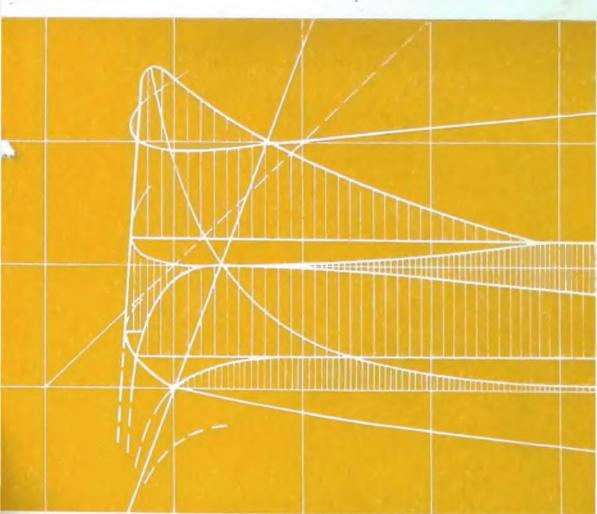
622.7 H-62 K. A. НИКИФОРОВ

Физико-химические основы комплексной переработки бедных и труднообогатимых руд





ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

622	7	42269	7_
H-	69 He	Kugoof	ES X.A.
Duz	ofice 1	Challe Present	reexice excuoi
nes	40 12000	MILLE	- June
hy	1.	1984	2=504

Книга должна быть возвращена не позже указанного здесь срока

Mean accino	предыдущих выдач	

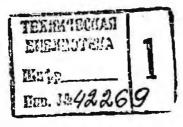
a 1005

АКАДЕМИЯ НАУК СССР СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ БУРЯТСКИЙ ФИЛИАЛ Бурятский институт естественных наук 622.7 H-62

К. А. НИКИФОРОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНЫХ И ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД





ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА» СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ Новосибирск» 1984 Никифоров К.А. Физико-химические основы комплексной переработки бедных и труднообогатимых руд. — Новосибирск: Наука, 1984.

Монография посвящена проблеме переработки минерального сырья. Рассмотренные основные закономерности природных процес— сов минералообразования используются в качестве моделей технологических процессов. Изучены ликвационная плавка и процессы распада твердых растворов в качестве приемов в металлургическом обогашении. Предложены оригинальные схемы переработки вольфрамовых, молибденовых и силикатных руд.

Княга рассчитана на специалистов в области химической технологии, металлургии и обогащения.

Табл. 11. Ил. 11. Библиогр. 155.

Ответственный редактор чл.-кор. АН СССР М.В. Мохосоев

H 2505000000-751 042(02)-84 310-84-1

ВВЕДЕНИЕ

В условиях современного роста промышленно-производственного потенциала страны, требующего вовлечения в народнохозяйственный оборот огромного количества минерально-сырьевых ресурсов и повышении требований к охране окружающей среды, проблема комплексного и рационального использования сырья приобретает значение общегосударственной важности. Это по-новому ставит вопросы, относяшиеся к геологической оценке эксплуатируемых и вовлекаемых в эксплуатацию месторождений полезных ископаемых, горной и химикометаллургической технологии, экономике минерального сырья к совершенствованию организационных форм управления народным хозяйством.

Особое место в проблеме комплексного использования минерального сырья занимает технология переработки полезных ископаемых, Являясь в своей сушности фактором экономическим, она на каждом этале своего развития определяет уровень содержания извлекаемых компонентов, стоимость геолого-разведочных работ, а также технологию горной добычи. Одну из главных особенностей современной технологии минерального сырыя составляет переработка бедных руд, к которым методы механического обогащения применять трудно и которые должны подвергаться химической переработке. При переработке бедных руд для получения относительно небольшого количества конечного продукта требуется иметь в обращении большую массу материала. Экономичность технологии в конечном счете зависит от дешевизны промежуточных стапий или от относительно высокой цены основного продукта. Если бедные сырьевые источники в свое время служили лишь для добычи малораспространенных металлов, таких как уран, золото, металлы платиновой группы, литий, германий, молибден, вольфрам, тантал и ниобий, т. теперь, к сожалению, они становятся обычным объектом разработки даже пветных и тяжелых металлов, алюминия, и агрохимических элементов. Как правило, при современном резаитии техники и технологии обогащения получение высокосортных концентратов не представляет большого труда, но при этом, однако, не удается добиться высокого извлечения. Причем стремление получить кондиционные концентраты любыми средствами всегда приводит к потерям ценных сопутствующих компонентов. Поэтому переработка бедных руд требует особого подхода, и в технологическом отношении может быть рациональным методом обогащения некондиционных концентратов, а также при получении кондиционных концентратов с одновременным выделением бедных

промпродуктов, которые в последующем могут перерабатываться жимическими или металиургическими методами. Выбор рационального соотношения между методами обогащения и жимической переработки обусловливается, следовательно, чисто экономическими соображениями, и большей частью, надо заметить, комбинированные снособы переработки бедных руд полностью оправдывают себя.

Однако комбинированные методы переработки бедных руд оказываются пока еще экономически невыгодными и потому недоступными для тех предприятий, которые расположены на значительном расстоянии от металлургических заводов. Основными методами переработки для них остаются методы обогащения с получением кондиционных концентратов большей частью по весьма сложной схеме. н. естественно. чем сложнее технологические схемы, тем дороже становится произволство. Отсюда понятно стремление использовать как можно более простые методы обогащения, такие как гравитация, флотогравитапия и магнитная сепарация, хотя они зачастую не обеспечивают ни высокого извлечения основных компонентов, ни добычи ценных сопутствующих элементов. Таких предприятий становится все больше и больше, накапливаются в огромных количествах хвостовые отвалы н различные отходы, которые не могут быть эффективно переработаны традиционными методами. Кроме того, из-за отсутствия эффективной технологии остаются неиспользованными крупные месторождения бедных руд, хотя из года в год растет потребность во многих продуктах, добываемых из минерального сырья,

Во всех отраслях народного хозяйства становится чрезвычайно актуальной проблема роста производительности труда. В современных условиях даже крупные реорганизационные мероприятия в економике не всегда могут дать желаемые результаты, если не прештинимать серьезных мер по изменению технологии промышленного производства. В добывающих и особенно перерабатывающих отраслях промышленности возникла насущная необходимость пересмотра основ технологии, которая традиционно рассматривалась как совокупность приемов, способов получения, обработки и переработки сырья, материалов, полуфабрикатов или изделий /1/, и в исследовании ее фундаментальных особенностей с тем, чтобы создать новую технологию. в которой в полной мере использовались бы все достижения естественных наук. Попытка оценить технологию с точки зрения ее фундаментальных основ и предпринята в данной работе, а конкретная цель представлялась как создание основ теории, использование их в исследовании технологии переработки бедных и труднообогатимых руд.

Главное требование любой технологии — это точное определение и соблюдение регламентов, чаше всего установленных на основе экспериментальных данных с учетом физических, химических, механических и других закономерностей. При научной разработке технологии обращают главное внимание на свойства сырья, механизм и кинетику его превращения. Однако при всем детальном изучении свойств сырьевых материалов и процессов их превращения промыш-

ленная реализация технологической схемы оказывается нелегкой задачей, что объясняется в ряде случаев факторами, не проявляющими себя явно в модельных экспериментах: например, неравномерным распределением реагирующих агентов, возникновением потоков, градиентами энергетических характеристик и т.д., в общем, влияние всех тех факторов, которые обусловливаются большими массами и объемами вещества и аппаратурой, обеспечивающей непрерывность или периодичность режима и делающей систему открытой или закрытой.

