	-214	25	-182	2
InCl	»	-44,5	23	-39,2	2
InCl ₂	»	-86,8	29,2	-75,9	2
InCl ₃	»	-128,4	33	-110,7	2
InCl ₃	Водн.	-152,0	—	—	2

1	2	3	4	5	6
Таллий					
Tl	Крист.	0,00	15,4	0,00	2,3
Tl	Газ.	44,5	43,23	36,2	2
Tl ⁺	Водн.	1,38	30,4	-7,755	2
Tl ⁺³	»	46,8	-42	50,0	2
Tl ₂ O	Крист.	-41,9	23,8	-32,5	2,3
Tl(OH)	»	-56,9	17,3	-45,5	2,3
Tl(OH) ₃	»	-156	24,4	-123,0	2
Tl ₂ S	»	-20,8	39	-21	2
Tl ₂ SO ₄	»	-221,7	52,8	-196,8	2
Tl ₂ Se	»	-18	46,8	-19,8	2
Tl ₂ Te	»	-7	47,3	-8,4	2
TlCl	»	-48,99	25,9	-44,19	2
Кремний					
Si (металл)	Крист.	0,00	4,47	0,00	1,2,3
Si	Газ.	88,04	40,120	77,41	1,2,3
SiO ₂ (кварц)	Крист.	-205,4	10,00	-192,4	1,2,3
SiO ₂ (кristобалит)	»	-205,0	10,19	-192,1	1,2,3
SiO ₂ (тридимит)	»	-204,8	10,36	-191,9	1,2,3
SiO ₂ (стекловатый)	Стекло	-202,5	11,2	-190,9	1,2,3
Германий					
Ge	Крист.	0,00	10,14	0,00	1,2,3
Ge	Газ.	78,44	40,106	69,50	2
Ge ⁺²	Водн.	—	—	0	1
GeO (гидратированный, а)	Крист.	—	—	-69,9	1
GeO (гидратированный, б)	»	—	—	-62,7	1
GeO ₂	»	—	—	-136,1	1
GeO ₂ (осажденный)	»	—	—	-132	1
GeO ₃ ⁻²	Водн.	—	—	-157,9	1
HGeO ₂ ⁻	»	—	—	-92,1	1
HGeO ₃ ⁻	»	—	—	-175,2	1
Олово					
Sn (белое)	Крист.	0,00	12,3	0,00	1,2,3
Sn (серое)	«	0,6	10,7	1,1	1,2,3
Sn	Газ.	72	40,245	64	2,3
Sn ⁺²	Водн.	-2,39	-5,9	-6,275	1,2
Sn ⁺⁴	»	—	—	0,65	1,2
SnO	Крист.	-68,4	13,5	-61,5	1,2,3
SnO ₂	«	—	—	-123,2	1
HSnO ₂ ⁻	Водн.	—	—	-98	1,2
Sn ₂ O ₃ ⁻²	»	—	—	-141,1	1
SnO ₃ ⁻²	»	—	—	-137,42	1
Sn(OH) ₂	Крист.	-138,3	23,1	-117,6	1,2,3
Sn(OH) ₆ ⁻²	Водн.	—	—	-310,5	1,2
Sn(OH) ₄	Крист.	-270,5	29	-227,5	1,2
SnS	»	-18,6	23,6	-19,7	1,2,3
Sn(SO ₄) ₂	»	-393,4	37,1	-346,8	1,2
SnF ₆ ⁻²	Водн.	-474,7	0	-420	1,2
SnCl ₂	Крист.	-83,6	29,3	-72,2	1,2
Свинец					
Pb (металл)	Крист.	0,00	15,51	0,00	1,2,3
Pb	Газ.	46,34	41,890	38,47	2,3
Pb ⁺²	Водн.	0,39	5,1	-5,81	1,2
Pb ⁺⁴	»	—	—	72,3	1,2

1	2	3	4	5	6
PbO (красный)	Крист.	-52,40	16,2	-45,25	1,2,3
PbO (желтый)	»	-52,07	16,6	-45,05	1,2,3
Pb ₃ C ₄	»	-175,6	50,5	-147,6	1,2,3
Pb ₂ O ₃	»	—	—	-98,42	1
PbO ₂	»	-66,12	18,3	-52,34	1,2,3
PbO ₃ ⁻²	Водн.	—	—	-66,34	1
PbO ₄ ⁻⁴	»	—	—	-67,42	1
HPbO ₂ ⁻	»	—	—	-81,0	1,2
Pb(OH) ₂	Крист.	-123,0	21	-100,6	1,2,3
PbS	»	-22,54	21,8	-22,15	1,2,3
PbS ₂ O ₃	»	-150,1	35,4	-134,0	1,2
PbSO ₄	»	-219,50	35,2	-193,89	1,2,3
PbSe	»	-18,0	26,9	-15,4	1,2
PbSeO ₄	»	-148	37	-122	1,2
PbTe	»	-17,5	27,6	-18,1	1,2
PbF ₂	»	-153,5	29	-148,1	1,2,3
PbCl ₂	»	-85,85	32,6	-75,04	1,2,3
PbCO ₃	»	-167,3	31,3	-149,7	1,2,3
PbMoO ₄	»	-265,8	38,5	-231,7	1,2
PbCrO ₄	»	-225,2	36,5	-203,6	1,2
Мышьяк					
As (α, серый)	Крист.	0,00	8,4	0,00	1,2,3
As	Газ.	60,64	41,62	50,74	1,3
As ₄ O ₆ (октаэдрический)	Крист.	-313,94	51,2	-275,36	1,2,3
As ₂ C ₅	»	-218,6	25,2	-184,6	1,2,3
As ₂ O ₅ ·4H ₂ O	»	-500,3	62,6	-411,1	1,2
AsO ⁺	Водн.	—	—	-39,1	1,2
AsO ₂ ⁻	»	—	—	-83,7	1,2
AsO ₄ ⁻³	»	-208	-34,6	-152	1,2
H ₂ AsO ₃ ⁻	»	-170,3	—	-140,4	1,2
H ₂ AsO ₄ ⁻	»	-216,2	28	-178,9	1,2
HAsO ₄ ⁻²	»	-214,8	0,9	-169	1,2
As ₂ S ₃	Крист.	-35,0	26,8	-32,46	1,2
Сурьма					
Sb (металл)	Крист.	0,00	10,5	0,00	1,2,3
Sb	Газ.	60,8	43,06	51,1	1,2,3
Sb ₄ O ₆ (кубический сенармонтит)	Крист.	-336,8	58,8	-298,0	1,2,3
Sb ₄ O ₆ (ромбический валентинит)	»	—	—	-294,0	1
Sb ₂ O ₄	»	-193,3	—	-165,9	1,2
Sb ₂ O ₅	»	-234,4	29,9	-200,5	1,2,3
SbO ⁺	Водн.	—	—	-42,0	1,2
SbO ₂ ⁺	»	—	—	-65,5	1
SbO ₂ ⁻	»	—	—	-82,5	1,2
SbO ₃ ⁻	»	—	—	-122,9	1
Sb ₂ S ₃	Аморфн.	-36,0	30,3	-32,0	1,2
SbS ₂ ⁻	Водн.	—	—	-13	1,2
SbS ₃ ⁻²	»	—	—	-32	1,2
SbF ₃	Крист.	-217,2	25,2	-199,8	1,2
SbCl ₃	»	-91,34	44,5	-77,62	1,2,3
Висмут					
Bi (металл)	Крист.	0,00	13,6	0,00	1,2,3
Bi	Газ.	49,7	44,67	40,4	1,2,3
Bi ⁺³	Водн.	—	—	14,83	1
Bi ₂ O ₃	Крист.	-137,9	36,2	-118,7	1,2,3

1	2	3	4	5	6
Bi_2O_4	Крист.	—	—	-109,0	1,2
Bi_2O_5	»	—	—	-91,57	1
Bi_4O_7	»	—	—	-232,75	1
BiOH^{+2}	Водн.	—	—	-39,13	1
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	Аморфн.	-169,6	24,6	-137	1,2
Bi_2S_3	Крист.	-43,8	35,3	-39,4	1,2,3
BiCl_3	»	-90,61	45,3	-76,23	1,2,3
BiOCl	»	-87,3	20,6	-77,0	1,2,3
BiCl_4^-	Водн.	—	—	-114,2	1,2
Кислород					
O_2	Газ	0,00	49,003	0,00	1,2,3
O_2^-	Водн.	—	—	13,0	1,2
OH^-	»	-54,957	-2,519	-37,595	1,2
H_2O	Газ.	-57,7979	45,106	-54,6357	1,2,3
H_2O	Жидк.	-68,317	16,716	-56,690	1,2,3
H_2O_2	Водн.	-45,68	—	-31,470	1,2
HO_2^-	»	—	—	-15,610	1,2
Сера					
S (ромбическая)	Крист.	0,00	7,62	0,00	1,2,3
S (моноклинная)	»	0,071	7,78	0,023	1,2,3
S	Газ.	53,25	40,085	43,57	1,2,3
S_2	»	29,86	—	19,13	1
S^{-2}	Водн.	—	—	21,96	1
S_2^{-2}	»	—	—	19,75	1
S_3^{-2}	»	—	—	17,97	1
S_4^{-2}	»	—	—	16,61	1
S_5^{-2}	»	—	—	15,69	1
SO_2	Газ	-70,96	59,40	-71,79	1,2,3
SO_3	»	-94,45	61,24	-88,52	1,2,3
SO_3^{-2}	Водн.	-151,9	-7	-116,1	1,2
SO_4^{-2}	»	-216,90	4,1	-177,34	1,2
$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	»	-154	29	-127,2	1
$\text{S}_2\text{O}_4^{-2}$	»	-164	57	-138	1
$\text{S}_2\text{O}_5^{-2}$	»	-232	25	-189	1,2
$\text{S}_2\text{O}_6^{-2}$	»	-280,4	30	-231	1,2
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	»	-324,3	35	-262	1,2
$\text{S}_3\text{O}_6^{-2}$	»	-279	33	-229	1,2
$\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$	»	-290	62	-246,3	1
$\text{S}_5\text{O}_6^{-2}$	»	-281	40	-228,5	1,2
HS^-	»	-4,22	14,6	3,01	1,2
H_2S	Газ	-4,815	49,15	-7,892	1,2,3
H_2S	Водн.	-9,4	29,2	-6,54	1,2
H_2SO_3	»	-145,5	56	-128,59	1,2
H_2SO_4	»	-216,90	4,1	-177,34	1,2
HS_2O_3^-	»	—	—	-129,5	1
HS_2O_4^-	»	—	—	-141,4	1
HSO_3^-	»	-150,09	31,64	-126,03	1
HSO_4^-	»	-211,70	30,32	-179,94	1,2
Селен					
Se (серый гексагональный)	Крист.	0,00	10,0	0,00	1,2
Se	Газ.	48,37	42,21	38,77	1,2
Se_2	»	33,14	60,22	21,15	1,2,3
Se^{-2}	Водн.	31,6	20,0	37,2	1

1	2	3	4	5	6
SeO ₂	Крист.	-55,00	13,6	-41,5	1,2
SeO ₃ ⁻²	Водн.	-122,39	3,9	-89,33	1,2
SeO ₄ ⁻²	»	-145,3	5,7	-105,42	1,2
HSe ⁻	»	24,6	42,3	23,57	1
H ₂ Se	Газ.	20,5	52,9	17,0	1,2,3
H ₂ Se	Водн.	18,1	39,9	18,4	1,2
Теллур					
Te	Крист.	0,00	11,88	0,00	1,2,3
Te	Газ.	47,6	43,64	38,1	2,3
Te ₂	»	41,0	64,07	29,0	1,2,3
Te ₂ ⁻²	Водн.	—	—	52,7	1,2
Te ₂ ⁻²	»	—	—	38,75	1,2
Te ⁺⁴	»	—	—	52,38	1
TeO ₂	Крист.	—	—	-65,32	1
TeO ₃ ⁻²	Водн.	—	—	-93,79	1
TeO ₄ ⁻²	»	—	—	-109,1	1
HTe ⁻	»	—	—	37,7	1,2
H ₂ Te	Газ.	36,9	56	33,1	1,2,3
H ₂ Te	Водн.	—	—	34,1	1,2
H ₂ TeO ₃	Крист.	—	—	-114,36	1
H ₂ TeO ₄	Водн.	—	—	-131,66	1
H ₆ TeO ₆	Крист.	—	—	-245,04	1
TeOOH ⁺	Водн.	—	—	-61,78	1,2
HTeO ₂ ⁺	»	—	—	-62,51	1
HTeO ₃ ⁻	»	—	—	-104,34	1
HTeO ₄ ⁻	»	—	—	-123,27	1
TeCl ₄	Крист.	-77,2	50	-56,7	1,2
TeCl ₆ ⁻²	Водн.	—	—	-137,4	1,2
Фтор					
F ₂	Газ.	0,00	48,6	0,00	1,3
F ⁻	»	18,3	37,917	14,2	1,3
F ⁻	Водн.	-78,66	-2,3	-66,08	1
HF	Газ.	-64,2	41,47	-64,7	1,3
HF	Водн.	-78,66	26	-70,41	1,2
HF ₂ ⁻	»	-153,6	0,5	-137,5	1,2
Хлор					
Cl ₂	Газ.	0,00	53,286	0,00	1,3
Cl ₂	Водн.	—	—	1,65	1,2
Cl ⁻	»	-40,023	13,17	-31,350	1
HCl	Газ.	-22,063	44,617	-22,769	1
HCl	Водн.	-40,023	13,16	-31,350	1
HClO ₄	»	-31,41	43,2	-2,47	1,2
ClO ₄ ⁻	»	-31,41	43,5	-2,57	1

* В ссылках 1 означает, что данные взяты из книги Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста (1963), 2 — из книги В. М. Латимера (1954), 3 — из «Справочника химика» (1962). Если в ссылке указано несколько источников, значит в них имеются все приведенные величины и они одинаковы или отличаются только за счет округления.

** В работах [1 и 2] величина ΔZ° реакции образования K₂O была показана равной — 46,2, что явно неверно. Расчет по имеющимся в таблице данным (ΔH° и S° калия, кислорода и окиси калия) позволяет считать, что более правильной является величина — 76,2.

Проверка согласованности термодинамических величин,
приведенных в таблице 24

Реакции и термодинамические величины образования исходных веществ и продуктов реакции	Изменение при реакции			
	ΔH°	ΔS°	298 ΔS°	ΔZ°
1	2	3	4	5
1. $2K + 1/2O_2 = K_2O$	-86,4	-34,1	-10,2	-76,2
ΔH° 0,0 0,0 -86,4				
S° 30,4 24,5 20,8				
ΔZ° 0,0 0,0 -76,2				
2. $Cu + 1/2O_2 = CuO$	-37,1	-22,06	-6,6	-30,5
ΔH° 0,0 0,0 -37,1				
S° 7,96 24,5 10,4				
ΔZ° 0,0 0,0 -30,4				
3. $Cu + S + 2O_2 = CuSO_4$	-184,0	-86,48	-25,8	-158,2
ΔH° 0,0 0,0 0,0 -184,0				
S° 7,96 7,62 98,0 27,1				
ΔZ° 0,0 0,0 0,0 -158,2				
4. $Cu + S = CuS$	-11,6	+0,32	+0,1	-11,7
ΔH° 0,0 0,0 -11,6				
S° 7,96 7,62 15,9				
ΔZ° 0,0 0,0 -11,7				
5. $2Ag + S = Ag_2S$	-7,60	+6,77	+2,02	-9,62
ΔH° 0,0 0,0 -7,60				
S° 20,41 7,62 34,8				
ΔZ° 0,0 0,0 -9,62				
6. $Zn + S = ZnS$ (сфалерит)	-48,5	-3,77	-1,12	-47,4
ΔH° 0,0 0,0 -48,5				
S° 9,95 7,62 13,8				
ΔZ° 0,0 0,0 -47,4				
7. $Pb + S = PbS$	-22,54	-1,33	-0,39	-22,15
ΔH° 0,0 0,0 -22,54				
S° 15,51 7,62 21,8				
ΔZ° 0,0 0,0 -22,15				
8. $Cu + Se = CuSe$	-6,6	+4,24	+1,26	-7,86
ΔH° 0,0 0,0 -6,6				
S° 7,96 10,0 22,2				
ΔZ° 0,0 0,0 -7,9				
9. $Zn + Se = ZnSe$	-34	+2,35	+0,7	-34,7
ΔH° 0,0 0,0 -34				
S° 9,95 10,0 22,3				
ΔZ° 0,0 0,0 -34,7				
10. $Pb + Se = PbSe$	-18	+1,39	+0,4	-18,4
ΔH° 0,0 0,0 -18				
S° 15,51 10,0 26,9				
ΔZ° 0,0 0,0 -15,4				

1				2	3	4	5
11.	Pb + Te = PbTe			-17,5	+0,21	+0,06	-17,56
ΔH^0	0,0	0,0	-17,5				
S^0	15,51	11,88	27,6				
ΔZ^0	0,0	0,0	-18,1				
12.	Cd + Te = CdTe			-24,30	-1,58	-0,47	-23,83
ΔH^0	0,0	0,0	-24,30				
S^0	12,3	11,88	22,6				
ΔZ^0	0,0	0,0	-23,82				

величина (модуль) ΔZ меньше, чем ΔH , то ΔS реакции имеет отрицательное значение. Например, ΔZ^0 и ΔH^0 образования CuSe из простых веществ (меди и селена) равны соответственно $-7,9$ и $-6,6$ ккал/моль. Следовательно (если считать правильными приведенные величины), ΔS^0 реакции — величина положительная и реакция при повышении температуры должна сильнее смещаться в сторону образования селенида меди.