Установление технологических регламентов, которое является, как правило, конечной целью исследований, опирается на изучение физических, химических, механических и других свойста сырыя, попуфабрикатов и т.д. Но само по себе это изучение предопределяется установившимися правилами, диктуемыми в основном стремлением получить от сырьевых материалов целевую продукцию. При этом чаще всего первооснова и сущность технологии остаются до конца нераскрытыми, поскольку труд, какой бы он ни был, материализуется в готовых продуктах, а само качество труда вуалируется стоимостью продукции. Говоря о сущности технологии, конечно, следует иметь в виду ее научные основы. Вследствие того, что технология в целом прагматична, кажется, она не выходит за рамки физики или химии, и поэтому ее относят к прикладным областям этих наук. Опнако технология сугубо специфична и самостоятельна, имеет свои фундаментальные основы и, как всякая другая наука, тесно связана с физикой и химией. Об особенностях этой науки говорит ее классическое определение: называют ее наукой об умении (techre (греч.) - искусство, мастерство, умение). Наука об умении... В весьма лаконичной форме это необычное определение объясняется словами, в которых, как нельзя лучше, выразился первоначальный смысл этой науки: "В жизни всегда различают два понятия: знание и умение, потому что можно знать и не уметь. А умение - это технология. Химическая промышленность испытывает большее трудности в технологических разработках. Мы давно говорим, что технология - это наука. Это большой комплекс исследований..."

Мастерство и умение применительно к технологии звучат несколько аллегорично; в сипу той же привычности эти понятия относят более к искусству, нежели к науке. Но человеческий опыт показывает, что истинная технология создавалась всегда на острие высокого творчества: многие творения великих мастеров, как художников и музыкантов, несут на себе печать человеческого таланта. В чем же смысл общности творческих граней человека, какая струна природы здесь звучит и можно ли выразить все это абстрактными формулами или по крайней мере осмыслить и понять? Вопросы

¹ Из выступления Л.А. Костандова на совместном заседания Президиума СО АН СССР и коллегии Министерства химической промышленности. — За науку в Сибири, 1979, 12 июля.

эти весьма сложны и вряд ли на них можно найти однозначные ответы, но важно сейчас даже осознание того, что технологическая наука — особая область общей науки, имеющая свои фундаментальные основы.

Природа едина и многообразна. Многие ее закономерности открыты. Этим же законам подчиняется и технология. Однако для технологии как науки важны те проявления законов, которые отражаются в творческой деятельности человека и через которые происходит дальнейшее познание тайн природы. Поэтому технология выступает как умение (порой неосознанно) и как наука, направленная на познание природы. В этом отношении основная миссия ее заключается не только и даже не столько в разработке и совершенствовании приемов и способов, как это принято понимать, но и в углублении познания человеком природы, познания общности его с природой и неразрывности связи с нею, поскольку деятельность человека есть активное взаимодействие с окружающей средой.

Постановка проблем технологии в настоящее время отвечает не только экономическим требованиям развития человеческого общества, но объективно необходима для сохранения природы. Значение проблемы сохранения природы нужно оценивать с реальных позиций сложившихся отношений человека к природе, а именно использования им ее богатств. Не случайно, особенно в последние годы, все острее ставится вопрос о рациональном использовании природных богатств как о жизненно важной необходимости. К сожалению, сложился стерестип сугубо потребительского отношения к природе, и он еще очень устойчив. Стали даже раздаваться голоса, что сохранить природу в первозданном виде невозможно, а поэтому ее нужно заново создавать "по своему усмотрению". Но законы природы неумолимы. Всем хорошо памятны ставшие крылатыми слова И.В. Мичурина: "Мы не можем ждать милостей от природы... Взять их у нее наша задача". По-разному поняты были эти слова, но в них скрыт глубокий смысл не только познания тайн природы, но, и это главное, умелого пользования ими. Действительно, природа милостива к тем, кто знает ее законы, а отнюдь не к тем, кто старается только взять от нее и как можно больше и быстрее. Жизнь убеждает нас, что "создавать природу" - не простая задача. Значит, напо ее беречь и разумно использовать.

Существующий подход, например, к технологии переработки минерального сырья, основанный на избирательном извлечении ценных компонентов, сложился исторически и обусловлен использованием последних в промышленности, главным образом в элементном виде. Реализация этой технологии связана с разрушением природных соединений практически до элементов, и соответственно технологию и охрану природы уже привыкли рассматривать вне связи друг с другом. В условиях крупномасштабного производства природоохранные мероприятия требуют таких материальных затрат, которые по объему не уступают основным затратам на производство и даже превышают их. В настоящее время в связи с истощением богатых руд положение еще более усугубляется: для достижения того же объема валового производства полезного компонента необходимо перерабатывать вдвое, а иногда и втрое больше рудной массы. Возникает вполне законный вопрос о жизненности традиционной технологии и старых воззрений на нее. Совершенно ясно, что нужна новая технология, органически включающая в себя охрану окружающей среды.

Таким образом, само развитие материального производства приводит к отриданию сложившихся и устоявшихся воззрений на сущность технологии. Гармоничность связи технологии с окружающей средой теперь мыслится просто как необходимость. Технология должна, очевидно, развиваться в направлении безотходного производства и, что весьма важно, она должна быть высокоэффективной, отвечающей крупномасштабности производства, с одзой стороны, и сохранению экологического равновесия — с другой.

Этим требованиям, на наш взгляд, соответствует энергетически выгодная технология, близкая по своему карактеру к природным, особенно биологическим, процессам. Научная основа новой технологии должна быть системой знаний, отражающих основополагающие фундаментальные законы природы.

Анализ биологических процессов с достаточной достоверностью свидетельствует об их экономности и рациональности. Следовательно, таким же закономерностям подчиняются все природные процессы. Из всех основополагающих законов природы наиболее общими являются законы сохранения и симметрии. Причем при изучении процессов важны динамические проявления законов сохранения, которые включают в себя факторы движения и изменения материи, связанные в то же время с факторами устойчивости и инвариантности. Тесная взаимосвязь, неотделимость инвариантности, устойчивости в природе от изменчивости и движения определяют все развитие как в живом, так и в неживом мире, Если изменение и движение - явления, нанболее распространенные в природе, лежащие как бы на поверхности. то инвариантность и постоянство - суть глубинных сторои законов сохранения. Поэтому в методологическом аспекте в познании закономерностей технологии, как любого природного явления, нам представлялось целесообразным идти по пути определения инвариантов движения. В общей теории движения, как известно, инвариантными динамическими параметрами являются импульс и энергия.

Законы сохранения открыты давно, на их основе построены все теории физики, химии и биологии, но то значение, которое подчеркивается сейчас, обусловлено главным образом изучением характера движения, а именно установлением его инварианта, т.е. такого свойства движения, которое придает природному явлению характер устойчивости или "запрета". В этом отношении идея сохранения, трактуемая как закон запрета, приобретает новый смысл. "... Согласно старым представлениям, — как образно выразился К. Форд /2/, — фундаментальные законы природы должны быть законами дозволения. Они определяют, что может (и должно) происходить в природе. Со-

гласно новой точке эрения наиболее фундаментальные законы носят характер запретов. Они определяют, что не может происходить

природе".

Известны выдающиеся успехи в области биологии, в которой на основе "закона запрета" рассмотрены все этапы матричного синтеза белка, начиная с процессов "считывания" информации (транскрипции) и включая механизм переноса (транслящии) и окончательной реализации наследственной информации во вновь образованном белке. Матричный синтез построен на принципе комплементарности. Комплементарность, как утверждают Д. Устсон и Ф. Крик /3/, специфический вид приспособленности молекулярных структур живого к выполнению ими упорядоченных и согласованных между собой функций, обеспечению самого характерного свойства живого - самовоспроизведения. Она, будучи инвариантной характеристикой всех молекулярно-биологических явлений, оказывается ключом к познанию вариабельности в строении нукленновых кислот, к изучению их специфичности с видовыми особенностями организма, с его положением в систематике и филогении /4/.

Итак, идея сохранения объединяет как живое, так и неживое в природе. Она утверждает, как говорилось выше, инвариантность карактера движения, которая приводит в живом мире к сохранению сущности жизни - наследственности, в неживом мире, как вообще в природе, - к законам симметрии.

Пля исследования фундаментальных основ технологии переработки минерального сырья важно рассмотреть следующие конкретные залачи.

- 1. Закономерности взаимодействия атомов в твердых, жидких и газообразных веществах на основе статистических функций распределения. А.А. Власова (уравнения непрерывности статистических функций распределения; генетическая связь между твердым, жидким н газообразным состояниями: статистическая теория роста кристал-JOB).
- 2. Кристаллохимические основы топотаксических реакций в твердых веществах (принципы наследования химических связей в соелинениях).
- 3. Реакционную способность многокомпонентных систем (сидикатных, окисных и сульфидных) для целевого синтеза соединений.
- 4. Методы и технологические схемы переработки бедных гюбнеритовых руд.
 - 5. Комбинированную схему переработки сыннырита.
- 6. Методы переработки бедных молибденовых руд и концентратов.

Исследование фундаментальных основ технологии минерального сырья представляет собой направление, охватывающее многие аспекты теоретической физики и химии. Идея сохранения, инвариантность движения позволяют показать общность, несмотря на сильно различающиеся силовые, молекулярно-структурные, химические и другие свойства кристалинческих и биологических структур. Установлено, что сохранение симметрии, присущей пространственно-однородному

распределению частиц, приводит к одному из основных принципов кристаллохимии — принципу плотных и плотнейших упаковок. Следовательно, статистические функции распределения позволяют найти нетривиальную закономерность, заключающуюся в том, что кажущееся беспорядочное движение частиц в пространстве дает в целом устойчивый порядок — симметрию. Это — свойство множества частиц, обусловленное именно инвариантностью движения, является общим как для живой, так и для неживой природы. Коллективное взаимодействие заложенное в статистической функции распределения, приводит к закономерной связи между системой и окружающей средой, и динамизм взаимодействия внутренней структуры системы с внешней средой подчиняется законам симметрии.

В этой связи можно по-новому объяснить теоретические положения акад. Д.С. Коржинского о вполне подвижных и инертных компонентах термодинамической системы. Рассмотрены новые представления об объемно-структурных превращениях в кристаллических веществах на основе кристаллохимических концепций о наследовании химических связей в соединениях. Принципы наследования химических связей интерпретируются как закономерное проявление динамического взаимодействия крупных и средних катионов при образовании устойчивых в тех или иных условиях соединений.

Исследованы взаимодействия в многокомпонентных системах. Изучены особенности ликвационных и твердофазных процессов в системах, содержащих силикаты, окислы и сульфиды. Предложены модельные системы, которые могут быть использованы в технологии переработки минерального сырья.

Разработаны и исследованы методы переработки некондиционных вольфрамовых и молибденовых руд и концентратов, а также алюмо-силикатного сырья — сыннырита.

В работе теоретически обоснована комплексная переработка минерального сырья и созданы унифицированные для однотипных рудметоды переработки.

Результаты исследований могут быть использованы для технико-экономического обоснования детальной разведки вольфрамовых и молибденовых месторождений, месторождений алюмосиликатного сырья, а также в технологических испытаниях вольфрамовых, полиметаллических и алюмосиликатных руд на обогатимость с целью их комплексного использования.

часть 1

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Исследование и разработка фундаментальных основ технологии минерального сырья, отличающейся высокой эффективностью, связываются нами прежде всего с изучением закономерностей процессов минералообразования в природе, принятых в качестве моделей. Причем главное в теории — установление тех законов, которые в сущности "руководит" экономностью и рациональностью природных процессов. Учитывая значительную изученность конкретных природных процессов минералообразования, важно было найти ту первооснову, из которой непосредственно вытекает естественная связь между живой и неживой природой. Возможно, так был бы преодолен стерестип оторванности человека от природы, и технологическая деятельность человека предстала бы как часть природных явлений. В связи с этим основу новой технологии должно составить исследование особенностей взаимодействия многокомпонентных систем с заданной заранее и регулируемой внешней средой.

Поэтому в основу теории положены наиболее общие законы природы — законы сохранения (инвариантности) движения частиц. В качестве инварианта движения принято пространственно однородное распределение частиц, обладающее совершенной симметрией. Исходя из пространственно однородного распределения, трактуются генетическая связь между кристаллическим, жидким и газообразным состояниями и важиейшие кристаллографические законы симметрии (законы плотных и плотнейших упаковок, проективности и кристаллографических пределов), а также динамизм процессов в открытых системах (теория Д.С. Коржинского) и наследование химических связей в твердофазовых реакциях.

Глава 1

ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. ИНВАРИАНТНОСТЬ ДВИЖЕНИЯ

Пространственно-однородное распределение как инвариантность движения не содержится на основах стационарной статистики Гиббоа. Вывод об инвариантности движения вытекает из динамической статистики А.А. Власова /5/.

Такой вывод сделан на основе анализа работ А.А. Власова /5, 6/с точки эрения современного понимания принципа симметрии. Методологическое значение этих работ еще до конца не выяснено, в литературе пока обращается внимание лишь на проблему роста кристалических, плаэменных и биологических структур /7, 8/. В этой работе остановимся также только на некоторых положениях теории А.А. Власова, касающихся в основном инвариантности движения. Опираясь в сущности на идеи А.А. Власова, полытаемся рассмотреть свойства движения многих частиц с более общих позиций и показать аналитическое выражение инварианта движения.

В теории многих частиц /5/ впервые сделана попытка рассмотреть движение как неотъемлемое свойство объекта, а не привнесенное в систему извие. Это достигается тем, что каждая частица описывается протяженной функцией распределения в пространстве координат, скоростей, ускорений и т.д.

Очень кратко рассмотрим основные положения теории многих частиц, а затем покажем некоторые выводы, вытехающие из общего уравнения непрерывности.

Новая функция распределения, согласно А.А. Власову /5/, приобретает свой смысл в уравнениях непрерывности, в которых в отличие от уравнения Больцмана типа

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}_{\overrightarrow{F}} \overrightarrow{v} t = \begin{bmatrix} \partial f \\ \partial t \end{bmatrix}^{st} \tag{1.1.1.}$$

член, описывающий столкновение частиц, приравнивается нулю. В этом случае уравнения непрерывности представляют собой просто закон сохранения. Математический аппарат не требует в общем случае строгого определения f —функции, которая может выражать статистический разброс в положении точечной частицы (отказ от принципа строгой точечной локализации в смысле классической межаники) или являться обобщением самого понятия частицы. Существенно отметить, что f —функцией учитываются не только близкие, но также и сколь угодно далекие взаимодействия каждой отдельной частицы со всем коллективом частиц в целом. Для произвольных центральных сил

$$F = -grad \not \vdash \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}', t) dr'$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \int \int (\vec{r}, \vec{r}, t) d\vec{r} \qquad (1.1.2.)$$

уравнение непрерывности выражается как

$$\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t} + \text{div}\vec{r}\vec{v}f + \text{div}\vec{v} < \vec{v} > f = 0,$$

$$-\frac{1}{m} \operatorname{grad} U \cdot f = < \vec{v} > ,$$

$$U(\vec{r},t) = \int K(I\vec{r} - \vec{r}') \int f(\vec{r},\vec{v},t) d\vec{v}' d\vec{r}'.$$
(1.1.3)

Здесь в $\int K (I\overline{I} - \overline{I} - \overline{I})$ интегрирование производится по всем расстоя-

ниям, а ядро $K(\vec{r}, \vec{r}')$ представляет собой полную и точную энер-

Введение нового образа частицы, даижение которой заложено в самой ее основе, позволило получить новую статистику, отличную от статистики Гиббса, хотя последняя также включает в себя статистическое понимание функций распределения, но одновременно с этим она включает в себя необходимость учета сил взаимодействия между точечными частицами, находящимися не в статистически разбросанных, а в определенных точках пространства. Важно, что концепция вероятности существенно видоизменена, поскольку факт разброса частиц имеет место до включения в теорию силовых взаимодействий.