При рассмотрении данных таблицы 24 обращает на себя внимание то обстоятельство, что абсолютные величины $-\Delta Z^0$ больше, чем $-\Delta H^0$, для некоторых сульфидов, селенидов и теллуридов (MgS, MnS, FeS, CoS, Cu₂S, CuS, Ag₂S, Tl₂S, SnS; CuSe, ZnSe, Tl₂Se; Tl₂Te, PbTe). Проверка их согласованности по способу, использованному при составлении таблицы 25, показала, что это не следствие опечаток или несогласованности. Исключение составляет MgS, для которого величина ΔZ^0 (считая правильным ΔH^0 и S^0) по расчету равна $-82,17$ ккал/моль (вместо $-83,6$ ккал/моль, при $\Delta H^0 = 83$ ккал/моль). Таким образом, если значения ΔH^0 , ΔZ^0 и S^0 верны, можно считать, что повышение температуры должно благоприятствовать образованию из простых веществ некоторых сульфидов, селенидов и теллуридов. При этом не следует забывать, что соединения в твердом виде могут существовать до температуры, не превышающей их точки плавления.

Ф. А. Летников (1965) дал сводку данных по ΔH и ΔZ для многих окислов, силикатов, сульфидов, сульфатов, карбонатов и других соединений (минералов) и рассчитал изобарные потенциалы образования для некоторых минералов. Подбор данных из литературных источников и расчеты были произведены исходя из условия, что абсолютное значение $-\Delta Z$ образования минерала меньше, чем абсолютное значение $-\Delta H$. Иначе говоря, по его данным, повышенные температуры не благоприятствуют образованию любого природного соединения, что противоречит сказанному выше, и, по-видимому, не для всех соединений верно. Вместе с тем Ф. А. Летников, казалось бы, довольно убедительно показал, что понижение абсолютных значений $\frac{-\Delta Z}{n}$ (где n — число атомов кислорода, сульфидной серы, хлора, фтора, селена) отвечает последовательности выделения минералов — от окислов и силикатов до сульфатов, сульфидов, селенидов и сульфосолей. Иными словами, при образовании минералов из расплавов и растворов при общем понижении температуры в первую очередь протекают энергетически выгодные реакции образования окислов и только после того, как будет израсходован кислород, начинается осаждение сульфидов, селенидов, сульфосолей. Причину смены режима кислорода режимом серы в ходе гидротермального процесса Ф. А. Летников объясняет следующим

образом: «При эволюции гидротермального раствора, отвечающей общему противодействию раствора охлаждающему воздействию среды, сначала «сгорает» более «калорийное топливо» — кислород, а затем на смену ему приходит анион с меньшими энергетическими параметрами — сера, поскольку величина — ΔZ для большинства окислов металлов абсолютно выше, чем для их сульфидов» (Летников, 1965, стр. 78, 79). Внутри каждого класса соединений (окислов, силикатов, сульфидов и др.) последовательность выделения минералов, по его убеждению, соответствует ряду понижения абсолютных величин — ΔZ (в расчете на один атом кислорода, сульфидной серы и т. д.).

Однако такие внешне эффектные выводы на основе анализа изменений величин изобарных потенциалов образования минералов теряют свою убедительность при рассмотрении реальной обстановки¹⁸. Рассмотрим это на конкретных примерах.

Необходимо напомнить, что стандартные изобарные потенциалы даются из расчета, что химические соединения образованы из простых веществ, когда каждое из веществ находится в стандартном состоянии (при температуре 25°C). Такими, кстати, потенциалами пользовался и Ф. А. Летников. В природных же условиях в процессах минералообразования участвуют не только простые вещества, но, чаще, и комплексные (сложные) ионы и минералы. Поэтому значения стандартных изобарных потенциалов образования нельзя механически использовать для объяснения процессов минералообразования. Правильнее в таких случаях рассчитывать изобарные потенциалы (их изменение) для конкретных реакций. Однако необходимо заметить, что активные концентрации реагирующих веществ в природных процессах (например, гидротермальных) не являются стандартными. Во всяком случае, вряд ли следует доказывать, что активные концентрации реагирующих веществ всегда составляют 1 моль на 1000 г воды. Несомненно, что при этом оказывают свое влияние и температура, и давление, которые в эндогенных процессах далеки от стандартных. Не подлежит сомнению, что гидротермальные растворы — чрезвычайно сложная химическая система, причем с резко различными концентрациями реагирующих веществ, форма нахождения которых нам не всегда известна. Следовательно, любые термодинамические расчеты для природных (особенно эндогенных) процессов довольно условны и могут служить лишь в качестве самых общих показателей.

Исходя из величин стандартных изобарных потенциалов образования природных сульфатов, можно сделать формальный вывод, что при гидротермальных процессах они выпадают раньше сульфидов, так как абсолютные значения — ΔZ° для первых больше, чем для вторых (см. табл. 24). Однако в природе такой закономерности не наблюдается. Более того, сульфаты наиболее характерны для зоны окисления. Барит — распространенный сульфат среди первичных сульфидных руд полиметаллических месторождений — образуется обычно в заключительную стадию сульфидного минералообразования в условиях высокого окислительного потенциала, совместно с сульфидами свинца.

Принимая, что активные концентрации веществ сопоставимы, произведем условные расчеты изобарных потенциалов реакций исходя из

¹⁸ Мы не собираемся давать критический обзор работы Ф. А. Летникова (1965). Наша задача — лишь показать, что в конкретных геологических процессах нужно рассматривать изобарные потенциалы предполагаемых реакций, а не сопоставлять стандартные изобарные потенциалы образования соединений (минералов) из простых веществ.

предположения, что минералы образовались в результате взаимодействия ионов, и используя ΔZ° , приведенные в таблице 24. Для расчета воспользуемся уравнением

$$\Delta Z^{\circ}_{\text{реакции}} = \sum \Delta Z^{\circ}_{\text{обр. прод. реакции}} - \sum \Delta Z^{\circ}_{\text{обр. исходн. веществ}}$$



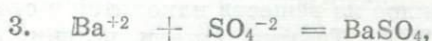
$$\Delta Z^{\circ} \quad -134,0 \quad 21,96 \quad -104,5,$$

$$\Delta Z^{\circ}_{\text{реакции}} = (-104,5) - (-134,0) - (+21,96) = +7,54 \text{ ккал/моль.}$$



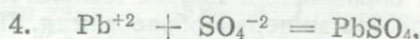
$$\Delta Z^{\circ} \quad -5,81 \quad 21,96 \quad -22,15,$$

$$\Delta Z^{\circ}_{\text{реакции}} = (-22,15) - (-5,81) - (+21,96) = -38,3 \text{ ккал/моль.}$$



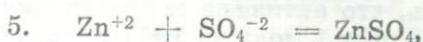
$$\Delta Z^{\circ} \quad -134,0 \quad -177,34 \quad -323,4,$$

$$\Delta Z^{\circ}_{\text{реакции}} = (-323,4) - (-134,0) - (-177,34) = -12,06 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta Z^{\circ} \quad -5,81 \quad -177,34 \quad -193,89,$$

$$\Delta Z^{\circ}_{\text{реакции}} = (-193,89) - (-5,81) - (-177,34) = -10,74 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta Z^{\circ} \quad -35,18 \quad -177,34 \quad -208,31,$$

$$\Delta Z^{\circ}_{\text{реакции}} = (-208,31) - (-35,18) - (-177,34) = +4,21 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta Z^{\circ} \quad 15,53 \quad -177,34 \quad -158,2,$$

$$\Delta Z^{\circ}_{\text{реакции}} = (-158,2) - (+15,53) - (-177,34) = +3,61 \text{ ккал/моль.}$$

Расчеты ΔZ° реакций хорошо согласуются с парагенезисами и условиями нахождения сульфидов и сульфатов в полиметаллических рудах. Они подтверждают, что при эндогенном формировании полиметаллических руд барит образуется не раньше главных сульфидных минералов, что абсолютная величина $-\Delta Z^{\circ}$ реакции его образования меньше, чем сульфида свинца (реакция 2 и 3). Вместе с тем расчеты показывают, что для гидротермальных условий самопроизвольное образование кристаллических сульфатов меди и цинка не характерно, поскольку ΔZ° реакций 5 и 6 имеют положительные значения¹⁹. То же самое можно сказать и в отношении сульфата свинца. Пара барит и галенит устойчивее, чем сульфид бария и англезит:

¹⁹ Как хорошо растворимые соединения, сульфаты меди и цинка должны иметь более высокие абсолютные значения $-\Delta Z^{\circ}$ образования в растворе (в водном состоянии) по сравнению с ΔZ° для кристаллического состояния (значения последних приняты при расчетах ΔZ° реакций). Поэтому изобарные потенциалы реакций 5 и 6 для «водного» состояния могут иметь нулевые или даже (небольшие) отрицательные значения.



$$\Delta Z^\circ \quad -104,5 \quad -193,89 \quad -323,4 \quad -22,15,$$

$$\Delta Z^\circ_{\text{реакции}} = (-323,4) + (-22,15) - (-104,5) - (-193,89) = -47,16 \text{ ккал/моль}.$$

В приведенных расчетах следует обратить внимание на резко различные величины ΔZ° образования сульфатов из простых веществ и ΔZ° реакций образования из ионов. Эти величины соответственно равны (ккал/моль): $-323,4$ и $-12,06$ — для сульфата бария; $-193,89$ и $-10,74$ — для сульфата свинца; $-208,31$ и $+4,21$ — для сульфата цинка; $-158,2$ и $+3,61$ — для сульфата меди (реакции 3—6).

Сульфид бария, как известно, хорошо растворимое соединение и для природных условий не характерен. Это подтверждает величину ΔZ° реакции образования его из ионов бария и серы, которая имеет положительное значение (реакция 1). Такая же картина получается при расчете аналогичных реакций для сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов (натрия, калия, рубидия, магния, стронция и др.). Между тем стандартные изобарные потенциалы образования этих соединений из простых веществ имеют высокие отрицательные значения, превосходящие по абсолютной величине таковые для сульфидов халькофильных металлов (свинца, цинка, меди и др.), хотя именно последние и существуют в природе и для них ΔZ° реакций образования из ионов имеют отрицательные значения.

Таким образом, приведенные примеры показывают, что величины стандартных изобарных потенциалов образования соединений из простых веществ не характеризуют последовательность выделения и закономерность нахождения минералов в природных условиях. Целесообразнее рассматривать не ΔZ° образования, а ΔZ° предполагаемых реакций. В противном случае невозможно правильно объяснить наблюдаемые парагенетические ассоциации минералов.

Приведенные примеры относятся к гипотетическим условиям, когда активные концентрации реагирующих веществ сопоставимы, точнее — равны единице, когда в реакции участвует ограниченное число простых ионов. Однако они не учитывают того факта, что природные реакции минералообразования часто происходят с участием большого количества более сложных, комплексных ионов, а активные концентрации реагирующих веществ резко различны и обычно незначительны. Также условно принимается, что давление и температура соответствуют стандартным условиям (25°C и 1 атм). Поэтому еще раз подчеркиваем, что такие расчеты сугубо ориентировочны, как самые общие показатели процесса отложения минералов в результате идеализированных химических реакций в растворе (расплаве). Еще менее применимы они для процессов метасоматических, сопровождающихся привнесением — выносом компонентов.

Рассмотрим влияние активной концентрации реагирующих веществ на величину изобарного потенциала на примере образования PbSO_4 при реакции соответствующих ионов. Как уже было показано, ΔZ° такой реакции равно $-10,74$ ккал/моль. Отсюда константа равновесия (в данном случае произведение растворимости) реакции



составляет

$$\lg K = \frac{10,74}{-1,364} = -7,9, \text{ т. е. } K = 10^{-7,9}.$$

Пусть активная концентрация Pb^{+2} составляет 10^{-6} моль на 1000 г воды, а аниона SO_4^{-2} равна 10^{-3} . Рассчитаем изобарный потенциал реакции по уравнению

$$\Delta Z = \Delta Z^{\circ} + RT \ln Q.$$

При температуре $25^{\circ}C$

$$\Delta Z = \Delta Z^{\circ} + 1,364 \lg Q,$$

т. е. для данной реакции

$$\Delta Z = \Delta Z^{\circ} + 1,364 \lg \frac{[PbSO_4]}{[Pb^{+2}][SO_4^{-2}]}.$$

Подставив в уравнение значения ΔZ° и активных концентраций ионов, зная, что концентрация англезита, как и любого твердого вещества, равна единице, получим, что

$$\begin{aligned} \Delta Z &= (-10,74) + 1,364 \lg (10^6 \cdot 10^3) = (-10,74) + (1,364 \cdot 9) = \\ &= +2,54 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

В принятых условиях осаждения англезита не происходит, так как изобарный потенциал имеет положительное значение. Активные концентрации реагирующих веществ (ионов) ниже, чем произведение растворимости. Однако в этих условиях могут осаждаться другие сульфаты, имеющие более низкие абсолютные величины — ΔZ° реакций, если концентрации их катионов будут высокими. Этот небольшой пример показывает, что при расчете изобарных потенциалов конкретных реакций минералообразования необходимо знать (или хотя бы реально представлять) величины активных концентраций реагирующих веществ (ионов).

Широко распространено мнение, что последовательность отложения минералов из сложных растворов отражает их относительную растворимость, т. е. вначале выделяются сравнительно труднорастворимые, а затем — более растворимые. При этом порядок выпадения минералов устанавливается наблюдением, показывающим, что более ранние минералы замещаются более поздними. Противоречие, которое заключено в утверждении, что ранние менее растворимые минералы замещаются более поздними и более растворимыми, обычно не рассматривается. Также противоречиво утверждение, что порядок выделения минералов соответствует ряду понижения абсолютных величин — ΔZ° , характеризующих количество свободной энергии, которое выделяется при образовании данного минерала из простых веществ, находящихся в стандартных состояниях (и в стандартных условиях). В этом случае остается не объясненным, как энергетически более «прочные» минералы замещаются менее «прочными»²⁰.

Например, абсолютные величины — ΔZ° образования сульфидов выше, чем соответствующих им по катионам селенидов и теллуридов (см. табл. 24). И минераграфические исследования показывают, что теллуриды и селениды выделялись в полиметаллических рудах гидротермальных месторождений позднее главных сульфидных минералов (Покровская и др., 1966; Аксенов и др., 1968), так как иногда наблю-

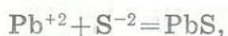
²⁰ Сказанное относится также к утверждению, что последовательность выделения минералов соответствует понижению энергии их кристаллических решеток, т. е. минералы с большей энергией кристаллической решетки замещаются минералами с меньшей энергией кристаллической решетки.

дается замещение ими сульфидов. Причины такого замещения требуют объяснения.

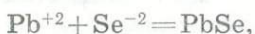
Необходимо признать, что «вообще не может быть какой-то одной энергетической функции минерала, которой бы универсально определялась его устойчивость в разнообразных процессах глубинного минералообразования», как правильно указывает А. А. Маракушев (1969). Это утверждение справедливо и для минералообразования на поверхности и вблизи поверхности. Все зависит от условий, из которых огромное значение имеет качественный и количественный состав системы. Например, любой труднорастворимый минерал будет растворяться, если в водном растворе активная концентрация составляющих его ионов ниже, чем дает произведение растворимости. Труднорастворимые сульфиды в поверхностных условиях окисляются (вернее, обычно окисляется сера сульфидная до сульфатного состояния) и образуют некоторые хорошо растворимые сульфаты, которые затем переходят в менее растворимые карбонаты. Однако, если в растворе будет много ионов SO_4^{-2} и мало CO_3^{-2} , то карбонаты могут не образоваться (это можно рассчитать по произведениям растворимости — ПР).

Более позднее выделение селенидов и теллуридов по сравнению с сульфидами логически объясняется тем, что селен и теллур поступали в рудные зоны (в количестве, достаточном для их осаждения в виде самостоятельных минералов) позднее серы. Фактический материал по распределению селена и теллура в рудах и минералах гидротермальных полиметаллических месторождений не противоречит сказанному (Синдеева, 1959; Литвинович, 1966 а, б и многие другие). Однако замещение сульфидов минералами селена и теллура, судя по значениям их стандартных изобарных потенциалов образования из простых веществ, казалось бы, не может иметь места.

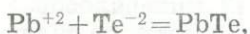
Иной вывод получается при рассмотрении реакции образования минералов из ионов (в водном растворе). Например, изменение стандартного изобарного потенциала при реакциях образования сульфида, селенида и теллурида свинца (ΔZ° реакций) из соответствующих ионов составляет



$$\Delta Z^\circ - 5,81 \quad 21,96 - 22,15; \Delta Z^\circ_{\text{реакции}} = -38,3 \text{ ккал моль.}$$



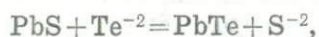
$$\Delta Z^\circ - 5,81 \quad 37,2 - 15,4; \Delta Z^\circ_{\text{реакции}} = -46,79 \text{ ккал/моль.}$$



$$\Delta Z^\circ - 5,81 \quad 52,7 - 18,1; \Delta Z^\circ_{\text{реакции}} = -64,99 \text{ ккал/моль.}$$

Как видим, абсолютные значения — ΔZ° реакций для селенида и теллурида свинца выше, чем для сульфида свинца. Аналогичная картина наблюдается при расчетах абсолютных значений ΔZ° для сульфидов, селенидов и теллуридов меди, цинка, кадмия и других халькофильных металлов, так как разность между ΔZ° образования (из простых веществ) сульфида — селенида и сульфида — теллурида обычно не превышает разности между ΔZ° образования Se^{-2} и S^{-2} , а также Te^{-2} и S^{-2} (см. табл. 24). Следовательно, в стандартных условиях, при сопоставимых активных концентрациях простых анионов серы, селена и теллура (вернее, когда активности будут равны 1 молю на 1000 г воды), сульфиды должны осаждаться после теллуридов и селенидов. В

природных процессах этого обычно не наблюдается, что объясняется в первую очередь незначительными активными концентрациями в растворах селена и теллура по сравнению с серой. По-видимому, сопоставимые концентрации названных элементов в растворах появляются только к концу гидротермального процесса минералообразования, когда главное количество привнесенной серы уже осадилось в виде сульфидов. В таких условиях замещение сульфидов теллуридами и селенидами вполне реально. Оно может происходить по такой, примерно, схеме:



$$\Delta Z^{\circ} - 22,15 \quad 52,7 \quad -18,1 \quad 21,96; \Delta Z^{\circ}_{\text{реакции}} = -26,96 \text{ ккал/моль.}$$

В приведенном примере (отрицательное значение ΔZ° реакции) замещение сульфида теллуридом может происходить при близких молекулярных объемах (MV) замещаемого и замещающего минералов или когда MV минерала, который замещает, меньше, чем MV минерала, который замещается. (При замещении необходимо рассматривать энергетический эффект реакции на единицу объема, а не на моль.)

Сказанное позволяет сделать следующие общие выводы в отношении использования изобарных потенциалов в геохимии при объяснении реакций минералообразования и последовательности выпадения минералов.

1. Из всех возможных реакций минералообразования самой вероятной является та, отрицательное значение изобарного потенциала которой имеет наибольшую абсолютную величину. При реакциях замещения одних минералов другими следует рассматривать энергетический эффект реакции на единицу объема, а не на моль.

2. Использование стандартных изобарных потенциалов образования соединений из простых веществ (величины которых приводятся в справочниках) в качестве показателя последовательности выделения минералов неоправдано. Они не характеризуют последовательности выделения и закономерности нахождения минералов в природных условиях. Рациональнее пользоваться стандартными изобарными потенциалами предполагаемых реакций, используя ΔZ° образования исходных веществ и продуктов реакции. В последнем случае ΔZ° реакций будут согласованы со стандартными электродными потенциалами и произведениями растворимости в стандартных условиях.

3. Стандартные изобарные потенциалы реакций могут служить лишь самыми общими, сугубо ориентировочными показателями. Реальные же изобарные потенциалы реакций минералообразования невозможно более или менее достоверно определить, не зная качественного и количественного состава сложной, многокомпонентной геохимической системы (концентрации и форм нахождения веществ, E_h , pH), а также температуры и давления. Для эндогенных процессов указанные параметры нам во многом не известны, их можно только с той или иной достоверностью предполагать.

4. Расчеты изобарных потенциалов предполагаемых реакций должны согласовываться с наблюдаемыми парагенетическими ассоциациями минералов, с последовательностью их образования. При этом становится очевидным факт, что порядок выделения минералов часто не соответствует порядку понижения абсолютных величин $-\Delta Z^{\circ}$ реакций их образования. Наиболее логичным объяснением этого являются: а) резко различные активные концентрации веществ; б) неодновременное поступление веществ в систему, где происходило минерало-

образование. Вследствие этого минералы, которые в случае сопоставимых концентраций составляющих их компонентов должны были бы, казалось, образоваться раньше, выделяются иногда позднее и замещают ранее выделившиеся минералы.

5. Несмотря на сугубо ориентировочный характер, величины изобарных потенциалов предполагаемых реакцией минералообразования вносят уточнения в наши представления об условиях и процессах минералообразования в такой же мере, как окислительно-восстановительные потенциалы и произведения растворимости.

ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК МИНЕРАЛОВ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ (ЭКИ) И ПАРАГЕНЫ А. Е. ФЕРСМАНА

А. Е. Ферсман, разрабатывая пути анализа энергетики природных процессов, подробно изложил свои взгляды в III томе «Геохимии», опубликованном в 1937 г. По его мнению, в основу геоэнергетического анализа природных процессов следует положить величины энергии кристаллических решеток минералов. Под энергией решетки данного минерала подразумевается то количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы разъединить ионы решетки. Она численно равна (но обратна по знаку) количеству энергии, которое было выделено при образовании данного минерала из ионов (*ккал/моль*).

Согласно А. Е. Ферсману, энергия кристаллических решеток минералов определяет многие их свойства, «парагенезис как по отношению к образованию самой ассоциации минералов, так и их последовательной смены», «намечает энергетические уровни ассоциаций минералов и горных пород», «дает указание о направлении изоморфного замещения» и т. д. (Ферсман, 1937, стр. 151—152). Он показал, что в охлаждающейся системе обычно сначала выделяются соединения (минералы) с большей энергией решеток, а затем — с меньшей, т. е. порядок образования минералов следует ряду понижения величин энергии их кристаллических решеток.

Энергию кристаллической решетки U обычно определяют экспериментально (эмпирически). Она включает в себя теплоту образования данного соединения из простых веществ ΔH° , теплоту сублимации металла (перевод его в газообразное, атомарное состояние) σ и диссоциации неметалла (металлоида) на атомы D , энергию ионизации металла I и сродства к электрону металлоида E . Следовательно,

$$U = \Delta H^\circ - \sigma - D - I + E.$$

В этом уравнении знак минус означает, что количество теплоты (энергии), выделяющейся при образовании соединения из ионов, увеличивается на указанную величину, а плюс — уменьшается.

Энергия кристаллической решетки минерала по абсолютной величине во много раз превышает энтальпию его образования из простых веществ. Например, для сфалерита $\Delta H^\circ = -48,5$ ккал/моль, а $U = -852$ ккал/моль.

Определение U эмпирически не дает абсолютно надежных результатов и может иметь существенные ошибки, так как величины, входящие в приведенное уравнение, не всегда достаточно точны. Например, ранее мы отмечали, что величины потенциалов ионизации и сродства к электрону для ряда элементов точно не установлены. Особенно боль-

шие ошибки получаются при вычислении энергии кристаллических решеток сложных соединений, включающих комплексные ионы.

Величина U интересна в том отношении, что указывает на количество теплоты (энергии), которое выделяется при образовании данного минерала из ионов, а ионы имеют определяющее значение в геохимии, тогда как простые вещества — очень небольшое. Однако энергия кристаллической решетки минерала, по существу, представляет собой теплоту его образования из газа, представленного ионами, составляющими минерал. Подавляющее же количество реакций образования минералов происходит в жидкой фазе. При этом формы нахождения реагирующих веществ достоверно неизвестны. Можно только полагать, что в большинстве случаев процессы отложения минералов, являющиеся результатом протекавших в растворе (или в расплаве) химических реакций, идут с участием сложных соединений (Щербина, 1956). Не зная их состава, невозможно достоверно определить тепловой эффект реакции. Кроме того, в растворах ионы всегда гидратированы. В процессе реакции затрачивается энергия на дегидратацию ионов, образующих минерал, и выделяется энергия гидратации ионов, переходящих в раствор. Поэтому величины U , определенные по приведенному выше уравнению, в таких случаях не соответствуют энергетическим эффектам конкретных реакций.

Определение U производится исходя из предположения о сопоставимых концентрациях реагирующих веществ (активность их принимается равной единице), в то время как в природных условиях концентрации веществ резко различны.

Н. В. Белов (1963) в одном из своих докладов отмечал, что «... громадное большинство химических реакций осуществляется и завершается в жидкой фазе..., и именно здесь, в жидкой фазе, выделяются все те калории..., которые мы так тщательно учитываем, выписывая цифры баланса кристаллической решетки. На выделение же создавшегося (в жидкой фазе) соединения в твердом кристаллическом виде требуется (при этом выделении освобождается) лишь относительно небольшое количество энергии... эта энергия измеряется малыми калориями, которые нужно сопоставить с примерно тем же числом больших калорий, которые измеряют «энергию кристаллической решетки» (стр. 14).

Как видно из сказанного, величины U минералов не являются универсальными константами. Их значение (роль) для анализа геохимических процессов не следует, конечно, сильно преувеличивать, но тем не менее не следует ими и пренебрегать, так как в настоящее время нет других универсальных энергетических констант, которые бы во всех случаях идеально объясняли ход геохимических процессов. Однако экспериментальных данных по энергии кристаллических решеток минералов или данных для ее расчета мало (особенно для сложных соединений). Поэтому требовалось найти удобные и быстрые методы расчета величины U для любого минерала.

Придавая исключительно важное значение величинам энергии кристаллических решеток минералов для анализа природных процессов (и, в частности, последовательности образования минералов), А. Е. Ферсман поставил перед собой задачу — «найти такие энергетические показатели отдельных ионов, которые могли бы тем или иным путем приводить к выводу энергии (решетки) самого соединения этих элементов в стехиометрических отношениях его формулы» (Ферсман, 1937, стр. 88). В основу решения такой задачи он положил анализ уравнения А. Ф. Капустинского для расчета энергии кристаллических решеток бинарных соединений (*ккал/моль*):

$$U = 256,1 \frac{nW_k W_a}{r_a + r_k},$$

где n — число ионов в соединении (минерале), W_k и W_a — валентности катиона и аниона, r_k и r_a — радиусы катиона и аниона для решеток типа хлористого натрия.

Это уравнение говорит о том, что энергия кристаллической решетки бинарного соединения определяется числом его структурных единиц (числом ионов в молекуле), их размерами и валентностями. Следовательно, замена одного иона другим, имеющим одинаковый заряд (валентность) и радиус, хотя и приведет к образованию другого химического соединения, но это соединение будет иметь ту же энергию кристаллической решетки. Таким образом, приведенное уравнение не учитывает электронных конфигураций атомов, определяющих их положение в периодической системе элементов, и связанных с этим различий электроотрицательностей, поляризационных и других свойств, предопределяющих тип и прочность химической связи различных атомов. В этом отношении приведенное уравнение для расчета энергии кристаллической решетки минералов имеет довольно общий характер и недостаточно точно.

В результате многочисленных расчетов различными способами А. Е. Ферсман (1937) предложил несколько систем энергетических показателей ионов, названных им эками. Эк характеризует, по А. Е. Ферсману, количество энергии, выделяемое данным ионом при образовании кристаллической решетки из рассеянных ионов. Величины экв даются в условных единицах, которые при умножении на 11,1 переводятся в электрон-вольты, а помноженные на 256,1 — в ккал на грамм-ион вещества. Значение эка иона, деленное на его валентность, названо экком, т. е. характеризует количество выделяемой ионом энергии на единицу валентности. В таблице 26 приведены величины экв простых и некоторых комплексных ионов, предложенные А. Е. Ферсманом в 1939 г. как более надежные из всех рассчитанных им систем экв²¹. Они определены им главным образом на основе экспериментальных данных по энергии кристаллических решеток. В тех случаях, когда экспериментальные данные отсутствовали, была взята величина, вычисленная из уравнения А. Ф. Капустинского.

Как указывает А. Е. Ферсман (1939), из теоретических и из расчетных данных выяснилось, что величина эка связана прежде всего с квадратом валентности, с одной стороны, и величиной радиуса иона, с другой, следующим образом:

$$\text{ЭК} = K \frac{W^2}{2r}.$$

Величина коэффициента K для простых и сложных анионов равна единице, для катионов — близка к единице.

В соответствии со сказанным, в подгруппах развернутой периодической таблицы элементов величины экв уменьшаются в общем (не рассматривая детали) сверху вниз, согласно с увеличением радиусов ионов, а в периодах (в горизонтальном направлении) в левой и правой частях таблицы — резко увеличиваются слева направо, согласно возрастанию валентности и уменьшению радиусов ионов. В этом же направлении возрастают и величины экв.

²¹ Более подробные сведения об эках смотри в работах А. Е. Ферсмана (1937, 1939, 1958). Методы расчета экв изложены А. А. Сауковым (1966).

Таблица 26

Энергетические показатели (эки) и парагены А. Е. Ферсмана
(1937, 1939)

Атом- ный номер	Элемент	Валент- ность	Радиус иона	ЭК	Параген
1	2	3	4	5	6
1	Водород	-1	1,54	0,32	~0,1
	»	+1	0,17	1,10	0,1
	» [OH]	-1	1,33	0,37	—
	» [SH]	-1	1,99	0,23	—
3	Литий	+1	0,78	0,55	0,3
4	Бериллий	+2	0,34	2,65	2,0
5	Бор	+3	0,20	6,00	—
	» [BO ₃]	-3	2,68	1,63	1,5
6	Углерод	+4	0,15	12,20	12
	» [CO ₃]	-2	2,57	0,78	0,5
7	Азот	-3	1,25	3,60	—
	»	+5	0,15	19,75	—
	» [NO ₃]	-1	2,57	0,19	0,2
8	Кислород	-2	1,32	1,55	1,5
9	Фтор	-1	1,33	0,37	0,4
11	Натрий	+1	0,98	0,45	0,5
12	Магний	+2	0,78	2,10	4,0
13	Алюминий	+3	0,57	4,95	7,5
	» [AlO ₄]	-5	3,15	4,00	6,0
14	Кремний	+4	0,39	8,60	10,0
	» [SiO ₄]	-4	2,90	2,75	4,0
15	Фосфор	-3	1,65	2,70	—
	»	+5	0,35	15,50	—
	» [PO ₄]	-3	3,00	1,50	2,0
16	Сера	-2	1,74	1,15	1,3
	» [SO ₄]	-2	2,95	0,68	0,5
17	Хлор	-1	1,81	0,25	0,3
	» [ClO ₄]	-1	2,36	0,21	—
19	Калий	+1	1,33	0,36	0,35
20	Кальций	+2	1,06	1,75	2,0
21	Скандий	+3	0,83	4,65	4,0
22	Титан	+3	0,69	4,65	5,0
	»	+4	0,64	8,40	9,0
	» [TiO ₄]	-4	3,28	2,45	—
23	Ванадий	+3	0,65	5,32	—
	»	+5	0,40	15,12	5,0?
24	Хром	+3	0,64	4,75	8,0
	» [CrO ₄]	-2	3,00	0,67	1,0
25	Марганец	+2	0,91	2,00	3,0
	»	+4	0,52	9,10	—
26	Железо	+2	0,83	2,12	6,0
	»	+3	0,67	5,15	—
	» [FeO ₄]	-5	3,25	3,85	5,0
27	Кобальт	+2	0,82	2,15	5,0
28	Никель	+2	0,78	2,18	8,0
29	Медь	+1	0,96	0,70	0,7
	»	+2	—	2,10	2,0
30	Цинк	+2	0,83	2,20	2,0
31	Галлий	+3	0,62	5,41	2,0
32	Германий	+4	0,44	10,53	—
33	Мышьяк	-3	1,70	2,65	2,5
	»	+5	—	15,20	—
	» [AsO ₄]	-3	2,95	1,53	—
34	Селен	-2	1,91	1,10	1,0
35	Бром	-1	1,96	0,22	0,2

1	2	3	4	5	6
37	Рубидий	+1	1,49	0,33	0,3
38	Стронций	+2	1,27	1,53	1,5
39	Иттрий	+3	1,06	3,95	4,0
40	Цирконий	+4	0,87	7,85	8,0
	» [ZrO ₄]	-4	3,50	2,30	—
41	Ниобий	+5	0,69	13,60	—
42	Молибден	+4	0,68	8,50	9,0
	» [MoO ₄]	-2	3,45	0,58	1,0
44	Рутений	+4	0,65	9,10	9,0
45	Родий	+3	0,68	5,17	9,0
47	Серебро	+1	1,13	0,60	0,6
48	Кадмий	+2	1,03	2,00	1,8
49	Индий	+3	0,92	4,35	0,7
50	Олово	+4	0,74	7,90	8
51	Сурьма	-3	1,95	2,30	—
	»	+5	—	12,25	—
52	Теллур	-2	2,11	0,95	0,9
53	Иод	-1	2,20	0,18	0,1
	» [IO ₃]	-1	3,55	0,14	—
55	Цезий	+1	1,65	0,30	0,2
56	Барий	+2	1,43	1,35	1,2
57)			1,22	3,58	
71)	Лантаниды	+3	-0,99	-3,98	4,0
72	Гафний	+4	0,86	7,81	8,0
73	Тантал	+5	0,69	13,60	—
74	Вольфрам	+6	—	19,35	—
	» [WO ₄]	-2	3,52	0,57	2,0
75	Рений	+4	0,68	8,90	9,0
	»	+7	—	28,10	—
76	Осмий	+4	0,67	8,90	9,0
77	Иридий	+4	0,66	8,93	9,0
79	Золото	+1	1,37	0,65	—
80	Ртуть	+1	—	< 0,93	0,2
	»	+2	1,12	2,10	0,2
81	Таллий	+1	1,49	0,42	0,4
	»	+3	1,05	3,45	—
82	Свинец	+2	1,32	1,65	1,5
	»	+4	0,84	7,95	—
83	Висмут	+5	—	11,90	—
90	Торий	+4	1,10	6,80	7,0
92	Уран	+4	1,05	7,00	6,0

Примечание. При отсутствии данных поставлен прочерк.