Для решения конкретных задач вводится замкнутый аппарат теории, который получается при обрыве цепочки уравнений сохранения. Уравнение непрерывности вида

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}_{\overrightarrow{r}} \overrightarrow{V} f + \operatorname{div}_{\overrightarrow{r}} \overrightarrow{V} f + \dots = 0 \qquad (1.1.4)$$

связывает изменение функции распределения во времени под влиянием перемещения частиц, изменения скоростей и ускорений. В уравнении (1.1.4) пространство $\vec{r}, \vec{v}, \vec{v}, \vec{v}$ предполагает наличие разброса в координатах \vec{r} , скоростях \vec{v} и ускорениях сколь угодно большого порядка. Это уравнение имеет кинематическое происхождение, и с точки эрения кинематики $\vec{r}, \vec{v}, \vec{v}, \vec{v}$ равноправны.

Чтобы получить законы сохранения для соответствующих функщий распределения, необходимо применить к уравнению (1.1.4) операции интегрирования. Тогда получим

$$\frac{\partial f(\vec{r},t)}{\partial t} + \operatorname{div}_{\vec{r}} \int \vec{v} f(\vec{r},\vec{v},t) d\vec{v} = 0,$$

$$\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t} + \operatorname{div}_{\vec{r}} \vec{v} f + \operatorname{div}_{\vec{r}} \int \vec{v} f(\vec{r},\vec{v},\vec{v},t) d\vec{v} = 0,$$

$$\frac{\partial f(\vec{r},\vec{v},t)}{\partial t} + \operatorname{div}_{\vec{r}} \vec{v} f + \operatorname{$$

Каждое из этих уравнений связывает между собой две функции меньшего и большего количества измерений. Получается бесконечная цепочка уравнений. Причем зацепление — естественный и необходимый элемент, так как закон сохранения связывает между собой две величины — концентрацию и поток:

концентрация –
$$\rho(\vec{r},t),f(\vec{r},\vec{v},t),...,$$
 поток – $\int \vec{v}_f(\vec{r},\vec{v},t)dv,\int \vec{v}_f(\vec{r},\vec{v},\vec{v},t)d\vec{v},...$

Механизм обрыва цепочки этих уравнений заключается в задании извне средних величие скоростей и ускорений как функций всех величин, которые входят в уравнения. Первую строку в цепочке законов сохранения можно записать в следующей форме:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r},t)}{\partial t} + \operatorname{div} \langle \vec{v} \rangle \rho = 0,$$

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{\{f(...\vec{v})dv\}} \int v f(...\vec{v})dv = \frac{1}{m\beta} \vec{F}(\vec{r},t,\rho,\{\rho\}), \tag{1.1.6}$$

где $\langle \vec{v} \rangle$ — полевой вектор; $\{ \rho \}$ — функционал от ρ .

В результате обрыва получаем уравнение, описывающее закон сохранения вещества в потоках.

Обрыв статистической цепочки законов сохранения на второй строке имеет такой же уровень первичности, но содержится больший объем информации о движении частиц по сравнению с обрывом на первой строке. Имеем

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{r} \vec{v} f + \operatorname{div} \vec{v} \vec{v} > f = 0,$$

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{\int f(...\vec{v}) d\vec{v}} \int \vec{v} f(...\vec{v}) d\vec{v} = \frac{1}{m} \vec{F}(\vec{r}, \vec{v}, t, \{f\}). \tag{1.1.7}$$

Отметим, что в общем случае обрыва на № -й строке

$$\frac{\partial f(\dots, \vec{v}^{(m-1)})}{\partial t} + \dots + \operatorname{div} \langle \vec{v}^{(m)} \rangle f = 0,$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} d_{n} \langle \vec{v}^{(n)} \rangle = \frac{1}{m} \vec{F}_{\mu} (\dots, \vec{v}^{(m-1)}, \dots). \tag{1.1.8}$$

Коэффициент од откен быть задан извие как фактор, определяющий обрыв цепочки.

Таким образом, с помощью цепочки зацепляющихся уравнений показаны законы сохранения, в которых функции распределения зависят все от большего количества переменных. Аппарат же обрыва цепочки уравнений позволяет прежде всего рассмотреть самостоятельно каждое уравнение и более наглядно выразить закон сохранения движения. Однако для нас весьма важно выразить одну характерную особенность движения, а именно ту, что называем инвариантом движения. В качественном отношении под инвариантом движения, очевидно, можно понимать те последствия, к которым всегда приводит самое движение. Причем последствия должны быть связаны с распределением частиц в фазовом пространстве. Поэтому для получения инварианта движения (вслед за А.А. Власовым /6/) рассмотрим механические решения статистических уравнений. Обратимся к закону сохранения, полученному обрывом цепочки уравнений на второй строке:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}_{\vec{r}} \vec{v} f + \operatorname{div}_{\vec{v}} (-\frac{1}{m} \operatorname{grad}_{\vec{r}} u(\vec{r}) f) = 0. \quad (1.1.9)$$

При переходе к механическому уравнению движения (отсутствие потоков) имеем

$$\operatorname{div}_{\vec{r}}\vec{v}=0$$
 u $\operatorname{div}_{\vec{u}}(-\frac{1}{m}\operatorname{grad} u(\vec{r}))=0.$ (1.1.10)

Раскрывая (1.1.9) и учитывая равенства (1.1.10), получаем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \overline{v} \operatorname{grad} \overrightarrow{r} f + \left(-\frac{1}{m} \operatorname{grad} \overrightarrow{r} U\right) \operatorname{grad} \overrightarrow{v} f = 0.$$
 (1.1.11)

Решения этого уравнения должны удовлетворять требованиям: а) максимально возможной статистической независимости функций распределения по координатам и импульсам частиц; б) изотропности распределений по скоростям; в) стационарности распределения, т.е.

$$\begin{cases}
(\vec{r}, \vec{v}) = \rho(\vec{r}) \omega(v_x^2) \omega(v_y^2) \omega(v_z^2), \\
\frac{\partial f}{\partial t} = 0.
\end{cases}$$
(1.1,12)

Подставив (1.1.12) в уравнение (1.1.11), получим

$$\sum_{\lambda} \left\{ V_{\lambda} \frac{\ell n \rho}{\partial x_{\lambda}} - \frac{1}{m} \frac{\partial u}{\partial x_{\lambda}} \frac{\partial \omega(V_{\lambda}^{2})}{\omega(V_{\lambda}^{2}) \partial V_{\lambda}} \right\} = 0.$$
 (1.1.13)

Из (1.1.13) после разделения переменных имеем

$$\frac{\frac{\partial \ln \rho}{\partial x_{\lambda}}}{-\frac{\partial U}{\partial x_{\lambda}}} = \frac{\frac{\partial \ln \omega}{\partial V_{\lambda}}}{m V_{\lambda}} = -\frac{1}{\Theta}$$
 (1.1.14)

В результате интегрирования (1.1.14) получим

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{u}{\Theta}}, \quad \omega(v_\lambda^2) = \omega(0) e^{-\frac{mv_\lambda^2}{\Theta}}.$$
 (1.1.15)

Ввиду произвольности числа λ ($\lambda = 1, 2, 3$) и нормировки $\omega(v^1), \int_{(\infty)} \omega(v^1) dv = 1$ имеем максвели-больцмановское распределение

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \left(\frac{\pi}{2\pi\theta}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{mv^2}{2\theta} - \frac{u}{\theta}\right\}. \tag{1.1.16}$$

Выражение (1.1.16) имеет весьма важное значение для характеристики движения, оно будет выведено самостоятельно и подробно рассмотрено в последующем.

Совершенно аналогично выводится распределение Гиббса (для бесконечного числа невзаимодействующих частиц (ансамблей) одина-ковой природы), оно повторяет выражение (1.1.15):

$$\rho = \rho(0)e^{-\frac{u}{\theta}}, \ \omega[(\rho_s^{\lambda})^2] = \omega(0)e^{-\frac{(\rho_s^{\lambda})^2}{2m_s\theta}},$$
 (1.1.17)

или для частиц, которые можно индивидуализировать, распределение имеет вид

$$D(\vec{q}_i, \vec{p}_i) = D_o \exp \left\{ -\frac{u(\vec{q}_i, \dots, \vec{q}_N; \{D\})}{\Theta} \prod_{i=1}^{N} e^{-\frac{\vec{p}_s^2}{2m_s \theta}} \right\}. \quad (1.1.18)$$

Возможность вывода максвелл-больцмановского и гиббсова распределений по одним и тем же правилам свидетельствует об универсальности функции распределения по импульсам, вид которой не зависит от природы частиц и сил взаимодействия между частицами.