А. Е. Ферсман отмечал, что эки катионов халькофильных элементов (полностью окисленные катионы которых имеют 18-электронную внешнюю оболочку) выше, чем эки соответствующих им по группе и периоду литофильных элементов (8-электронная наружная оболочка). Это бросается в глаза, если сравнить величины экв, например:

K—Cu эки 0,36—0,70	Ca—Zn эки 1,75—2,20
Rb—Ag эки 0,33—0,60	Sr—Cd 1,53—2,00
Cs—Au 0,30—0,65	Ba—Hg 1,35—2,10
Sc—Ga эки 4,65—5,41	Ti—Ge эки 8,40—10,53
Y—In 3,95—4,35	Zr—Sn 7,85—7,90
La—Tl 3,58—3,45	Hf—Pb 7,81—7,95

В известной степени это положение объясняется тем, что радиус иона литофильного элемента выше, чем соответствующего ему по группе и периоду халькофильного. Однако такого объяснения недостаточно. Если сравнить эки катионов, имеющих одинаковую валентность (заряды) и радиусы, то окажется, что они для катионов халькофильных элементов выше, чем для литофильных. Например, радиусы ионов натрия и меди (одновалентной), калия и золота, рубидия и одновалентного таллия, магния и цинка, кальция и кадмия очень близки или одинаковы, однако эки (а значит и вэки) катионов халькофильных элементов выше, чем эки литофильных.

Рассчитанные А. Е. Ферсманом эки позволяют быстро и часто с достаточной для многих общих геохимических выводов точностью вычислять энергию кристаллических решеток любых соединений по формуле:

$$U \text{ ккал/моль} = 256,1 (a \cdot \text{ЭК}_1 + b \cdot \text{ЭК}_2 + \dots),$$

где a и b — числа катионов и анионов в молекуле, ЭК_1 и ЭК_2 — величины экв катионов и анионов. Например, энергии кристаллических решеток кварца и альбита по экам А. Е. Ферсмана составляют (ккал/моль):

$$U_{\text{кварца}} = 256,1 (1 \cdot 8,60 + 2 \cdot 1,55) = 2996,$$

$$U_{\text{альбита}} = 256,1 (1 \cdot 0,45 + 1 \cdot 4,95 + 3 \cdot 8,60 + 8 \cdot 1,55) = 11166.$$

В случае соединения с комплексным ионом расчет производится аналогичным образом, по эку комплексного иона. Например, для барита

$$U_{\text{барита}} = 256,1 (1,35 + 0,68) = 520 \text{ ккал/моль}.$$

Расчет энергии кристаллических решеток и энергии на 1 ион (U/n) для главных сульфидных минералов по экам дает следующие результаты (ккал/моль):

Минерал		U	U/n
Молибденит	MoS_2	2766	922
Халькопирит	$\text{Cu}^{+1}\text{Fe}^{+3}\text{S}_2$	2087	522
Халькопирит	$\text{Cu}^{+2}\text{Fe}^{+2}\text{S}_2$	1670	418
Пирит	FeS_2	1132	377
Сфалерит	ZnS	858	429
Киноварь	HgS	832	416
Галенит	PbS	717	359
Аргентит	Ag_2S	602	201

Как видно из приведенных данных, уменьшение величины U/n довольно хорошо совпадает с наблюдаемым в гидротермальных месторождениях порядком выделения сульфидных минералов (пирит — сфалерит, халькопирит — галенит). Некоторые отклонения (сравнительно низкая величина U/n для пирита и высокая — для киновари и халькопирита) связаны, скорее всего, с разными концентрациями и формами нахождения компонентов в растворах. Кроме того, для пирита следовало бы принять при расчетах не два эка аниона серы (S^{-2}), а эк S_2^{-2} , величина которого А. Е. Ферсманом не приведена.

Эки анионов серы, селена и теллура составляют соответственно 1,15; 1,10; 0,95. Чтобы порядок выделения минералов отвечал ряду понижения энергии кристаллических решеток, с одним и тем же катионом сначала должна соединиться сера, а после — селен и теллур. В эндогенных процессах минералообразования в большинстве случаев действительно сульфиды выделяются раньше, чем соответствующие им по катионам селениды и теллуриды. Однако это не может служить надежным доказательством универсальности эквов.

Во-первых, остается неясным, почему минералы с большей энергией кристаллической решетки (сульфиды) замещаются минералами с меньшей энергией кристаллической решетки (селенидами и теллуридами). Объяснить это можно, признав, что порядок образования минералов зависит не только от величин эквов, но и в не меньшей степени — от изменения концентрации и соотношения компонентов в растворе (расплаве), о чем говорилось ранее, при разборе изобарных потенциалов.

Во-вторых, формально, исходя из величин эквов халькофильных и литофильных металлов, следует считать, что халькофильные металлы должны образовывать соединения с кислородом раньше, чем литофильные металлы, так как эки у первых выше, чем у вторых. В природе этого не наблюдается. Образование литофильными элементами соединений преимущественно с кислородом, а халькофильными — с серой (селеном, теллуrom) более убедительно объясняется различием их электронных конфигураций и стремлением первых к образованию ионных связей, а вторых — ковалентных, т. е. главное значение имеет кристаллохимический фактор, что неоднократно подчеркивал Н. В. Белов (1960, 1963 и др.).

Учитывая многие причины, которые вносят существенные осложнения в порядок кристаллизации минералов из расплавов и растворов, А. Е. Ферсман для более точной формулировки законов парагенезиса минералов предложил ввести «понятие парагена, как функцию, которая на основе ряда выражений определяла бы место данного химического соединения в парагенетической последовательности» (Ферсман, 1937, стр. 335). В основе величин этой функции (парагена), по его мнению, будет лежать энергия ионов и энергия кристаллических решеток с поправками на поляризацию, тип химической связи, степень диссоциации и на относительное количество данного элемента в данной системе (т. е. концентрацию) и т. д. В настоящее время нет математического (теоретического) выражения указанной функции. А. Е. Ферсман предложил условные «эмпирические парагены», которые составил на основе изучения последовательности выпадения минералов в разнообразных геохимических процессах. Они для некоторых ионов приведены в таблице 26.

Величины парагенов для ионов составлены по двенадцатибалльной системе — от 0 (инертные газы) до 12 (углерод—алмаз). А. Е. Ферсман считал, что условный параген определяет место соединения из данных элементов в последовательной шкале геохимических процессов кристаллизации. Для расчета их сумма произведений парагена на число данных ионов в минерале (т. е. аналогично тому, как по экам определяется энергия кристаллической решетки) делится на общее число всех ионов соединения. Таким путем вычисляется средний эффективный параген соединения, указывающий, по А. Е. Ферсману, его место в геохимической системе. При этом число 12 относится к самым начальным стадиям высокотемпературной кристаллизации, а числа ниже 1 — к самым последним образованиям из холодных растворов (Ферсман, 1937).

Сопоставление величин парагенов и эквов ионов (табл. 26) показывает, что они в большинстве случаев очень близки. Следовательно, наблюдаемый порядок выделения ионов из растворов и расплавов в значительной мере согласуется с рядом убывания величин парагенов и эквов ионов. Однако имеются и существенные расхождения. При этом пониженная по сравнению с эквом величина парагена обычно наблюдается у элементов, кларки которых незначительны, или у элементов, для которых не характерны самостоятельные минералы (литий, бериллий, цезий, ртуть, кадмий, селен, индий, галлий). Повышенными по сравнению с эками парагенами обычно обладают элементы, имеющие высокие кларки (магний, алюминий, кремний, сера, кальций, хром, марганец, железо, кобальт, никель). Таким образом, величины парагенов в известной мере учитывают концентрации ионов в природных системах.

Для минералов гидротермального процесса А. Е. Ферсман (1937) приводит следующие величины парагенов в расчете на один атом или ион (в скобках показаны числа, полученные нами по данным таблицы 26, если они расходятся с приведенными А. Е. Ферсманом).

Минерал		Параген	Минерал		Параген
Молибденит	MoS_2	3,9	Сфалерит	ZnS	1,7
Касситерит	SnO_2	3,7	Галенит	PbS	1,4
Вольфрамит	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$	3,5	Кальцит	CaCO_3	1,5 (1,3)
Арсенопирит	FeAsS	3,3	Флюорит	CaF_2	0,9
Пирит	FeS_2	2,9	Антимонит	Sb_2S_3	0,7
Халькопирит	CuFeS_2	2,4	Барит	BaSO_4	0,7 (0,9)
Шеелит	CaWO_4	2,0	Киноварь	HgS	0,7

А. Е. Ферсман писал: «Задача изучения геохимии природных процессов и заключается в попытке отыскать точную функциональную зависимость между накоплением определенных решеток и определенных элементов и строением атома, с одной стороны, и термодинамической обстановкой изучаемого природного явления, с другой» (Ферсман, 1937, стр. 245). Эта исключительно трудная задача до настоящего времени еще не разрешена. Природные системы очень сложны, изменчивы и многообразны. Как бы точно ни были выведены эмпирические величины парагенов, они будут относиться только к данной геохимической системе и отличаться в другой системе с другими концентрациями, сочетаниями и формами нахождения реагирующих веществ. Если когда-нибудь и будет выведено уравнение для определения величины парагена, то оно должно будет обязательно включать в себя величину активных концентраций реагирующих веществ, их формы нахождения, что для эндогенных процессов мы пока можем только с той или иной достоверностью предполагать.

Сказанное, однако, не означает, что мы отрицаем какое-либо значение для геохимии величин эквов (энергии кристаллических решеток) и парагенов. Эти величины в известной степени условны, не универсальны. Тем не менее они, как показал А. Е. Ферсман, во многих случаях помогают в объяснении поведения и сочетания элементов в геохимических процессах. Необходимо только геохимический анализ производить по отдельным группам элементов с учетом конфигураций электронных оболочек. Так, вряд ли целесообразно совместно рассматривать и сравнивать эки и парагены катионов халькофильных и литофильных элементов, что, вообще говоря, признавал и А. Е. Ферсман.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ (КЛАРКИ) И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЛИТОСФЕРЕ

В. М. Гольдшмидт в 1923 г. сформулировал следующий основной закон геохимии: «В то время как общая частота (= кларк) элемента связана со свойствами ядра, явления распределения элементов вызваны строением наружных электронных оболочек его атома» (Ферсман, 1934, стр. 80). Действительно, можно полагать, что атомы наиболее распространенных элементов обладают и наиболее устойчивыми ядрами. Распределение любого элемента, конечно, во многом определяется конфигурацией его электронных оболочек и, следовательно, физико-химическими свойствами. Однако поведение элемента в геохимических процессах (следовательно, и его распределение) зависит не только от его физико-химических свойств, но и от концентрации (содержания), т. е. от распространенности, которая связана со строением ядра атома. Поэтому можно считать, что распределение любого элемента зависит от строения его атома — строения ядра и электронных оболочек²². Вместе с тем геохимическую характеристику любого элемента, конечно, нельзя сводить только к строению атома.

Рассматривая окислительно-восстановительные потенциалы, изобарные потенциалы, эки и парагены, мы уже отмечали большое влияние содержаний (концентраций) элементов на их поведение в геохимическом процессе. Поэтому считаем, что общий характер распределения химических элементов и формы их нахождения (собственные минералы, изоморфные примеси и т. п.) зависят в основном от двух факторов — содержания данного элемента и его физико-химических свойств (Литвинович, 1961б). Ход геохимического процесса определяется в первую очередь составом системы. Количественные соотношения компонентов в геохимической системе в конечном счете определяют не только ее валовый химический состав, но и состав образующихся минералов, возможность концентрации некоторых элементов в виде собственных минералов или их рассеяние в других минералах. Так, метод А. Н. Заварицкого, широко вошедший в практику пересчета химических анализов магматических горных пород, основывается на закономерном сочетании (соединении) элементов при кристаллизации расплава, причем учитываются количественные (атомные) соотношения компонентов в расплаве.

При прочих равных условиях (рН, Eh, температура, давление) высокое содержание элемента в геохимической системе благоприятствует выделению его собственных минералов, в то время как незначительное содержание, наоборот, сдерживает их образование, а при наличии более распространенных элементов с близкими физико-химическими свойствами он вообще может рассеяться в кристаллических решетках минералов более распространенных элементов. Например, в литосфере содержание алюминия исключительно высокое, а галлия — сравнительно низкое (соответственно 8,05 и 0,0019 весовых %). Подавляющая масса алюминия в породах земной коры находится в виде собственных минералов (алюмосиликатов, силикатов, окислов, гидроксидов), в то время как галлий в основном встречается в виде изоморфной примеси в алюминийсодержащих минералах. Во всех случаях наибольшую склонность к рассеянию имеют те химические элемен-

²² Строение электронных оболочек любого вида атома в его стандартном состоянии зависит от числа протонов в ядре. Поэтому строение ядра и электронных оболочек взаимосвязаны.

ты, которые близки по своим геохимическим (физико-химическим) свойствам к более распространенным элементам. Таковы пары галлий — алюминий, кадмий — цинк, селен — сера, гафний — цирконий, рубидий — калий и др.

Говоря о рассеянии, мы имеем в виду, что для данного элемента менее характерны или вообще неизвестны собственные минералы. В то же время кларки концентрации рассеянных элементов (т. е. отношения содержаний элемента в природном объекте к его кларку) могут быть гораздо выше, чем их более широко распространенных аналогов. Так, хорошо известно, что в полиметаллических рудах кларки концентрации кадмия обычно выше, чем цинка, селена выше, чем серы. В этом случае, несомненно, сказывается влияние величин содержаний. Иначе говоря, из двух элементов, сходных по физико-химическим свойствам, обычно большей склонностью к рассеянию (в виде изоморфной примеси) и к высоким кларкам концентрации обладает элемент с более низким кларком.

Кларки концентрации химических элементов, содержания (кларки) которых в породах земной коры высокие (кремний, алюминий, железо, натрий, калий, магний, кальций и др.), не могут быть большими даже при максимально возможном их накоплении. Элементы, находящиеся в земной коре в сравнительно незначительных количествах, могут иметь очень высокие кларки концентрации, в то время как их весовые содержания остаются небольшими. Например, весовое содержание железа в литосфере составляет 4,65%. Следовательно, даже в чистом железе кларк концентрации не может превышать $100 : 4,65 = 21,5$. В то же время при содержании теллура в объекте всего 0,01% кларк его концентрации составит $1 \cdot 10^5$ (кларк $1 \cdot 10^{-7}$). Поэтому мы рекомендовали (Литвинович, 1966в) при геохимических исследованиях пользоваться не отношениями содержаний элементов, а отношениями кларков концентрации. Это одновременно дает представление о кларках концентрации сравниваемых пар элементов и их относительном поведении (накоплении) в отдельных стадиях геохимического процесса минералообразования.

Отвлекаясь несколько в сторону, считаем необходимым отметить, что в литературе понятия кларк концентрации и степень концентрации обычно отождествляются, что, на наш взгляд, неоправданно. Кларк концентрации — установившееся понятие. Это частное от деления содержания элемента в объекте на его кларк. При этом объемные (удельные) веса в расчет не принимаются. В то же время весовое содержание элемента (в процентах) характеризует его количество в 100 весовых единицах (г, кг, т и т. д.) вещества (руды, породы и т. д.). При одинаковых весовых содержаниях, но разных объемных (удельных) весах, в равных объемах породы, руды и т. п. будет находиться неодинаковое количество данного элемента. Например, сплошные и вкрапленные руды (или различные по составу и объемным весам горные породы) имеют одинаковое весовое содержание данного химического элемента (кларки концентрации равны). Объемный вес сплошных руд равен пяти, а вкрапленных — трем. В одинаковых объемах сплошных и вкрапленных руд будет находиться разное количество элемента: в сплошных рудах его будет в 1,67 раза (5 : 3) больше, чем во вкрапленных. Это должно учитываться при определении степени концентрации элемента.

Таким образом, кларки концентрации характеризуют относительные (к кларку) количества элемента в равных массах, а степень концентрации — в равных объемах. Практически, если кларки концент-

рации данного элемента в двух объектах одинаковы (и определены они по отношению к одному и тому же кларку) и объемные веса (пород, руд) равны, то степень концентрации этого элемента в этих объектах также будет одинакова. Если же объемные веса отличаются, например, в 1,2 раза, то степень концентрации в объекте с более высоким объемным весом будет больше в 1,2 раза. Вместе с тем соответственные величины отношения кларков концентрации и степени концентрации пар элементов будут всегда одинаковы, т. е. на их величину различие в объемных весах влияния не оказывает.

В приведенном рассуждении мы исходили из весовых кларков. Между тем А. Е. Ферсман величины кларков предложил определять не только в весовых, но и в атомных процентах. Атомные количества элементов — чрезвычайно важные показатели. При одном и том же весовом содержании атомные количества различных элементов различаются между собой. Например, при равных весовых содержаниях лития и цезия в объекте количество атомов лития будет больше, чем атомов цезия, в 19 раз ($132,9 : 6,9$). В то же время атомные количества, определенные путем деления весового содержания на атомный вес, и их отношения прямо пропорциональны соответствующим величинам весовых содержаний и их отношений. Следовательно, все сказанное о различиях между кларком концентрации и степенью концентрации относится и к понятию об атомных количествах, если их определять путем деления весового содержания на атомный вес. Однако этого нельзя сказать в отношении атомных процентов. Они не пропорциональны содержаниям в весовых процентах и в атомных количествах. При одинаковом весовом содержании данного элемента в нескольких различных по химическому составу объектах (породах, рудах, минералах и т. п.), даже при равенстве объемных весов, содержания в атомных процентах могут значительно отличаться и быть непропорциональными соответствующим и атомным количествам, и весовым (%) содержаниям. Это создает большие неудобства при пользовании величиной содержаний, выраженной в атомных процентах.

Как уже указывалось, распространенность химических элементов, которая в сочетании с их физико-химическими свойствами во многом определяет качественную и количественную стороны процессов минералообразования и степени концентрации веществ, делает изучение содержаний элементов в земной коре и вообще на нашей планете одной из главных проблем геохимии. Точные знания в этой области, как указывает А. П. Виноградов (1956), ведут нас к выяснению способа образования земной коры, ее пород. В настоящее время непосредственному изучению доступна только земная кора (включая гидросферу и верхнюю часть атмосферы). Для характеристики более глубоких геосфер, недоступных непосредственному наблюдению, имеются только более или менее удачные гипотезы, которые исходят из представлений о происхождении Земли и всей солнечной системы, частью которой она является. Не вдаваясь в обсуждение имеющихся гипотез о происхождении и строении Земли, заметим, что большинство ученых признает, что ниже пород земной коры находится обедненная кремнием (SiO_2) и обогащенная магнием и железом (MgO и FeO) оболочка ультраосновных пород — мантия, мощность которой составляет около 2800 км (Виноградов, 1959). О ее составе нет пока достоверных данных. Принимается, что состав мантии отвечает составу каменных метеоритов. При этом А. П. Виноградов (1959 и др.) считает, что остаточной породой от выплавления вещества мантии (преимущественно ее верхней части) являются дуниты.

Процессы экзогенного рудообразования практически целиком можно связывать с мобилизацией рудообразующих элементов из земной коры. Это не всегда справедливо для эндогенных процессов, особенно когда рудообразование связано с глубинными основными и ультраосновными породами. Развитие земной коры и процессы, происходящие в ней, во многом обусловлены развитием верхней части мантии, с которой земная кора связана материальным обменом веществ, по-видимому, в основном в сторону возрастания массы земной коры (литосферы). Поэтому огромное значение имеет проблема изучения вещественного состава верхней мантии, которая пока не решена.

Первые попытки определения среднего состава земной коры были сделаны более 100 лет назад. Они касались в основном наиболее распространенных элементов. Около 40 лет своей жизни (с 1889 г.) посвятил этой проблеме американский химик и минералог Ф. Кларк (впоследствии совместно с Вашингтоном). А. Е. Ферсман, чтобы отметить особую роль Ф. Кларка в развитии учения о распространении химических элементов в земной коре, предложил частоту встречаемости элементов (т. е. их средние содержания в определенной геохимической или космической системе) называть кларком.

Проблемой кларков земной коры занимались многие известные ученые (И. Фогт, И. и В. Ноддаки, Гевеши, В. М. Гольдшмидт, Г. Берг и др.). Широко известны в этом направлении работы В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана и А. П. Виноградова. В. И. Вернадский, в частности, при подсчете кларков земной коры особое внимание обратил на содержание элементов в гидросфере, атмосфере и биосфере, чего до него обычно не делалось. А. Е. Ферсман, как уже отмечалось, предложил величины кларков выражать не только в весовых, но и в атомных процентах.

Все имеющиеся таблицы кларков земной коры обычно довольно хорошо согласуются в отношении содержаний широко распространенных элементов (кислород, кремний, алюминий, натрий, калий, кальций, железо и др.) и часто существенно различаются по содержанию элементов, имеющих незначительное распространение²³. Их кларки постоянно уточняются. С этой целью интересно сопоставить кларки по А. П. Виноградову, опубликованные в 1956 и 1962 гг. (табл. 27).

В таблице 27 приведены средние весовые содержания химических элементов в главных типах горных пород земной коры, опубликованные А. П. Виноградовым в 1956 и 1962 гг. в результате научного обобщения имеющихся материалов по этому вопросу. Средние содержания определены с использованием данных для следующих пород: 1) ультраосновных — преимущественно для дунитов, меньше — для перидотитов и пироксенитов; 2) основных — преимущественно для базальтов и габбро, меньше — для диабазов, норитов и др.; 3) средних — в основном для диоритов и андезитов; 4) кислых — главным образом для гранитов, значительно меньше — для гранодиоритов, липаритов и риолитов; 5) осадочных — для глин и сланцев. Кроме того, приводятся условные значения среднего состава литосферы, полученные из расчета содержаний в смеси из двух частей кислых пород плюс одна часть основных. Как отмечает А. П. Виноградов (1962), эти значения можно принять только условно, но, очевидно, они отвечают среднему составу литосферы (континентальной). Для сравнительной оценки состава земных пород А. П. Виноградов приводит также данные для каменных метеоритов (хондритов).

²³ Имеются в виду относительные (а не абсолютные) расхождения.

Данные А. П. Виноградова о кларках в породах литосферы, полученные в результате обобщения и анализа последних новейших материалов, широко используются в науке. Мы их приводим полностью, внося некоторые исправления. Они связаны с замеченными самим А. П. Виноградовым опечатками в таблице кларков, опубликованной в 1962 г., и с явными опечатками, выявленными нами при сравнении кларков, опубликованных в 1956 и 1962 гг. В таблицу кларков 1956 г. внесены следующие исправления содержаний в двух частях кислых пород плюс одна часть основных: Mg — 1,87 (было 1,70); Ni — $5,8 \times 10^{-3}$ (было $1 \cdot 10^{-2}$); Ti — 0,45 (было 0,44); Vg — $2,1 \cdot 10^{-4}$ (было $1,8 \cdot 10^{-4}$). Содержание протактиния в основных породах принято равным $2,7 \cdot 10^{-11}$ (было $2,7 \cdot 10^{-4}$), а фосфора в осадочных — $7,7 \cdot 10^{-2}$ (было $7,7 \cdot 10^{-1}$).

В таблицу кларков, изданную в 1962 г., внесены все исправления, отмеченные в журнале «Геохимия» (по углероду, сере, кальцию, лантану, церию, тербию, иттербию), а также исправлены содержания в литосфере углерода и церия: соответственно $2,3 \cdot 10^{-2}$ (было $2,3 \cdot 10^{-3}$) и $8 \cdot 10^{-3}$ (было $7 \cdot 10^{-3}$).

Анализ кларковых содержаний элементов позволяет сделать ряд выводов и наметить некоторые общие закономерности. При этом следует иметь в виду, что содержания водорода и благородных газов (в таблицах А. П. Виноградова 1956 и 1962 гг. не приводятся) составляют (вес. %): в литосфере водорода 0,15 (по А. П. Виноградову, 1949 г.); в земной коре, включая гидросферу и верхнюю часть атмосферы, по А. Е. Ферсману (1933—1939 гг.), 1,00 водорода, $1 \cdot 10^{-6}$ гелия, $5 \cdot 10^{-7}$ неона, $4 \cdot 10^{-4}$ аргона, $2 \cdot 10^{-8}$ криптона и $3 \cdot 10^{-9}$ ксенона.

Прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что в литосфере только восемь элементов имеют весовые содержания²⁴, превышающие один процент (рис. 8). Это кислород (47,0), кремний (29,5), алюминий (8,05), железо (4,65), кальций (3,3), натрий (2,50), калий (2,50), магний (1,87), т. е. литофильные элементы (за исключением железа). Они являются главными составляющими основных минералов литосферы. Примеси их в других минералах, где они не учитываются формулами, составляют небольшую часть общего их содержания в породах. К указанным восьми элементам необходимо добавить водород, количество атомов которого в литосфере значительно. При содержании (по весу) 0,15% атомное количество водорода выше, чем атомные количества железа, кальция, калия, натрия, магния.

На долю остальных химических элементов в литосфере приходится менее 1% (по весу и количеству атомов), из них большая часть падает на титан (0,45), марганец (0,1), фосфор (0,093). Они находятся в горных породах в виде собственных акцессорных минералов и изоморфных примесей в минералах других элементов. В то же время именно для ряда этих малораспространенных элементов характерны скопления в виде месторождений. Это особенно относится к халькофильным элементам, не способным к широкому изоморфизму с главными породообразующими (литофильными) элементами.

Как видно из рисунка 8, для элементов периодической системы наблюдается общая тенденция к резкому снижению их содержаний от начала к ее концу (по атомным номерам). Еще Д. И. Менделеев отмечал, что наиболее распространенными являются типические элементы, т. е. элементы, расположенные в первом — третьем периодах таблицы. А. Ф. Капустинский (1956) считал, что наибольшая распространен-

²⁴ Содержания рассматриваются по кларкам 1962 г.

ность первых восемнадцати элементов обусловлена тем, что именно они обладают наиболее плотно построенными (т. е. полностью укомплектованными в соответствии с принципом Паули) электронными оболочками, что и определяет особенную стабильность их атомов к внешним воздействиям, а потому и широкую распространенность их в земной коре. Однако такое объяснение не является строгим. Так, в четвертом периоде третья электронная оболочка от калия до никеля (№ 19—28) заполнена неполностью (хотя и формируется четвертая оболочка), а между тем именно здесь расположены такие широко распространенные элементы, как калий, кальций, железо (титан, марганец и др.). В то же время среди первых восемнадцати элементов имеются и сравнительно слабо распространенные (дефицитные), такие, как литий, бериллий, бор.

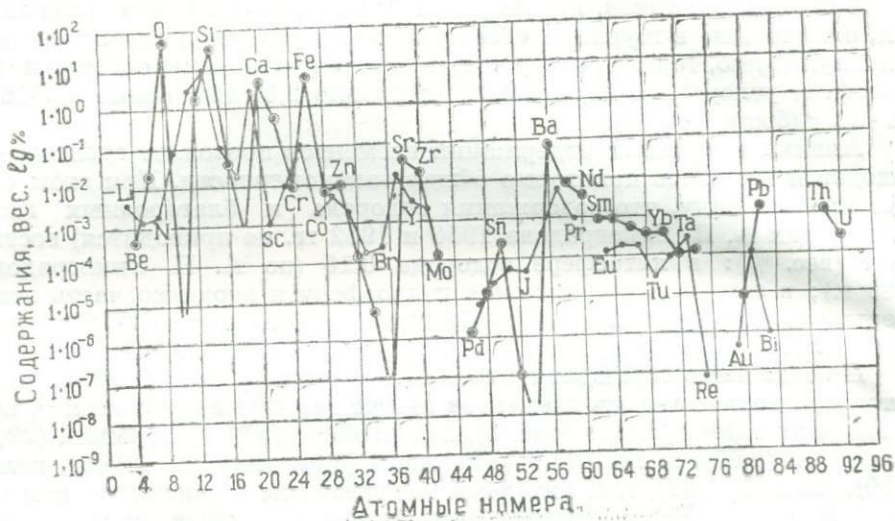


Рис. 8. Кларки литосферы (по данным А. П. Виноградова, 1962).

Вообще характерно, что для таких дефицитных элементов величина отношения атомный вес: атомный номер обычно наиболее высокая для конкретного периода.

Не является строгим также правило Оддо — Гаркинса: из двух соседних элементов периодической таблицы, как правило, кларк четного элемента выше, чем кларк нечетного. В этом отношении можно лишь говорить о том, что кларк четного элемента чаще выше, чем соседнего нечетного (рис. 8). Вместе с тем главную массу литосферы составляют четные элементы, причем особенно те, у которых большинство атомов имеет одинаковое количество протонов и нейтронов в ядре, т. е. построенные по типу ${}^2\text{He}^4$ (кислород, кремний, кальций, магний, сера, углерод). Дефицитность благородных газов объясняется, по-видимому, тем, что эти четные элементы (№ 2, 10, 18, 36, 54) вследствие химической инертности не задерживаются в форме устойчивых соединений в пределах земной коры, а удаляются в газообразном состоянии за ее пределы.

В подгруппах развернутой периодической таблицы кларки обычно уменьшаются сверху вниз, т. е. с возрастанием атомного номера. Особенно это заметно, если рассматривать не весовые кларки, а атомные (вернее, атомные количества). При этом в литосфере весовые и особенно атомные количества халькофильных элементов, как правило, ниже соответствующих им по группе и периоду литофильных. И вообще в

литосфере кларки элементов левой части развернутой периодической таблицы обычно выше, чем кларки соответствующих им по периоду и группе элементов правой части таблицы. Заметное исключение составляет пара гафний — свинец. Весовое содержание в литосфере первого 0,0001%, второго — 0,0016%. В этом случае, по-видимому, сказалось существенное накопление свинца за счет радиоактивных процессов — распада тория и урана.

Рассмотрим в общем виде содержания элементов по типам горных пород, выделенных А. П. Виноградовым. Прежде всего следует отметить, что они представляют собой средние числа (значения). А. П. Виноградов (1956) отмечал, что «разброс данных в пределах одного типа пород связан в известной степени с тем, что плутонические и вулканические породы систематически несколько отличаются в содержании отдельных элементов». Так, плутонические породы отличаются от аналогов вулканического ряда более высоким содержанием железа, кальция, магния и несколько меньшим содержанием кремнезема, калия, натрия; так же ведут себя и более редкие элементы, с ними связанные (литий, рубидий, цезий и др.). Вулканические аналоги отличаются несколько более высоким содержанием галогенидов, бора и т. п. Вместе с тем хорошо известно, что содержания химических элементов в одном и том же типе пород, например в гранитах, разного возраста (и происхождения — условия образования) подвержены существенным колебаниям даже в одном районе, т. е. они не однородны. Однако, несмотря на сказанное, наблюдаются определенные различия в содержании элементов в неодинаковых типах пород.

Обращает на себя внимание тот факт, что содержания многих металлов в ультраосновных породах (дунитах) заметно ниже, чем в каменных метеоритах, и повышаются в базальтах выше уровня их содержания в хондритах. А. П. Виноградов (1959, 1962 и др.) объясняет это тем, что происходит процесс выплавления и дегазации вещества мантии, в результате чего оно (вещество мантии) разделяется на базальтическую фракцию и дуниты. В дунитах концентрируется ограниченный круг металлов — магний, кобальт, никель, хром, железо (палладий, платина).

Содержания литофильных элементов (по классификации В. М. Гольдшмидта), имеющих высокое сродство к кислороду, обычно возрастают от ультраосновных и основных изверженных пород к кислым, в которых кларки их максималны. Это типичные элементы кислых магм, с которыми, как известно, ассоциируют эндогенные месторождения таких литофильных металлов, как литий, бериллий, ниобий, тантал, цезий, вольфрам и др. Однако имеются и исключения. Так, в кислых изверженных породах содержания магния и кальция (стронция) заметно ниже, чем в изверженных породах повышенной основности. Эти металлы по сродству к кислороду и строению атома (ионы типа благородных газов) типично литофильные, но в то же время они являются главными составляющими минералов, характерных для ультраосновных и основных изверженных пород. Кларки скандия, титана, ванадия, хрома, марганца также понижаются от основных и ультраосновных пород к кислым. И, как известно, с основными и ультраосновными изверженными породами ассоциируют месторождения элементов группы железа, в том числе и литофильных (по В. М. Гольдшмидту) — хрома, титана (ванадия). Вероятно, известное влияние здесь оказывает строение атомов названных элементов — для них характерны переменная валентность, ионы промежуточного типа и небольшие размеры ионов.

Для сидерофильных элементов характерны более высокие их содержания в основных и ультраосновных магматических породах, чем в кислых. И месторождения их также ассоциируют с ультраосновными и основными породами (железо, кобальт, никель, элементы группы платины). Следует лишь отметить, что месторождения молибдена ассоциируют с кислыми породами, причем накапливается он в эндогенных условиях в виде сульфида (молибденита).

Изменение содержаний халькофильных элементов в различных типах изверженных пород имеет довольно сложный характер. Халькофильные элементы, обладающие высоким сродством к сере, имеют повышенные содержания главным образом в средних и основных породах и лишь некоторые — в кислых. Так, кларки меди, цинка, кадмия, серебра заметно понижаются от основных к средним и затем к кислым изверженным породам. Особо обращают на себя внимание повышенные содержания меди и цинка (кадмия) в основных породах. Медь, как известно, ассоциирует в месторождениях как с типично сидерофильными элементами (медь, никель, кобальт, платина), так и с халькофильными (медь, цинк, свинец, серебро, золото, селен, теллур, кадмий и др.). Для первых характерна связь с основными породами, для вторых — довольно обычна ассоциация с дайками основных и средних пород, являющихся дифференциатами глубинных очагов основной магмы, а также с гранитоидами повышенной основности.

Можно полагать, что медь в значительной мере обладает не только халькофильными, но и сидерофильными свойствами, тем более, что по строению двухзарядного иона она схожа с сидерофильными элементами. Повышенное содержание цинка в основных породах, вероятно, связано с присутствием его в железо-магниевых силикатах. Цинк (как и молибден) является характерным примером того, что повышенное содержание в определенном типе пород не обязательно приводит к ассоциации с ними месторождений данного металла.