Спедует здесь сразу же подчеркнуть, что универсальность функции распределения обеспечивается симметричными функциями распределения в скоростях, вернее, симметрией функций распределения в скоростях. Спедовательно, симметрия функций распределения в скоростях, обеспечивает инвариант движения, а именно она обусловливает пространственно однородное распределение частии. Однако из основных понятий статистики Гиббса вытекает, что равенство (1.1.18) не есть еще решение уравнения непрерывности, так как в выражение потенциальной энергии входит функционал D

$$U = U(\vec{q}_1, ..., \vec{q}_N; \{D\}). \tag{1.1.19}$$

Кроме того, вывод функций распределения (1.1.16), (1.1.17) и (1.1.18) не накладывал ограничений на общее число частиц N в системе: оно может быть произвольным, равным единице. Этот результат по А.А. Власову /6/ есть следствие некоторых предпосылок: 1) закона сохранения числа частиц; 2) специфики задачи — отыскания решений, удовлетворяющих принципу статистической независимости; 3) топологическая природа функций распределения предопределяет размерность, равную 6N + 1.

Параметрами уравнения (1.1.19) являются Do и O . Пара-

метр Θ играет роль температуры, он определяет средною кинетическую энергию частиц независимо от природы системы. Функция распределения D должна удовлетворять условию нормировки:

где $d\Gamma$ — безразмерный объем, вводимый за счет произвола D и выбора единиц измерения dq, dP . Собственно распределение Гиббса можно получить при введении ограничений:

1)
$$H = \sum_{s=1}^{N} \frac{P_s^2}{2m_s} + U(\vec{q}_1, ..., \vec{q}_N)$$
 He shellet of D is Θ :
$$\frac{\partial H}{\partial \Theta} = \frac{SH}{SD} = 0,$$

2) учитываются внешние параметры $a_1, a_2, ..., a_m$ (объем системы V относят к внешним параметрам), при этом (1.1.19) переходит в $U = U(\vec{q}_1, \vec{q}_2, ..., \vec{q}_n; a_1, a_2, ..., a_m)$, где $\dim a_K = 0$ или 1.

Уравнение (1.1.18) тогда можно переписать в виде

$$D = D_{o} e^{-\frac{H}{6}},$$

$$H = \sum_{1}^{N} \frac{p_{1}^{2}}{2m_{s}} + U(\bar{q}_{1}, ..., q_{N}; \alpha_{1}, ..., \alpha_{m}),$$

$$dn = Dd\Gamma.$$

Из-за безразмерности $d\Gamma$ и dh , следовательно и D_o , можно ввести вместо D_o новую функцию $\Psi(D_o = e^{\frac{\Psi}{\theta}})$. Распределение Гиббса (1.1.18) при этом будет следующим:

$$D = e^{\frac{\Psi - H}{\Theta}}.$$
 (1.1.20)

Причем по условию нормировки $e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} d\Gamma = 1 \quad \text{и} \quad \Psi = -\Theta \ln \int e^{-\frac{H}{\Theta}} d\Gamma.$ (1.1.21)

В данном случае получаем уже решение уравнения непрерывности в виде распределения Гиббса. Анализ этого решения в случае стапнонариости показывает следующее.

1. Распределение Гиббса правомерно независимо от числа части в системе; оно доказывается комплексом немеханических решений, если исходить из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_{s}^{N} \left(\operatorname{div}_{q_{s}} \vec{q}_{s} D + \operatorname{div}_{P_{s}} \langle \vec{P}_{s} \rangle D \right) = 0, \qquad (1.1.22)$$

то при условии $\frac{\partial D}{\partial t} = 0$ и $div_{q_s}\vec{q}_sD + div_{p_s}[-grad_{q_s}U(\vec{q}_1,...,\vec{q}_n)D] = 0$ силовые факторы должны компенсироваться

статистическими, связанными с градиентами концентраций. Это возможно в случае либо неограниченного объема системы, в котором непрерывно распределена функция распределения D, либо когда требуется сосуд, в котором должна быть помещена система. Необходимость сосуда в статистике, таким образом, является следствием немеханических решений. Однако, когда объем системы определяется внутренними индивидуальными свойствами системы, а не положением стенок ящика, можно ожидать другой функции распределения, которая удовлетворяет условию

$$\int_{\infty} \int \rho(\vec{r_1},...,\vec{r_N}) d\vec{r_1},..., d\vec{r_N} < \infty,$$

$$\rho(\vec{r_1},...,\vec{r_N}) = \int Dd\vec{p_1},..., d\vec{p_N}.$$

Можно ввести эффективные размеры системы

где ρ_o — концентрация частиц в центре "роя" частиц. Условие существования "роя" частиц, удерживающегося собственными силами вне стенок, имеет вид

$$\rho_{o} V_{3\phi}^{N} = \varphi(\Theta, \rho_{o}, ...).$$
 (1.1.23)

Уравнение (1.1.23) называется интегральным уравнением состояния, оно уже не является следствием статистики Гиббса.

2. В случае гиббсова распределения уравнение движения топологического происхождения превращается в тривиальное тождество О = O.

Более точную характеристику движения частиц в системе можно получить, очевидно, на основе анализа функций распределения, входящих в уравнения движения топологического происхождения. Сначана рассмотрим систему материальных частиц, вводя для них представление как о точечных массах, ивляющихся силовыми центрами. Каждая из частиц системы движется по траектории, определяемой воздействием со стороны остальных частиц. Траектория может искривляться как при непосредственном миновенном контакте (при соударениях), так и на расстоянии. Движение частицы системы дается в виде уравнения

$$r_i = r_i(t), \quad i = 1, 2, 3, ..., n.$$
 (1.1.24)

Данное уравнение можно представить в виде

$$r_i = \chi_{r,t}^i r(t), \quad i = 1, 2, 3, ..., n,$$
 (1.1.25)

где $\chi_{r,t}^{i}$ — оператор соответствия в виде закона движения i —й частицы закону r = r(t):

TENHASOCIAN ECELEOTEFA Main Ded. 1842269 $\chi_{r,t}^{i} = \begin{cases} 1, & i = n \text{ частица находится в точке } r & \text{в момент} \\ & \text{времени } t & , \\ 0, & i = n \text{ частицы в этой точке нет.} \end{cases}$

Присутствие $j \neq i$ частицы в данной точке дает $\delta_{r,i} = 0$.

В то же время замена і -й частицы на ј -ю, ей идентичную, не изменяет состояния системы в момент времени t и ее поведения в дальнейшем. Поэтому система из п неразличимых частиц может иметь n l одинаковых міновенных состояний.

Подробное описание поведения частиц системы заключается в определении не только закона движения частицы (1.1.24), но и зависимости скорости, ускорения и всех высших производных координаты по времени (г — где т — порядок производной по времени). Аналогично формуле (1.1.25) имеем

$$\Gamma_i^{(m)} = \chi_{\Gamma_i^{(m)} t}^{i} \Gamma_i^{(m)}(t).$$
 (1.1.26)

Здесь как раз и вводится топологическое описание движения час-

При m = 0 уравнение (1.1.26) превращается в уравнение (1.1.25), т.е. движение описывается только в пространстве координат. Поведение всех частиц системы, а значит и системы в целом можно представить следующим образом:

$$\underline{\Gamma_{i,j,...,K}^{(m)}}(t) = \begin{cases} i,j,...,K \\ \Gamma^{(m)},t \end{cases} \Gamma^{(m)}(t).$$
 (1.1.27)

Уравнение (1.1.26) запишем как дифференцируемое отображение

$$\Gamma^{(m)}: \mathbb{R} \to \mathbb{R}^3_{(m)}$$
 (1.1.28)

интервала R вещественной оси в трехмерном линейном пространстве $R^3_{(m)}$. Пространство $R^3_{(m)}$ (за исключением случая m=0) связано с самой частицей. Скорость в точке $t\in R$ есть

$$r_i^{(m+1)}(t) = \frac{dr_i^{(m)}}{dt} \in \mathbb{R}_{(m)}^3$$
 (1.1.29)