Кларки галлия и висмута в средних породах равны содержаниям их в кислых породах, в то время как в основных они более низкие. Сравнительно повышенные содержания свинца, таллия, олова, индия характерны для кислых пород.

В целом распределение рудообразующих элементов в литосфере имеет следующие общие особенности: верхняя часть литосферы, т. е. гранитный слой, характеризуется повышенным содержанием типичных литофильных элементов, в базальтовом слое в большей мере сосредоточены сидерофильные элементы. Менее определено положение халькофильных элементов. Они, как нам представляется, вероятно, занимают промежуточное положение. А. И. Семенов и А. А. Смыслов (1967), анализируя этот вопрос, пришли к выводу, что халькофильные элементы в земной коре рассредоточены в различных ее слоях (гранитном, трахиандезитовом, базальтовом), причем значительная масса этих элементов приурочена к промежуточному (трахиандезитовому) слою.

Рассматривая содержания химических элементов в осадочных породах, необходимо иметь в виду, что они представляют собой самые общие данные и могут существенно отличаться от содержаний в конкретных осадочных породах того или иного района. Большое значение имеет, какие интрузивные (и метаморфические) породы являлись источником осадков, поскольку содержания химических элементов в источниках неодинаковы. В процессе образования осадков происходит миграция элементов. В зависимости от физико-химических свойств и условий среды различные элементы мигрируют по-разному. Так, например, содержание натрия в осадочных породах гораздо ниже, чем в

изверженных, вследствие того что этот элемент в значительной степени уносится водами в моря и океаны. В принципе, если преобладает вынос элементов, содержание подвижных химических элементов в осадках должно уменьшаться, вследствие чего будет возрастать содержание тех элементов, которые удаляются в относительно незначительной степени.

Обращают на себя внимание резко повышенные содержания некоторых элементов в осадочных породах по сравнению с изверженными. К ним относятся бор, углерод, сера, мышьяк, сурьма, селен, теллур, бром, иод, кадмий, ртуть, олово и другие. А. П. Виноградов (1962) считает, что источником таких элементов частично были вулканические дымы.

В заключение следует отметить, что в горных породах литосферы подавляющая масса химических элементов находится в виде сложных веществ — минералов, в состав которых входит несколько элементов. Это особенно относится к широко распространенным элементам, слагающим практически всю массу литосферы (кислород, кремний, алюминий, кальций, натрий, калий, магний, титан, марганец, железо и др.). В самородном состоянии в относительно заметных количествах представлены только благородные металлы (и газы), имеющие незначительное распространение. Интерметаллические соединения также редки. Следовательно, в литосфере элементы, образующие электроположительные ионы (катионы), практически уравниваются элементами, для которых характерны электроотрицательные ионы (анионы).

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Прежде чем подвести итоги изложенного, следует остановиться на некоторых общих соображениях. Хорошее соответствие (корреляция) между особенностями накопления элемента в объекте или поведением его в геохимических процессах, с одной стороны, и его какими-либо физико-химическими параметрами (атомный номер и вес, атомный объем, размеры и плотности атома и иона, потенциалы ионизации, электроотрицательность, окислительно-восстановительный потенциал и т. д.), с другой, не является доказательством того, что установлена главная причина, от которой зависит накопление и поведение элемента. Например, в эндогенных полиметаллических месторождениях обычно можно выделить несколько стадий минералообразования, сменяющих друг друга во времени. В рудный этап общая схема минералообразования, как правило, следующая (от ранних стадий к более поздним): серноколчеданная (пиритовая), медная (в основном халькопирит), цинково-свинцовая (преимущественно сфалерит и затем галенит). Таким образом, накопление металлов идет в определенной последовательности: железо, медь, цинк, свинец. Эта последовательность соответствует возрастанию атомных номеров и атомных весов элементов. Однако считать, что эти параметры определяют порядок стадий рудной минерализации, нет особых оснований. Здесь конкретно не учитывается строение атомов, их электронные конфигурации, определяющие положение элементов в периодической системе и их физико-химические свойства, не принимается в расчет содержание элементов в горных породах, которые могли быть источником рудного вещества.

Размеры атомов и атомные объемы увеличиваются в ряду железо — медь — цинк — свинец, т. е. ряд соответствует порядку накопления металлов. Однако и эти параметры, по-видимому, также нельзя

считать главными, определяющими последовательность накопления металлов, по тем же причинам.

С наименьшим основанием можно полагать, что порядок накопления главных металлов в полиметаллических месторождениях определяется распространенностью железа, меди, цинка и свинца в литосфере с учетом способности их входить в кристаллические решетки минералов горных пород. Иными словами, среди геохимически родственных групп элементов вначале преимущественно относительно накапливаются более распространенные, а позднее — менее распространенные. Однако не следует забывать, что распространенность элементов в литосфере зависит от строения их атомов и что существуют общие закономерности изменения содержания элементов в зависимости от их положения в периодической таблице Д. И. Менделеева, о чем говорилось при рассмотрении кларков. Кроме того, железо не является геохимически родственным меди, цинку и свинцу. В ряде случаев оно в рудные зоны полиметаллических месторождений в существенных количествах не привносилось, а в процессе рудного метаморфизма с образованием сульфидов железа в основном заимствовалось из вмещающих пород.

В полиметаллических месторождениях основное количество серы обычно накапливается в начальную стадию (преимущественно в серноколчеданную), а последовательность стадий минерализации соответствует понижению весового содержания серы в главных сульфидах (%): 53,4 в пирите, 34,9 в халькопирите, 32,9 в сфалерите и 13,4 в галените. Иными словами, последовательность накопления сульфидов соответствует уменьшению в них весового содержания серы. Но такой вывод является формальным. За исключением пирита, во всех главных сульфидах на один атом металла приходится один атом серы. Поэтому можно говорить только о том, что порядок накопления сульфидов соответствует возрастанию атомного веса катионов, их составляющих. Именно это является причиной уменьшения весового содержания серы в ряду халькопирит — сфалерит — галенит.

При изучении особенностей накопления редких элементов-спутников в полиметаллических месторождениях Рудного Алтая (Литвинович, 1966а) было установлено, что их кларки концентрации по отдельным подгруппам периодической системы Д. И. Менделеева обычно увеличиваются в такой последовательности: цинк — кадмий; сера — селен — теллур; галлий — индий — таллий; мышьяк, сурьма — висмут. Следовательно, кларки концентрации элементов, расположенных в одних подгруппах периодической таблицы, возрастают сверху вниз. В этом случае порядок их изменения можно формально сопоставлять со многими физико-химическими параметрами (которые довольно закономерно изменяются в подгруппах периодической таблицы). В частности, можно показать, что кларки концентрации элементов возрастают с увеличением атомных весов, атомных номеров, радиусов атомов и ионов, электродных потенциалов металлов и т. д. Кларки концентрации возрастают с понижением ионных потенциалов, потенциалов ионизации и электроотрицательности, энергетических коэффициентов (эков) А. Е. Ферсмана, содержания в литосфере и т. д. При этом многие из перечисленных параметров могут быть объединены. Так, в подгруппах периодической системы элементов основность металлов (за редким исключением) усиливается сверху вниз, т. е. с увеличением атомных весов и номеров, с возрастанием размеров атомов и ионов и соответственно с понижением ионных потенциалов, потенциалов ионизации и электроотрицательности, а также эков. При одинаковых зарядах вели-

чины ионных потенциалов обратны радиусам ионов, это же в значительной мере относится и к экам А. Е. Ферсмана. Электроотрицательности, определенные по способу А. С. Поваренных, характеризуют потенциалы ионизации металлов.

Таким образом, один и тот же факт (в приведенных примерах последовательность и степень концентрации элементов) можно объяснять с разных позиций, привлекая различные параметры химических элементов и их соединений. Установить же однозначно главный из них гораздо труднее. При всем этом, рассматривая геохимические процессы и их продукты, нужно иметь реальное представление о составе и физико-химических условиях системы, имея в виду, что большинство физико-химических параметров определено для стандартных условий.

Бесспорным является также то, что главный фактор (параметр), объясняющий поведение и накопление элемента в одних условиях, в другой обстановке может оказаться второстепенным, а решающее значение приобретут другие факторы. Например, расположенные рядом в третьей подгруппе галлий и алюминий имеют много близких параметров. У них близки размеры атомов и ионов, потенциалы ионизации и электроотрицательности и т. д. Поэтому в большинстве геохимических процессов эти элементы ведут себя одинаково. В горных породах главная часть галлия сосредоточена в алюминийсодержащих минералах в виде изоморфной примеси к алюминию. Неодинаковое электронное строение вторых снаружи электронных оболочек их атомов в этом случае существенного влияния не оказывает (у галлия характеристичный катион имеет восемнадцатиелектронную, а у алюминия — восьмизлектронную наружную оболочку). Однако в условиях образования сульфидов оно становится решающим. Галлий, как халькофильный элемент, способен накапливаться и накапливается в виде сульфидов или как изоморфная примесь в других, более распространенных сульфидах (в основном в сфалеритах), тогда как алюминий, соединения которого с серой в водной среде неустойчивы, сульфидов не образует и целиком остается в алюминийсодержащих минералах. В одних условиях пути алюминия и галлия были общими, в других — резко разошлись.

2. Все физико-химические свойства элементов находятся в зависимости от строения их атомов, которое определяет их положение в периодической системе элементов. В развернутой периодической таблице особенно отчетливо проявляется периодическое возвращение к сходным электронным конфигурациям внешних, а также вторых снаружи электронных оболочек атомов (см. табл. 1). Строение этих оболочек предопределяет главные геохимические черты элементов, их сходство и различие. При этом решающее значение имеет внешняя электронная оболочка. Именно она (с учетом второй снаружи оболочки атомов) определяет расположение типических элементов — главные и побочные подгруппы. Влияние второй снаружи оболочки сказывается тем меньше, чем больше имеется электронов во внешней, что хорошо иллюстрируется расположением в подгруппах типических элементов.

Типические элементы первой и второй групп (натрий и магний) по строению внешней и второй снаружи электронных оболочек тождественны с щелочными и щелочноземельными элементами, составляя главные подгруппы (см. табл. 1). Элементы подгрупп медь — золото и цинк — ртуть отличаются от типических строением второй снаружи оболочки атомов и поэтому являются побочными. Начиная же с третьей группы типические элементы помещены в правой части

таблицы. Здесь количество электронов во внешних оболочках атомов соответствует номеру подгруппы, а вторые снаружи оболочки типических и расположенных ниже их элементов различаются. У первых (типических) оболочка содержит восемь или два электрона (типа благородных газов), у вторых — восемнадцать (купуроины).

Правомерность расположения в таблице 1 типических элементов можно показать на примере элементов третьей группы, тем более, что некоторые исследователи типические элементы третьей группы (бор и алюминий) относят к подгруппе скандий — актиний, считая ее главной. Известное основание для этого имеется. В частности, характеристичные катионы (с зарядом, соответствующим номеру группы) типических элементов и подгруппы скандий — актиний имеют наружную оболочку типа благородных газов, тогда как в подгруппе галлий — таллий она восемнадцатиелектронная. Однако хорошо известно, что по химическим и кристаллохимическим свойствам галлий является близким аналогом алюминия. Как уже отмечалось, в большинстве геохимических процессов поведение этих элементов однотипно, чего нельзя сказать об алюминии — скандии. Правда, в условиях образования сульфидов галлий и алюминий (как имеющие неодинаковые вторые снаружи оболочки атомов) ведут себя по-разному. Это, однако, не может служить основанием для отнесения типических элементов третьей группы к подгруппе скандий — актиний, так как тогда по такому же принципу пришлось бы типические элементы четвертой и других более высоких групп поместить в левой части таблицы. Более того, пришлось бы фтор и хлор поместить в одну подгруппу с марганцем, а не с бромом и иодом.

Масса атома сама по себе не является главной определяющей его геохимических (химических) свойств. Об этом говорит широкое развитие изотопов и сравнительно близкие количественные отношения изотопов данного элемента в различных природных образованиях. (Однако это положение не отрицает перспективности использования изотопного анализа при геохимических и металлогенических исследованиях.) Наличие атомов различных элементов с одинаковыми массовыми числами (изобары) с еще большей определенностью подчеркивает, что не масса атома, а его строение определяет главные физико-химические параметры элемента.

Вполне очевидно, что химические свойства элементов более резко изменяются в горизонтальном направлении (по периодам), чем в вертикальном (по подгруппам), а атомные веса, наоборот, резко возрастают в вертикальном направлении и не сильно — от элемента к элементу — в горизонтальном направлении.

Таким образом, не следует придавать большого геохимического значения атомному весу и порядковым номерам элементов без учета строения их атомов и их электронных оболочек (особенно первой и второй снаружи). Анализ поведения и накопления элементов рациональнее проводить по отдельным группам, которые имеют близкие по строению электронные оболочки, а не в порядке последовательного возрастания атомных номеров и атомных весов. При этом не следует забывать о кларках, так как содержание компонента в геохимической системе является одним из решающих факторов его поведения, накопления и форм нахождения.

3. Многие физико-химические параметры элементов в периодах и подгруппах периодической системы (плотности веществ, атомные объемы, размеры атомов и ионов, ионные потенциалы, потенциалы ионизации, электроотрицательности, энергетические коэффициенты

ионов А. Е. Ферсмана, содержание в литосфере и т. д.) довольно закономерно изменяются. Поэтому нетрудно доказать, что атмосферные, литофильные, сидерофильные и халькофильные элементы существенно различаются между собой, так как расположены в разных полях периодической таблицы. Вследствие закономерного изменения параметров атомов и ионов возникают недостаточно строго обоснованные предположения о роли некоторых из них (параметров) в геохимических процессах. Характерным примером могут служить атомные объемы, величины которых определяются путем деления атомных весов на плотности (удельные веса) элементов в твердом виде.

Атомные объемы довольно широко используются в геохимии, особенно при рассмотрении распределения элементов по геосферам. Так, В. М. Гольдшмидт указал на закономерное расположение на кривой атомных объемов выделенных им атмосферных, литофильных, сидерофильных и халькофильных элементов (см. рис. 2). А. Е. Ферсман (1955) считал, что «кривая атомных объемов намечает собою совершенно определенные типы элементов в их геохимической истории и определяет пути их миграции». А. А. Сауков (1963) полагал, что «большое значение для образования ассоциаций элементов имеют удельные веса элементов и их соединений, а также связанные с ними атомные объемы», и что «в основе широко распространенной теории В. М. Гольдшмидта о первичном разделении вещества Земли на сидерофильное ядро, халькофильную переходную зону, литосферу и атмосферу лежит, как известно, представление об атомных объемах, близких у элементов каждой из этих геосфер, но существенно отличных для разных геосфер» (стр. 37). И вообще стало довольно обычным представление о том, что атомы малых объемов — тяжелые, а больших — легкие.

Как известно, атомный объем элемента выражает объем грамм-атома, т. е. объем (в $см^3$), занимаемый в простом твердом веществе $6,02 \cdot 10^{23}$ атомами (вместе с пустотами). Он является функцией двух величин: объема атома и плотности их упаковки. Следовательно, атомные объемы пропорциональны объемам атомов только в случае одинаковой их упаковки. Но, как известно, процент заполнения атомами пространства в простых веществах, зависящий от состояния связи и упаковки атомов в кристаллической решетке, неодинаков для всех элементов периодической таблицы Д. И. Менделеева. По величинам атомных объемов металлов и металлоидов нельзя судить об объемах их атомов. Процент заполнения атомами пространства в твердых веществах металлов обычно равен 74 — 68%. В металлоидах плотность упаковки гораздо ниже. Поэтому сопоставление атомных объемов металлов и металлоидов не дает правильного представления о размерах их атомов. Не следует также забывать, что металлы характеризуются металлическими радиусами, а металлоиды — ковалентными.

Величина атомного объема не характеризует удельный объем или плотность атома, так как они являются функцией не только объема, но и атомного веса. Плотность каждого атома обратно пропорциональна его объему и прямо пропорциональна атомному весу. Поэтому атомные объемы простых веществ могут быть близкими или равными, в то время как плотности их атомов резко различны. Например, атомные объемы (и объемы атомов) золота и серебра одинаковы, а плотности их атомов резко различны (у золота — $26,1 \text{ г/см}^3$, у серебра — $14,3 \text{ г/см}^3$).

Невозможно также предполагать, что гравитационное разделение элементов происходило или происходит в том их состоянии, в каком

они находятся в тех простых веществах, плотности которых принимаются при определении атомных объемов. Атомные объемы большинства элементов определены для стандартных условий, для некоторых же веществ, при комнатной температуре находящихся в газообразном (или жидком) состоянии (водород, азот, кислород, фтор, хлор, благородные газы и др.), — для условий низких температур, когда они находятся в твердом состоянии. Размеры атомов (и ионов) зависят от давления и температуры: при повышении температуры они увеличиваются, а при повышении давления — уменьшаются. При этом относительное изменение размеров происходит неодинаково для всех видов атомов. Поэтому атомные объемы веществ в эндогенных условиях будут не равны и не пропорциональны их атомным объемам в стандартных (или низкотемпературных) условиях. Известно также, что сейчас в литосфере подавляющее количество элементов находится в виде химических соединений, состоящих из нескольких различных элементов. Гораздо большее значение, чем атомы, имеют ионы.