Таким образом, пространство (m+1)-го порядка производной $R^3_{(m+1)}$ образовано векторами $\Gamma^{(m+1)}$, изменение которых происходит в пространстве $R^3_{(m)}$. Следовательно, можем построить

бесконечное число пространств, вложенных друг в друга. В частности, для покоящихся частиц имеем одно пространство — пространство координат, для частиц, движущихся равномерно, — два пространства (пространство координат и пространство скоростей). Вводя понятие конфигурационного пространства из п частиц как прямое произведение п множеств $R_{(m)}^3$, можем определить одним отображением

$$r^{(m)}: R \to R^{N}_{(m)}, N=3n.$$
 (1.1.30)

Описание системы и получение различных ее характеристик с помощью (1.1.27) связано с решением 3nm + 1 уравнений (где n и m могут сами иметь бесконечно большие значения). Поэтому воспользуемся общим законом сохранения, связывающим скорость убыли числа частиц в объемах, занятых ими во всех пространствах $R_{(m)}^3$ ($m = 1.2,...,\infty$), с их потоком через стенки этих объемов. Оперируя плотностями частиц (они обычно различные, так как объемы, занятые частицами системы в разных пространствах $R_{(m)}^3$, ни-когда не бывают одинаковыми), приходим к следующей формуле:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{m=0}^{\infty} div_{r(m)} (r^{(m+1)} f) = 0.$$
 (1.1.31)

Здесь $f = f(r, r^{(1)}, ..., t)$. В случае независимости изменения плотностей в разных пространствах имеем

$$f(r,r'',...,t) = \rho(r,t) \cdot \omega(r'',t) \cdot g(r'^{2},t)... \qquad (1.1.32)$$

В противном случае получаем для фиксированного момента времени t

$$f(r, r^{(1)}, ..., t) = \rho(r, t_0) \omega[r^{(1)}, \rho(r, t_0), t_0] \times g[r^{(2)}, \rho(r, t_0) \omega(r^{(1)}, t_0), t_0]...$$
(1.1.33)

В литературе функция f известна как функция распределения. Направляя соответствующие оси координат всех пространств параллельно друг другу, напишем (1.1.31) в координатной форме

$$\sum_{\lambda=1}^{3} \frac{\partial \ln f_{\lambda}}{\partial t} + \sum_{\lambda=1}^{3} \sum_{m=0}^{\infty} \Gamma_{\lambda}^{(m+1)} \frac{\partial \ln f_{\lambda}}{\partial \Gamma_{\lambda}^{(m)}} = \sum_{\lambda=1}^{3} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{g_{\Gamma_{\lambda}}^{(m+1)}}{\partial \Gamma_{\lambda}^{(m)}} = \sum_{\lambda=0}^{3} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{r_{\lambda}^{(m+2)}}{r_{\lambda}^{(m+1)}} = (1.1.34)$$

Здесь ід представляет собой линейную плотность. Для упрошения

записи опустим
$$\sum_{\lambda=1}^{3}$$
 и индексы λ (1.1.35)

или

$$\frac{d\ln l}{dt} = -\sum_{m=1}^{\infty} \frac{r^{(m+1)}}{r^{(m)}} \tag{1.1.36}$$

и рассмотрение проведем вдоль осей всех пространств, парадлельных одной из осей (одномерный случай). Проинтегрируя (1.1.36), получаем

$$\iint_{m=1}^{\infty} r^{(m)} = \text{const.}$$
(1.1.37)

При $\prod_{m=1}^{m} r^{(m)} = const$ имеем формулу (1.1.32). В частности,

при m = 0 имеем f(r) = p(r) = const (постоянное, не завися— шее от времени распределение плотности в пространстве координат), при m = 1 ($r^{(t)} = 0$, $r^{(t)} = const$) $f(r, r^{(t)}) = p(r)f(r^{(t)}) = const$ (постоянное, не зависящее от времени распределение плотности в

пространстве координат и в пространстве скоростей), при m=2 $(r^{(3)}=0, r^{(2)}=const, r^{(1)}=r^{(1)}+\int_{0}^{t} r^{(2)}dt=r^{(1)}_{o}+r^{(2)}(t-t_{o}))$ имеем

убывающее со временем распределение плотностей в пространстве координат и скоростей при постоянстве ее распределения в пространстве ускорений. Логика подсказывает, что при дальнейшем увеличении м распределение плотностей в системе будет всегда убывающим, при этом останется постояным распределение плотностей только в пространстве последнего порядка производных координат по времени.

Приходим к формуле (1.1.38)

$$f(r,r^{(i)},...,t) = p(r,\omega_i(r^{(i)},t)\omega_i(r^{(i)},t)...,t...$$
 (1.1.38)
... $\omega_m(r^{(m)},t),t),$

где ω_{m} - распределение в пространстве последнего m -го по-

Формула (1.1.38) имеет такую же структуру, что и формула (1.1.33), но только с тем различием, что если в (1.1.33) за основу берется распределение по координатному пространству, то в (1.1.38) — распределение в пространстве m —го порядка производных. Итак, $f(r, r^{(i)}, ..., t) = 0$ при

 $\omega_m(r^{(m)^2},t)=0$ и $m\geqslant 2$. Постоянство f возможно только при

$$\prod_{m=1}^{\infty} r^{(m)} = const.$$
 (1.1.39)

Решая дифференциальное уравнение (1.1.39), можно заключить, что каждое $\Gamma^{(m+1)}$ должно иметь какой-то знакопостоянный сдвиг по отношению к $\Gamma^{(m)}$, т.е.

$$r^{(m+1)} = r^{(m)} e^{\varphi''(m+1)+i\varphi(m+1)}$$

Тогда $r^{(m+1)} = re^{\sum \psi_{\kappa}}$, $e^{i\sum \psi_{\kappa}}$ вищ $\lim_{p\to\infty} \prod_{m=1}^{p} r^{(m)} = \lim_{p\to\infty} r^p \cdot \lim_{p\to\infty} \exp \sum_{\kappa=0}^{p} (p-\kappa)\psi_{\kappa}^{m} \cdot \lim_{p\to\infty} \exp \sum_{\kappa=0}^{p} (p-\kappa)\psi_{\kappa}^{m}$. Условие (1.1.39) перепишется в виде

 $\lim_{p\to\infty} r^p \lim_{p\to\infty} \exp \sum_{\kappa=0}^{p} (p-\kappa) \Psi_{\kappa}^{"} \lim_{p\to\infty} \exp i \sum_{\kappa=0}^{p} (p-\kappa) \Psi_{\kappa}^{'} - const < \infty.$ Отсюда следует, что

$$\lim_{p\to\infty} \exp \sum_{\kappa=0}^{p} (p-\kappa) \psi_{\kappa}^{"} = \exp \lim_{\kappa\to0} \sum_{\kappa=0}^{p} (p-\kappa) \psi_{\kappa}^{"}$$

или lim
$$\sum_{k=0}^{p} (P-k) Y_{k}^{H}$$

должен быть конечным.

Таким образом, чтобы t была постоянной, необходимо, чтобы постоянство $t', \psi_{\kappa}^n, \psi_{\kappa}^i$ либо изменение, вызванное $t'(t), \psi_{\kappa}^n(t),$ компенсировалось изменением $\psi_{\kappa}^i(t)$. В противном случае, даже при условии $t'(t) \leq const$, возможны

оспиллянии плотности f . Последнее наблюдается в случае

$$\lim_{n\to\infty} \sum_{K=0}^{p} (P-K) \varphi' \neq 2\pi n.$$

Все это позволяет нам для стационарного состояния принять

$$\left(\prod_{m=1}^{n} r^{(m)}\right)^{-1} \cdot const = C_{1}(r, r^{(i)}, ...)$$
 (1.1.40)

HJIH

$$\ell n f = C_2(r, r^{(i)}, \dots)$$
 (1.1.41)

В частности, для независимого распределения по координатам и скоростям (когда $I^{(2)}=0$) получаем

$$C_2(r) + C_2(r^{(1)^2}) = C_2(r, r^{(1)^2}).$$
 (1.1.42)

Здесь имеем не только инвариант движения, определяемый положением и скоростями точек в любой фиксированный момент времени, но данный инвариант является и суммой двух инвариантов: инварианта положения и инварианта собственно движения.

Можно получить такие же формулы из (1.1.35), предполагая заранее стационарность распределения $(\frac{3}{3t} = 0)$. Отсюда имеем

$$C_2(r) = -\frac{E_n(r)}{Q},$$
 (1.1.43)

$$C_2(r^{(i)2}) = -\frac{m r^{(i)2}}{2\Theta}.$$
 (1.1.44)

Таким образом, инвариант движения С2 представляет сумму кине-

тической и потенциальной энергий, поделенных на некоторую константу О , характеризующую данную систему.

По аналогии с (1.1.41) можно написать

$$f(r,r^{(i)},...) = f_0 e^{\frac{H(r,r^{(i)},...)}{\Theta}}, \qquad (1.1.45)$$

где Н-гамильтониан системы, разложение которого в кратный ряд Тейлора около некоторой точки фазового пространства приводит к выражению

$$H(r,r''),...) = H(r_{o_1}r_{o_1}''),...) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\partial H}{\partial r^{(m-1)}} \Big|_{r_{o_1}r_{o_2}''} dr^{(m-1)} + \sum_{m=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\partial^n H}{\partial r^{(i)}} \Big|_{r_{o_2}} \prod_{i,...,i_n} \prod_{i} dr^{(i)}.$$
(1.1.46)

Здесь в числе других слагаемых имеем

$$dE_{n} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} \frac{\partial^{i} H}{\partial r^{i}} \Big|_{r_{o}, r_{o}^{i}} (dr)^{i}, \qquad (1.1.47)$$

$$dE_{\kappa} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} \frac{\partial^{i} H}{\partial r^{(i)} i} \Big|_{r_{i}, r_{i}^{*}} (dr^{(i)})^{i}$$
 (1.1.48)

изменение потенциальной (1.1.47) и кинетической (1.1.48) энергий.

Поскольку в системе всегда имеет место взаимопревращение энергий (в этом сущность неуничтожимости движения), причем оно происходит во времени, имеем функции

$$E_n = E_n(r,t) \in E_k = E_k(r^{(1)},t).$$
 (1.1.49)

Наличие переменной потенциальной энергии приводит к изменяющейся силе взаимодействия между частицами, постоянная составляющая которой дает силу взаимодействия между "покоящимися" частицами, переменная — определяется относительной скоростью движения частиц. Притом поспедняя всегда направлена против изменения потенциальной энергии. В частности, для электромагнитного поля переменная составляющая силы обусловливает закон электромагнитной индукции. Выражения для плотности и токов при этом устанавливаются на основании представления о средних величинах.

Исходя из изложенного выше, можно применить формулу (1.1.31) к одной, отдельно взятой частице. По А.А. Власову /6/, это означает, что частица обладает свойствами пространственно-протяженного непрерывного образа. Это не позволяет рассматривать частицы как точечные, т.е.

$$\rho = \sum \delta(r - r_i(t)), j = \sum r_i^{(i)}(t)\delta(r - r_i(t)).$$
 (1.1.50)

Закон инерции можно рассматривать как следствие излучения гравитационных воли ускоренно движущейся частицей. Возможно, в этом и заключается смысл выражения

$$dE_{yck} = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!} \frac{\partial^{i} H}{\partial r^{(2)i}} \Big|_{r_{o}, r_{o}^{i}} (dr^{(2)})^{i}, \qquad (1.1.51)$$

входящего в уравнение (1.1.46).

Наличие таких и им подобных слагаемых определяет скорость взаимного превращения энергий и неизбежную потерю энергии частицей через излучение. Именно поэтому вероятно то, что сила, действующая на частицу, перпендикулярна направлению относительной скорости.

Путем таких же рассуждений, которые привели нас к формуле (1.1.38), можем представить (1.1.46) как сумму миновенных значений энергии в каждом из пространств R(m). При этом в пространстве координат имеем потенциальную энергию, в пространстве

скоростей - кинетическую, в пространстве ускорений - энергию уско-

рения и т.д.

Изменение каждого вида энергии со временем можно представить как поток энергии через повержность произвольно выбранного объема (как сказано выше, рассматриваем одномерный случай) любого из пространств $R_{(m)}^3$. С течением времени поток становится постоянным и между каждым из этих видов энергии устанавливается подвижное равновесие. Предельным является, в частности, случай отсутствия взаимодействия между частицами. При этом не наблюдается результирующего потока энергии через стенки любого объема пространства скоростей. Очевидно, во всех других пространствах энергия равна нулю. Это говорит о том, что частица не закрепляется ни в какой точке пространства координат. Здесь имеем случай однородного распределения. Тогда (1.1.45) перепишется в виде

Если в каждом пространстве $R_{(m)}^3$ при $m=1,2,...,^\infty$ энергии равны нулю ($r^{(m)}$ =0), то в пространстве координат в точках I_0^* имеем некоторые минимумы потенциальной энергии, которые называем потенциальной ямы обозначаем через $u(r_0)=-E_n(r_0)$. Под r_0 подразумевается множество координат, для которых $u(r_0)>0$. В общем случае в разных точках значения $u(r_0)$ различны и поэтому их можно разделить на группы, например, с одинаковой величиной $u_i(r_0)$. Имеем тогда $n_i(\Sigma n_i=n)$ ям с глубиной $u_i(r_0)$. Пусть $u_i(r_0)>u_{i+1}(r_0)$ при любом i. При этом если посредством энергий в пространствах $E_{(m)}^3$ при $m\geqslant 2$ производится

обмен энергией между различными частицами системы, при котором устанавливается $E_{\mathbf{k}}$ -равновесие между всеми частицами системы (средняя кинетическая энергия всех частиц является характеристикой всей системы в целом), то плотность распределения частиц в точках с индексом i=1 больше, чем в точках с $i \geq 2$, т.е. $f_1 > f_2$. В этом случае инвариант (1.1.46) перестает быть инвариантом отдельно взятой частицы, становится инвариантом всей системы в целом.

Доля частицы в точках с координатами r_o равна $\Sigma n_i f_i (f_i - 1)$ плотность распределения частицы в точке с потенциалом $u_i(r_o)$. При отклонении от точек r_o глубина потенциальной ямы уменьшается согласно закону $V_i(r)$, где $r = r - r_o$. Условием нормировки в данном случае будет $\Sigma n_i f_i = 1$. Здесь f_i — плотность распределения частицы в любом месте пространства,

$$f_{i} = f_{o} e^{\left[U_{i}(r_{o}) - \int_{r}^{r} \Psi(r) dr - \sum_{j=1}^{r} E(r^{(j)^{2}})\right]/6}.$$
(1.1.53)

Здесь верхний предел интеграла находится из условия $\Psi(r) = 0$. Чем больше величина $\sum_{j=1}^{\infty} E(r^{(j)2})$, тем больше степень

однородности распределения в пространстве координат.

Теперь рассмотрим всю систему в целом. Будем понижать температуру системы. При этом частицы, обладающие большим потенцивлом взаимодействия, попадают в поле взаимодействия друг друга и замораживается по крайней мере одна степень свободы. Число всех возможностей расположения частиц при этом равно n_1 !. При дальнейшем понижении температуры заполняются менее глубокие потенциальные ямы. Число таких размещений n_2 !. И так далее. Общее число возможностей равно n_1 ! (где $\sum n_1 = n$). Мы подсчитали это число, предположив n_1 фиксированных ям для n_2 ? частиц.