Анализ совмещенных кривых атомных объемов и объемов атомов показывает, что наибольшее их несоответствие наблюдается у элементов малых периодов (см. рис. 2). Кривые атомных объемов здесь имеют в общем восходящие и нисходящие ветви, тогда как у кривых объемов атомов отчетливо выражены только нисходящие ветви, что свидетельствует об уменьшении размеров атомов от начала к концу каждого малого периода и о значительной разнице в плотности упаковки различных атомов в простых твердых веществах. В указанных периодах нарушена закономерность расположения на кривой атомных объемов литофильных и сидерофильных элементов. Так, например, алюминий располагается в самой нижней части кривой (для третьего периода), а кремний и фосфор — на ее восходящей части.

Начиная с больших периодов, кривая атомных объемов по конфигурации приближается к кривой объемов атомов, а также является более закономерной: литофильные элементы располагаются в основном на нисходящих частях кривых, халькофильные — на восходящих, а сидерофильные — в участках их перегибов. Это является следствием закономерного и периодического изменения строения и связанных с ним свойств, размеров и плотностей атомов. Действительно, в начале периодов располагаются литофильные элементы, которые сменяются сидерофильными, а последние — халькофильными, галоидами и благородными газами. При этом электроположительные ионы первых имеют в основном 8-электронную наружную оболочку, вторых — промежуточного типа, третьих — 18-электронную. Наряду с этим размеры атомов последовательно уменьшаются от начала периода до середины сидерофильных элементов, а затем последовательно увеличиваются. Плотности атомов изменяются в обратном порядке. Сама по себе кривая атомных объемов только в искаженном виде, вследствие неодинаковой плотности упаковки и типа связи атомов в простых веществах, отражает закономерные изменения их (атомов) размеров в периодической системе. Расположение на восходящих частях кривых некоторых сидерофильных (фосфор) и литофильных (кремний, галоиды) элементов, в нижних участках — литофильных (алюминий) и другие кажущиеся несоответствия в положении элементов на кривых атомных объемов являются вполне закономерными с точки зрения строения атомов и изменения их химических свойств в периодической системе элементов.

В различных периодах таблицы Д. И. Менделеева можно найти химические элементы, имеющие одинаковые или очень близкие атомные

объемы, но относящиеся к различным группам — литофильным, сидерофильным или халькофильным. В одном и том же периоде элементы с близкими атомными объемами являются или литофильными, или халькофильными. (Сказанное полностью относится также к объемам атомов и плотностям атомов и твердых веществ.) Все зависит от положения элемента в периодической системе, определяющего его свойства и поведение. Не атомные объемы, а химические свойства элементов имеют решающее значение при делении элементов на литофильные, сидерофильные, халькофильные и атофильные.

Таким образом, как нам представляется, со всей определенностью можно говорить о некорректном использовании атомных объемов при объяснении расслоения химических элементов по зонам земного шара, ассоциаций элементов и их свойств. Однако этим не отрицается физический смысл величин атомных объемов. Кроме характеристики объема грамм-атома определенного простого вещества, атомный объем может быть использован и для решения других вопросов.

4. При шаровом строении атомов, зная плотность их упаковки в данном простом веществе (особенно в металле), величину атомного объема можно использовать для математического расчета величины объема атома или его радиуса по формуле

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{aV \cdot p}{60,2} \quad \text{или} \quad r^3 = \frac{aV \cdot p}{252,16},$$

где r — радиус атома; aV — атомный объем; p — плотность упаковки, %.

Мы провели расчеты. Они показали, что для большинства химических элементов система атомных (металлических) радиусов Г. Б. Бокия верна. Незначительные исправления внесены лишь в величины атомных радиусов 14 элементов (углерода, марганца, рубидия, иттрия, ниобия, ксенона, цезия, церия, гадолиния, тербия, тулия, гафния, иридия, актиния). Результаты расчета радиусов обобщены в таблице 7. Следует лишь отметить, что при анализе изменения плотностей атомов в подгруппах периодической системы (см. рис. 4) создается впечатление, что размеры атомов некоторых элементов определены недостаточно точно. Особенно это относится к индию. Возможно, что атомный радиус его, приведенный в геохимической таблице Грина (1959), — 1,55 Å, более близок к истине, чем рассчитанный нами, — 1,66 Å, хотя полученное нами значение совпадает с величиной радиуса по Г. Б. Бокию. Причина, видимо, в том, что индий в чистом металле неполностью отщепляет свои валентные электроны.

Величина отношения атомного объема к объему атома характеризует плотность упаковки атомов в простом веществе. Значения отношений для различных координационных чисел следующие:

Координационное число	12	8	6	4
Плотность упаковки	0,74	0,68	0,52	0,34
Атомный объем (см ³ /г. атом): объем атома (Å ³) при координационном числе 12	0,814	0,834	1,024	1,207

Эти величины выдерживаются для подавляющего большинства химических элементов. В то же время отношение атомного объема к объему атома для водорода равно 30,7, для гелия — 3,58, для азота — 9,1. Следовательно, у них или резко занижены радиусы атомов, или плотность

упаковки в твердом виде чрезвычайно низкая и составляет у водорода — 0,020, у гелия — 0,168, у азота — 0,066. Второе предположение (если правильно определены плотности этих веществ в твердом виде) более вероятно, так как характер изменения атомных радиусов особых сомнений не вызывает.

Приняв величину атомного радиуса кислорода равной 0,66 Å, получим, что отношение атомного объема к объему атома у этого элемента составляет 9,4, а плотность упаковки в твердом виде — 0,064.

А. Е. Ферсман (1937, 1958) отмечал, что отношение молекулярного объема минерала к сумме атомных объемов элементов, его составляющих, показывает величину сжатия при образовании сложных веществ. По его мнению, меньшее сжатие обнаруживают соединения тяжелых металлов, в особенности их сульфиды. Теоретическое объяснение этого явления, как он отмечал, отсутствует. Действительно, расчеты показывают, что в сульфидах указанное отношение близко к единице и только в дисульфидах (со спаренными анионами) оно составляет 0,62—0,64 (пирит, марказит). В то же время в силикатах и окислах величина отношения гораздо ниже, порядка 0,5—0,6. Можно полагать, что главная причина низкого отношения молекулярного объема к сумме атомных объемов элементов, составляющих минерал, кроется в том, что атомные объемы кислорода, водорода и азота определены при очень низкой плотности их упаковки в твердом виде. Поэтому для минералов, содержащих названные элементы, величина отношения молекулярного объема к сумме атомных объемов становится низкой.

5. Размеры атомов и ионов являются одними из главных параметров химических элементов. Однако не следует забывать, что эффективные радиусы, которые широко используются в геохимии, характеризуют размеры атомов и ионов не в свободном (изолированном) состоянии, а в кристаллах, где атомы и ионы взаимодействуют между собой. Вполне очевидно, что в различных кристаллических веществах, состоящих из нескольких элементов, формируются неодинаковые химические связи между соседними частицами (атомами, ионами). Известно также, что размеры атомов и ионов зависят от температуры и давления. Поэтому никакую систему эффективных металлических, ковалентных и ионных радиусов нельзя считать универсальной. Размеры частиц в разных кристаллических веществах изменяются и зависят от того, в каких условиях и какие по составу и структуре формируются химические соединения. Покажем это на примере самого распространенного элемента — кислорода.

Ионный радиус кислорода равен 1,32 Å (по Гольдшмидту), по другим данным его величина составляет 1,36 Å (по Бокию) или 1,40 Å (по Аренсу). Следовательно, в случае плотнейшей упаковки на один ион кислорода приходится соответственно 13,01; 14,24 или 15,53 Å³ пространства (вместе с пустотами). В кварце на один ион кислорода приходится 18,8 Å³ пространства, а в стишовите — 11,46—11,65 Å³, т. е. в стишовите, образующемся при высоких давлениях и температурах, на один ион кислорода приходится меньше пространства, чем 13,01 Å³. Очевидно, при высоких давлениях размеры ионов, особенно анионов, уменьшаются.

Кстати отметим, что в главнейших минералах земной коры на один ион кислорода приходится гораздо больше пространства, чем должно было быть в случае плотнейшей его упаковки с заполнением

катионами тетраэдрических и октаэдрических пустот, без раздвигания ионов кислорода. Следовательно, плотнейшая упаковка ионов кислорода для литосферы не характерна. В различных минералах объемы, приходящиеся на один ион кислорода, существенно различаются (A^3): анортит — 20,9; альбит — 20,7; ортоклаз — 22,5; нефелин — 22,7; лейцит — 24,4; форстерит — 18,1; кварц — 18,8; корунд — 14,0; пироп — 15,9 и т. д. Поэтому нет оснований считать, что в различных горных породах в одинаковых объемах содержится равное или близкое количество ионов кислорода. Это одна из причин того, что расчеты привноса — выноса компонентов при метасоматическом изменении пород по методу Т. Барта дают слишком неточные результаты, так как основа метода — одинаковое количество ионов кислорода в равных объемах различных горных пород.

Близость размеров атомов и ионов является одним из важнейших условий изоморфизма, который может быть только в случае сходства формируемых изоморфными компонентами химических связей и форм кристаллических решеток. Например, неограниченный (совершенный) изоморфизм золота и серебра возможен благодаря одинаковым размерам атомов этих элементов, обладающих сходными конфигурациями электронных оболочек и кристаллизующихся в одинаковых формах. Принадлежность атомов и ионов к разным типам (по строению внешних электронных оболочек) препятствует изоморфизму. Так, радиусы ионов натрия и одновалентной меди почти одинаковы, но эти элементы не изоморфны, так как их электронные конфигурации (строение внешних оболочек ионов) и формируемые химические связи существенно различаются. Сами по себе радиусы ионов (атомов), без учета их строения, не являются определяющими факторами поведения элементов в геохимических процессах.

6. Плотность атомов и ионов, несомненно, имеет значение в процессах перемещения вещества, но она не оказывает исключительного влияния на парагенезис элементов в породах земной коры и в эндогенных месторождениях. Совместное нахождение элементов группы платины, циркония и гафния, молибдена и рения, ниобия и тантала, золота и серебра, алюминия и галлия, свинца и цинка, меди является хорошо известным фактом. В то же время плотности и атомов, и ионов в каждой из этих групп (пар) элементов резко отличаются друг от друга (см. табл. 7 и 10). Гравитационный эффект отрицать, конечно, нельзя — гравитационная дифференциация проявляется. Однако гораздо большую роль по сравнению с ней играют химические свойства элементов, их способность к гидратации, образованию комплексных соединений.

Если считать, что в процессе рудообразования «близость ионных плотностей элементов является одним из важных параметров их парагенетических ассоциаций» (Щербаков, 1963), то столкнемся с рядом противоречий. Во-первых, плотность ионов — величина довольно условная, существенно зависящая от того, какая система радиусов принята при ее расчете. Во-вторых, миграция элементов к месту их отложения происходит в основном в форме комплексных и гидратированных ионов, плотности которых, естественно, резко отличаются от плотностей элементарных ионов. В-третьих, при разных валентностях плотности одного и того же элемента резко различаются, и нет оснований считать, что окислительно-восстановительные условия при миграции и отложении оставались одинаковыми. Без учета окислительно-восстановительных условий и способности к окислению пользование величиной плот-

ностей ионов элементов с переменной валентностью некорректно. В-четвертых, известно, что с понижением температуры образования в одних минералах возрастает содержание элементов-примесей, имеющих высокие плотности ионов (содержание тантала в тантало-ниобатах, рения — в молибденитах и т. д.), в других же, наоборот, возрастает содержание примесей, имеющих относительно низкие плотности (кадмий в сфалеритах) и уменьшается концентрация примесей с более высокими плотностями (индий в сфалеритах).

Бытует мнение, что плотности атомов и ионов кислорода меньше, чем серы. Это мнение неправильно. Напротив, атомы и ионы кислорода по сравнению с серой имеют большую плотность, так как размеры соответствующих радиусов серы значительно больше, чем кислорода. В этом, видимо, главная причина более высоких плотностей окислов, чем аналогичных им по катиону сульфидов.

7. Величина ионного потенциала (частное от деления заряда иона на его эффективный радиус) позволяет судить о степени основности или кислотности иона и его способности к образованию комплексных ионов. Она помогает сравнивать кислотно-основные свойства ионов, имеющих разную валентность и эффективные радиусы. Однако величина ионного потенциала не учитывает конфигурацию внешней электронной оболочки. Поэтому пользоваться ионными потенциалами для сопоставления свойств различных ионов можно лишь в том случае, когда строение их (ионов) внешних электронных оболочек одинаково. Например, величина ионных потенциалов в подгруппе литий — цезий последовательно уменьшается от 1,47 (литий) до 0,60 (цезий), что соответствует возрастанию щелочных свойств от лития к цезию (сверху вниз). В подгруппе медь — золото ионные потенциалы для однозарядных катионов также уменьшаются от 1,04 (медь) до 0,73 (золото). Исходя из принципа, что чем меньше ионный потенциал, тем щелочнее свойства катиона, можно сделать вывод, что ионы подгруппы меди даже более щелочные, чем катионы лития, что, как известно, не отвечает действительности. Также известно, что золото химически более инертно, чем медь, хотя величина ионного потенциала меди выше, чем золота (см. табл. 16). Приведенный пример иллюстрирует неправомерность использования величины ионных потенциалов без учета строения внешних электронных оболочек и, кроме того, показывает, что ионные потенциалы халькофильных элементов не всегда дают правильное представление о свойствах ионов. Поэтому применение ионных потенциалов рационально только для литофильных элементов, вернее, катионов, имеющих электронную оболочку типа благородных газов.

8. Потенциалы ионизации — это количество энергии, необходимой для удаления от первоначально нейтрального изолированного (вне соединения) атома, находящегося в основном (не возбужденном) состоянии в газообразной форме, первого, наименее прочно удерживаемого электрона, а затем второго, третьего и т. д. от соответствующих катионов. Иными словами, потенциалы ионизации характеризуют степень притяжения электронов атомным ядром. Они в значительной мере могут быть использованы для приближенной оценки полярности валентной связи А — В; чем выше потенциалы ионизации данного атома, тем сильнее притягиваются валентные электроны при соединении его с другими атомами. Однако для оценки полярности связи удобнее пользоваться величинами электроотрицательности, которые, по определению А. С. Поваренных, учитывают не только потенциалы ионизации, но и сродство атома к электрону (энергию, выделяемую нейтральным

газообразным атомом при захвате электрона). Правда, величины сродства к электрону по сравнению с потенциалами ионизации обычно имеют небольшое удельное значение (см. табл. 17 и 19). Следует также заметить, что до сих пор нет надежных способов для оценки величин электроотрицательности как меры притяжения данным атомом валентных электронов при соединении его с другими атомами.

По мнению некоторых геохимиков, химическая инертность («благородность») металлов «определяется главным образом электронной структурой, а также прочностью связи с электроном, оценивающейся потенциалом ионизации» (Аренс, 1965). Однако такое утверждение справедливо лишь для «сухих» газообразных систем и, вероятно, для расплавов без явлений гидратации. Но, как известно, в природе химические реакции в большинстве случаев протекают в водных средах. В таких условиях мерой способности элементов и их соединений к окислению и восстановлению являются окислительно-восстановительные потенциалы (электродные потенциалы), которые по своей величине не равны и не пропорциональны потенциалам ионизации (см. табл. 17 и 20). Например, потенциалы ионизации золота и цинка близки, в то время как их электродные потенциалы резко различаются. Таким образом, величины потенциалов ионизации могут служить для примерной оценки полярности валентной связи А—В и способности атомов к ионизации в «сухих» системах. Использование их в качестве меры химической активности или инертности металлов в системах с участием воды нецелесообразно.

О кислотно-основных свойствах каждого элемента в известной мере можно судить по величине электроотрицательности: чем выше электроотрицательность, тем меньше основность (выше кислотность) элемента. Однако к этому нельзя подходить механически, особенно при оценке кислотности бинарных соединений. Проиллюстрируем сказанное на примере бескислородных кислот (гидридов). Некоторые из таких кислот можно расположить в следующий ряд возрастающей кислотности (числа показывают электроотрицательности соответствующих кислотных элементов, *ккал/г·атом*):

H_2O	—	H_2S	—	H_2Se	—	H_2Te	—	HF	—	HCl	—	HBr	—	HI
531		385		360		319		610		460		425		375

Приведенные данные говорят о том, что кислотность гидридов в подгруппах периодической системы элементов возрастает сверху вниз по мере снижения электроотрицательности неметаллов. В периодах же, наоборот, кислотность резко возрастает слева направо наряду с увеличением электроотрицательности. Следовательно, электроотрицательность не всегда является единственным фактором, определяющим кислотность.

9. Поведение элементов и соединений во многом определяется их способностью к окислению или восстановлению. Мерой этой способности в водных средах являются окислительно-восстановительные потенциалы. Их величины для некоторых металлов и химических соединений приведены в таблицах 20 и 22.

При пользовании окислительно-восстановительными потенциалами не следует забывать, что в справочниках и руководствах (а также в наших таблицах 20 и 22) обычно приводятся стандартные электродные потенциалы, определенные для стандартных условий и при активности (термодинамической концентрации) реагирующих веществ,

равной 1 молю (грамм-иону) на 1000 г воды, а для газов — при термодинамическом давлении, равном одной атмосфере. Такие условия, естественно, для геохимических процессов не характерны. Необходимо учитывать, что при низких концентрациях веществ в растворе их потенциалы будут меньше стандартных (согласно уравнению Нернста) и тем меньше, чем ниже концентрация. Кроме того, окисление в щелочных условиях происходит при более низких значениях окислительного потенциала, т. е. легче, чем в кислых условиях. Геохимические системы многокомпонентны, а некоторые растворенные вещества могут существенно изменять ряд электродных потенциалов. Комплексообразование также вносит огромные коррективы в окислительно-восстановительные потенциалы. В частности, окисление или восстановление центрального катиона затрудняется экранирующими его аддентами. Поэтому использование окислительно-восстановительных потенциалов при объяснении геохимических процессов ограничивается недостаточно надежными представлениями о формах, в которых переносятся и реагируют вещества, об их активной концентрации, о сочетании различных форм и элементов в растворе, а также неполными данными о потенциалах окисления сложных комплексных соединений.

Несмотря на это, величины окислительно-восстановительных потенциалов помогают объяснению поведения элементов в системах с участием воды в создании представления об условиях минералообразования. Например, низкие окислительно-восстановительные потенциалы теллура, селена и серы позволяют считать, что эти элементы поступают в рудные зоны сульфидных месторождений в основном не в виде элементарных ионов, а в форме комплексных ионов, имеющих более высокие окислительные потенциалы. В противном случае трудно объяснить образование теллуридов и селенидов золота, серебра, меди и других элементов, имеющих высокие окислительные потенциалы.

10. Из всех возможных реакций минералообразования самой вероятной является та, отрицательное значение изобарного потенциала которой имеет наибольшую абсолютную величину. При реакциях замещения одних минералов другими следует рассматривать изменение изобарного потенциала на единицу объема, а не на моль.

Величина изобарного потенциала зависит в основном от природы реакции, температуры и концентрации реагирующих веществ. Стандартные же изобарные потенциалы образования (табл. 24), которые приводятся во многих справочниках и руководствах, даются из расчета, что химические соединения образованы из простых веществ, когда каждое из реагирующих веществ находится в стандартном состоянии (при температуре 25°C и давлении 1 атм). Такие условия, естественно, в геохимических процессах не соблюдаются. Поэтому величины стандартных изобарных потенциалов образования минералов не могут служить показателями последовательности их выделения из растворов и расплавов. Более рационально при этом рассматривать стандартные изобарные потенциалы предполагаемых реакций, используя стандартные изобарные потенциалы образования исходных веществ и продуктов реакции. Однако и они могут служить только в качестве самых общих показателей. Реальные же изобарные потенциалы реакций минералообразования невозможно более или менее достоверно определить, не зная качественного и количественного состава многокомпонентной, сложной геохимической системы (концентрации и формы нахождения веществ), а также температуры (и давления). Для эндогенных процессов указанные параметры можно только с той или иной степенью достоверности предполагать.

Расчеты изобарных потенциалов предполагаемых реакцией должны, конечно, согласовываться с наблюдаемыми парагенетическими ассоциациями минералов, с последовательностью их образования. При этом становится очевидным, что порядок выделения минералов часто не соответствует ряду понижения абсолютных величин стандартных изобарных потенциалов реакций их образования. Наиболее логичным объяснением такого факта является признание, во-первых, что система имела резко различные активные концентрации веществ и, во-вторых, что поступление веществ в систему минералообразования было неодновременным. Поэтому минералы, которые, казалось бы, должны образовываться раньше, выделяются иногда позднее и замещают ранее выделившиеся.

11. А. Е. Ферсман в основу энергетического анализа природных процессов положил величины энергии кристаллических решеток минералов. Он показал, что в охлаждающейся системе сначала обычно выделяются минералы с большей энергией решеток, а затем — с меньшей, т. е. что порядок образования минералов следует ряду понижения величин энергии кристаллических решеток. Однако энергия решетки минерала, в сущности, характеризует теплоту его образования из газа, представленного ионами, составляющими минерал. Подавляющее же большинство реакций образования минералов происходит в водной среде или в расплавах. При этом реагирующие вещества часто находятся в виде комплексных ионов и сложных веществ. В растворе ионы гидратированы. В процессе реакции затрачивается энергия на дегидратацию ионов, образующих минерал, и выделяется энергия гидратации ионов, переходящих в раствор. Поэтому величина энергии кристаллической решетки характеризует не энергетический эффект реакции минералообразования, а энергию, которую нужно затратить, чтобы разъединить ионы решетки минерала, т. е. характеризует стойкость (прочность) минерала. Вместе с тем, как показал А. Е. Ферсман, эта величина часто хорошо согласуется с природными процессами минералообразования, с последовательностью выделения минералов из растворов и расплавов.

Придавая исключительно важное значение энергии кристаллических решеток минералов для анализа природных процессов, А. Е. Ферсман предложил систему эквов (энергетических коэффициентов) ионов (см. табл. 26). Они позволяют быстро и часто с достаточной для многих геохимических выводов точностью вычислять энергию кристаллических решеток любых минералов (путем суммирования величин эквов ионов, составляющих данное соединение).

Не отрицая значения эквов и энергии кристаллических решеток минералов для анализа геохимических процессов, все же, нам кажется, нужно считать, что эти показатели не универсальны, во многом условны. Во-первых, они не объясняют, почему минералы с большей энергией кристаллической решетки (например, сульфиды) замещаются минералами с меньшей энергией решетки (селенидами и теллуридами). Объяснение этому можно найти, признав, что порядок образования минералов зависит не только от величин эквов (энергии решетки), но и в не меньшей мере от изменения концентрации и соотношения компонентов в растворе. Во-вторых, эки катионов халькофильных элементов выше, чем эки соответствующих им по группе и периоду литофильных элементов. Казалось бы, халькофильные элементы должны образовывать соединения с кислородом раньше, чем литофильные. В природе этого не наблюдается. Образование литофильными элементами соединений преимущественно с кислородом, а халькофильными — с серой (селеном, теллуrom) убедительно объясняется различием их электрон-

ных конфигураций, а также стремлением литофильных элементов к образованию существенно ионных связей, а халькофильных — ковалентных. В-третьих, эк любого катиона или аниона не может быть постоянным, он должен изменяться в зависимости от формирующихся химических связей. Поэтому при объяснении поведения и сочетания элементов в геохимических процессах на основе экв не следует забывать о конфигурациях электронных оболочек, о стремлении одних элементов образовывать соединения с кислородом, других — с серой и ее аналогами. Сравнивая величины экв халькофильных и литофильных элементов, не следует забывать об условности такого сравнения.

12. Поведение элемента в геохимических процессах зависит не только от его физико-химических свойств, но и от содержания его в системе. При прочих равных условиях высокое содержание элемента в геохимической системе благоприятствует выделению его собственных минералов, в то время как незначительное содержание, наоборот, сдерживает их образование, а при наличии более распространенных элементов с близкими физико-химическими свойствами он (элемент) вообще может рассеяться в кристаллических решетках минералов более распространенных элементов, не образуя собственных минералов.

Кларки концентрации химических элементов, содержания которых в породах земной коры высокие, не могут быть большими даже при максимально возможном их накоплении. Элементы, находящиеся в земной коре в сравнительно незначительных количествах, могут иметь (и часто имеют) очень высокие кларки концентрации в объекте, в то время как их содержания остаются небольшими. Из двух элементов, сходных по физико-химическим свойствам, обычно большей склонностью к рассеянию (в виде примеси в минералах более широко распространенных элементов) и к высоким кларкам концентрации обладает элемент с более низким кларком.

При геохимических исследованиях нужно широко использовать количественные отношения кларков концентрации пар элементов. Это позволяет получить представление о способности элементов к накоплению с учетом их кларков.

ЛИТЕРАТУРА

- Аксенов В. С., Инин В. Д., Литвинович А. Н., Слюсарев А. П., Косьяк Е. А. О находке минеральных форм селена в рудах Орловского колчеданно-полиметаллического месторождения на Алтае. «Изв. АН КазССР, серия геол.», 1968, № 5.
- Аренс Л. Х. Использование потенциалов ионизации в геохимии. В сб.: «Проблемы геохимии». М., «Наука», 1965.
- Барт Т. Ф. Кислород в горных породах — основа для петрографических подсчетов. Перев. с англ. Всесоюз. геол. библ., вып. 178, 1949.
- Белов Н. В. Кристаллохимические рамки рассматривания вопросов изоморфного вхождения бора в силикаты. «Геохимия», 1960, № 6.
- Белов Н. В. Основной магматический процесс в свете кристаллохимии. В кн.: «Химия земной коры». М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Белов Н. В., Литвинская Г. П. Новые представления об изоморфных замещениях. «Вестн. Моск. ун-та, серия геол.», 1966, № 6.
- Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолиздат, 1950.
- Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. М., Изд-во Моск. ун-та, 1954.
- Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1960.
- Братцев В. Ф. Таблицы атомных волновых функций. М., «Наука», 1966.
- Вернадский В. И. Парагенезис химических элементов в земной коре. В кн.: «Избранные сочинения», т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Виноградов А. П. Геохимия изотопов. «Вестник АН СССР», 1954, № 5.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», 1956, № 1.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. «Геохимия», 1962, № 7.
- Власов К. А. Периодический закон, изоморфизм и парагенезис элементов. «Докл. АН СССР», 1964, т. 155, № 5.
- Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. Перев. с англ. М., «Мир», 1968.
- Глинка Н. Л. Общая химия. М.—Л., «Химия», 1965.
- Гольдшмидт В. М. О заполнении пространства атомами (ионами) и о природе литосферы. В сб.: «Основные идеи геохимии», вып. I. Госхимтехиздат, 1933.
- Григорьев Д. П. Основы конституции минералов. М., «Недра», 1966.
- Дьячкова И. Б., Ходаковский И. Л. Термодинамические равновесия в системах S—H₂O; Se—H₂O; Te—H₂O в интервале температур 25—300°C и их геохимические интерпретации. «Геохимия», 1968, № 11.
- Жариков В. А. Кислотно-основные характеристики минералов. «Геология рудных месторождений», 1967, № 5.
- Зуев В. В. Электроотрицательность и валентные состояния атомов в сложных кристаллических соединениях. «Зап. Всесоюз. минерал. об-ва», 1967, вып. 6.
- Иванов В. В. Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях (галлий, германий, кадмий, индий, таллий). М., «Недра», 1966.
- Капустинский А. Ф. К теории Земли. В кн.: «Вопросы геохимии и минералогии». М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968.

- Кемпбелл Д. А. Почему происходят химические реакции. Перев. с англ. М., «Мир», 1967.
- Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., Госхимиздат, 1959.
- Краткий справочник по химии. Киев, «Наукова думка», 1965.
- Краткий справочник физико-химических величин. Л., «Химия», 1967.
- Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
- Лебедев В. И. Орбитальные размеры атомов — новая система радиусов и закономерности, определяющие межатомные расстояния и изоморфизм. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1967, № 6.
- Лебедев В. И. Магматический процесс кристаллизации в свете кристаллохимии и геоэнергетики. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1967, № 11.
- Летников Ф. А. Изобарные потенциалы образования минералов (химическое родство) и применение их в геохимии. М., «Недра», 1965.
- Литвинович А. Н. Некоторые вопросы методики обработки анализов проб. Тр. Алтайского горно-металлургического научн.-исслед. ин-та АН КазССР, т. VI. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1958.
- Литвинович А. Н. Некоторые замечания по монографии С. Г. Шавло «Пегматиты и гидротермалиты Калбинского хребта». «Изв. АН КазССР, серия геол.», 1959, вып. 4.
- Литвинович А. Н. К вопросу о применении атомных объемов в геохимии. «Геохимия», 1961а, № 8.
- Литвинович А. Н. Методика изучения редких рассеянных элементов в полиметаллических рудах. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1961б.
- Литвинович А. Н. Особенности накопления и распределения редких элементов в главнейших полиметаллических месторождениях Рудного Алтая. В сб.: «Минералогия и геохимия рудных месторождений Казахстана (полиметаллы)». Алма-Ата, «Наука», 1966а.
- Литвинович А. Н. К геохимии Лениногорского района. В сб.: «Магматизм, геохимия и металлогения Рудного Алтая». Алма-Ата, Изд-во «Наука», 1966б.
- Литвинович А. Н. Об использовании кларков концентрации при геохимических исследованиях. В сб.: «Магматизм, геохимия и металлогения Рудного Алтая». Алма-Ата, «Наука», 1966в.
- Маракушев А. А. О термодинамических исследованиях в минералогии. «Изв. АН СССР, серия геол.», 1969, № 1.
- Момджи Г. С. О потенциалах возбуждения. «Докл. АН СССР», 1955, т. 101, № 4.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. М., Госхимиздат, 1960.
- Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. I. М., «Химия», 1965.
- Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра», 1968.
- Победимская Е. А., Белов Н. В. Кристаллохимические особенности сульфидов и халькогенидов. «Геохимия», 1966, № 2.
- Поваренных А. С. О некоторых основных вопросах кристаллохимии и их понимании в минералогии. «Зап. Всесоюз. минерал. об-ва», 1955, вып. 4.
- Поваренных А. С. Об использовании электроотрицательности элементов в кристаллохимии и минералогии. «Зап. Украинского отдел. Всесоюз. минерал. об-ва». 1962, вып. 1.
- Покровская И. В., Чекалова К. А., Марзуванов В. Л., Иванова М. Т. Теллуриды в рудах Тишинского и Риддер-Сокольного месторождений на Алтае. «Изв. АН КазССР, серия геол.», 1966, № 1.
- Рем Г. Курс неорганической химии, т. I. М., ИЛ, 1963.
- Сауков А. А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. М., Изд-во Моск. ун-та, 1963.
- Сауков А. А. Геохимия. М., «Наука», 1966.
- Семенов А. И. и Смыслов А. А. Геохимические критерии связи промышленного оруденения с горными породами и проблема источников оруденения. «Зап. Всесоюз. минерал. об-ва», 1967, вып. 5.
- Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. Перев. с англ. М., «Мир», 1968.
- Синдеева Н. Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Соболев В. С. Введение в минералогия силикатов. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
- Солодов Н. А. Некоторые иллюстрации влияния потенциала ионизации редких элементов на их поведение в пегматитовом процессе. «Вестн. Ленингр. ун-та», 1967, № 6.
- Справочник химика, т. I. Л.—М., Госхимиздат, 1962.

Справочник химика, т. II и III. Л.—М., «Химия», 1964.

Справочник по редким металлам. Перев. с англ. М., «Мир», 1965.

Файф У. С. Введение в геохимию твердого тела. Перев. с англ. М., «Мир»,

1967.

Ферсман А. Е. Геохимия, т. I. Л., ОНТИ, 1934.

Ферсман А. Е. Геохимия, т. II. Л., ОНТИ, 1937.

Ферсман А. Е. Геохимия, т. IV. Л., Госхимиздат, 1939.

Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1939.

Ферсман А. Е. Избранные труды, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1955.

Ферсман А. Е. Избранные труды, т. IV. М., Изд-во АН СССР, 1958.

Щербаков Ю. Г. О парагенетических ассоциациях и ионных плотностях элементов в рудных месторождениях. «Геохимия», 1963, № 7.

Щербина В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов. «Докл. АН СССР», 1939, т. 22, № 8.

Щербина В. В. Формы переноса химических элементов в процессах минералообразования и условия их концентрации. В кн.: «Вопросы геохимии и минералогии». М., Изд-во АН СССР, 1956.

Щербина В. В. Поведение некоторых редких и рассеянных элементов в зоне гипергенеза. «Сов. геол.», 1962, № 6.

Щербина В. В. О разделении изоморфных элементов. В сб.: «Проблемы геохимии». М., «Наука», 1965.

Щербина В. В. Значение форм переноса химических элементов в образовании руд. «Геология рудных месторождений», 1966, № 5.

Green J. Geochemical table of the elements for 1959. «Bull. Geol. Soc. America», 1959, vol. 70, No 9.

Waber J. T., Cromer D. T. Orbital radii of atoms and ions. «J. Chem. Phys.», 1965, vol. 42, No 12.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие	3
Строение атомов, атомные номера и атомные веса	5
Атомные объемы, размеры и плотности атомов и ионов	13
Ионные потенциалы	40
Потенциалы ионизации, сродство к электрону и электроотрицательности	41
Окислительно-восстановительные потенциалы (и изобарные потенциалы ионов)	52
Изобарные потенциалы	64
Энергия кристаллических решеток минералов и энергетические показатели (эки) и парагены А. Е. Ферсмана	83
Распространенность (кларки) и распределение химических элементов в литосфере	91
Выводы и рекомендации	99
Литература	113

Литвинович Анатолий Никитич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В ГЕОХИМИИ

*Утверждено к печати Ученым советом Ордена Трудового Красного Знамени
Института геологических наук им. К. И. Сатпаева
Академии наук Казахской ССР*

Редактор *Н. А. Менжулина*
Худож. редактор *И. Д. Сущих*
Техн. редактор *В. К. Горячкина*
Корректор *М. С. Титова*

* * *

Сдано в набор 30/XI 1971 г. Подписано к печати 29/II 1972 г.
Формат 70×108^{1/16}. Бумага № 1. Усл. печ. л. 13 (6 вклеек). Уч.-изд. л. 14,3.
Тираж 1000. УГ05230. Цена 1 р. 44 к.

* * *

Типография издательства «Наука» Казахской ССР, г. Алма-Ата, ул. Шевченко, 28.
Зак. 178.

Цена 1 р. 44 к.

195