Для жидкости имеется возможность размещения n_1 частиц по всем n возможным положениям, т.е. число всех возможностей равно $n \mid /(n-n_1) \mid$ Эти частицы образуют около себя некоторую фиксированную конфигурацию потенциала взаимодействия, которая накладывается на некоторое усредненное потенциальное поле, создаваемое $n-n_1$ частицами. Эта конфигурация потенциалов определяет условия размещения следующих n_2 частиц. Эти частицы уже не имеют возможности разместиться по всем остав-

шимся $n-n_1$ положениям. Таким образом, число этих возможностей меньше, чем ($n-n_1$)!/($n-n_1-n_2$)!. В частности, если предположить, что каждая из n_1 частиц образует вокруг себя a_2 возможностей размещения каждой из n_2 частиц (т.е. общее числю этих положений n_1 , a_2 , притом $n_1a_2 \le n-n_1$ или $n_1a \le n-n_1$). Тогда число всех возможностей окажется размым (n_1a_2)! /($n_1a_2-n_2$)!. В связи с этим уменьшается и число размещений n_1 частиц по n ячейкам. Поэтому можно предположить, что каждая из n_1 частиц занимает сразу ($1+a_2$) положений. Всего возможностей размещения n_1 частиц $n_1a_2 = n_2$ положения всех частиц системы предполагает ограничение возможностей размещения n_1 частиц. Число таких возможностей $n_1a_2 = n_2$ ($n_1a_2 = n_2$) положение всех частиц системы предполагает ограничение возможностей размещения n_1 частиц. Число таких возможностей $n_1a_2 = n_2$ ($n_1a_2 = n_2$) исло всех возможностей размещения n_1 частиц. Число таких возможностей возможностей размещения n_1 частиц. Число всех возможностей размещения частиц $n_1a_2 = n_2$ ($n_1a_1 = n_1$). Здесь $n_1a_2 = n_2$ ($n_1a_1 = n_1$) исло всех возможностей размещения частиц $n_1a_1 = n_1$ ($n_1a_1 = n_1$) исло всех возможностей размещения частиц $n_1a_1 = n_1$ ($n_1a_1 = n_1$) исло всех возможностей размещения частиц $n_1a_1 = n_1$

В частности, для кристалла клористого натрия имеем 11/21/2. Таким же образом можно рассчитать число всех возможностей размещения частиц для любых типов идеальных монокристаллов.

Указанная ячеечная модель позволяет рассчитать термодинамические характеристики системы. Для этого необходимо определить конфигурационный интеграл системы:

$$Q_{n} = \int \exp\left\{\frac{U_{n}(r_{1},...,r_{n})}{KT}\right\} dr_{1},...,dr_{n}, \qquad (1.1.54)$$

$$Q_{n} = \prod_{i=1}^{\lfloor n/\sum_{a_{i}}+1\rfloor} [n-i\sum_{a_{i}}+(1-i)] \prod_{j=1}^{\lfloor n/\sum_{a_{j}}-n_{j}\rfloor} \frac{(n_{i}a_{j})!}{(n_{i}a_{j}-n_{j})!} Q_{n}^{(i)}, \qquad (1.1.55)$$

где $Q_n^{(i)}$ соответствует одному определенному способу размещения частиц в системе.

$$E_n = \frac{1}{2} \sum_{i} n_i E_{oi} + \sum_{i} \varphi_i(r_{ij}).$$
 (1.1.56)

Для конфигурационного интеграла (1.1.54) имеем

Q_n=
$$\prod [n-i\sum a_j + (i-i)] \prod \frac{(n,a_j)!}{(n,a_j-n_j)!} \cdot e^{\frac{\sum n_i \sum o_i}{2KT}} \prod_{i \geq i} \left(\int_{a_i}^{n_i} e^{\frac{i}{KT}} dr \right)^{n_i}$$
. (1.1.57)

3десь
$$V_{fi} = \int \exp(-\frac{\varphi_i(r)}{kT})dr$$
 — свободный объем (1.1.58)

пля і -й частицы.

Тогда (1.1.57) примет вид

$$Q_n = \prod_{i} [n-i\sum_{\alpha_j} + (i-i)] \prod_{j} \frac{(n,\alpha_j)!}{(n,\alpha_j-n_j)!} e^{-\frac{\sum_{i} E_{\alpha_i}}{2 \times 1}} \prod_{i} V_{fi}^{n_i}$$
. (1.1.59)

Общее выражение для статистического интеграла

$$Z_{n} = \prod \left\{ \frac{m_{i} k T}{2 \pi \hbar^{2}} \right\}^{\frac{n_{i}}{2}} e^{\frac{\sum n_{i} E_{0} i}{2 k T}} \prod V_{f_{i}}^{n_{i}}. \tag{1.1.60}$$

Итак, полагая за основу идеи А.А. Власова, мы попытались рассмотреть как бы от первого начала поведение как отдельных частиц, так и их системы в целом. Топологическая связность частиц в системе вводится за счет конфигурационного пространства $R_{(m)}^n$ разованного бесконечным числом пространств, вложенных друг пруга. Поэтому уравнения непрерывности

$$\frac{gf}{\partial t} + \sum_{m=0}^{\infty} div_{r(m)} (r^{(m+1)} \{) = 0$$

применимы как к отдельным частицам, так и ко всей системе в цепом. Решениями этих уравнений в координатной форме будут

$$\int_{m=1}^{\infty} r^{(m)} = \text{const.}$$

причем, что весьма важно, постоянство функций распределения f возможно при $\int_{-\infty}^{\infty} f^{(m)} = \text{const.}$ т.е. при установлении постоянст-

ва распределения плотности в пространстве координат и скоростей. В энергетическом отношении этот инвариант движения выражается в виде суммы кинетической и потенциальной энергий, поделенной на Установление постоянства потока энергии с тече-KOHCTAHTY 0. нием времени приводит к исчезновению результирующего потока через стенки любого объема пространства скоростей (во всех других пространствах энергия равна нулю). Это говорит о том, что частипа не закрепляется ни в какой точке пространства координат. Слеповательно, подвижное равновесное состояние связано с пространственно однородным распределением частиц. И здесь мы приходим к главному, на наш взгляд, нетривиальному выводу, что независимо от природы частиц и сил взаимодействия между ними инвариантом движения в любой системе является пространственно однородное распределение частиц.

Глава 2

ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ ГАЗОВЫМ, ЖИДКИМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СОСТОЯНИЯМИ

В новой статистике, положенной в основу теории технологии минерального сырья, кристаллы, жидкости и газы рассматриваются как статистические структуры, или пространственно-ограниченные скопления частиц, удерживающиеся в условиях статистического равновесия внутренними или внешними селами без участия стенок. Ранее нами показано (см. гл. 1), что распределения стационарной статистики не дают подобных образований, так как они требуют наличия сосупа. в котором должна быть помещена рассматриваемая совокупность частиц. Однако, уясняя взаимоотношения между механикой точек и статистикой, мы пришли к выводу об универсальности функции распределения в стационарном состоянии $(\frac{g}{2t}=0)$. Этот вывод важен не только в том отношении, что исходные предпосылки новой статистики являются более общими в сравнении с механикой точек и стационарной статистикой, а сохранением статистического элемента н при предельном переходе к механике. Значит, новая статистика, содержащая в своей сущности движение, характеризует его инвариант-- симметрию, выражающуюся в стационарности распределения.

Уравнения непрерывности функций распределения в стационарном состоянии $\left(\frac{\partial}{\partial t} = 0\right)$ вмеют точные решения в виде максвелповской функции распределения. Функции с разделяющимися переменными по координатам и скоростям

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = \rho(\vec{r})\omega(v_x^2)\omega(v_y^2)\omega(v_z^2) \qquad (1.2.1)$$

приводят к максвелловскому распределению как единственному решению такого типа. Подставляя функции (1.2.1) в уравнение непрерывности, приходим к уравнению, определяющему плотность вероятности местоположения частицы:

$$\rho_{i}(\vec{r_{i}}) = \alpha e^{-\left(\frac{U(\vec{r_{i}})}{6}\right)}$$

$$U(\vec{r_{i}}) = \int_{0}^{\infty} K(i\vec{r_{i}} - \vec{r_{j}}i)\rho_{j}(\vec{r_{j}})d\vec{r_{j}}.$$
(1.2.2)

Если какая-нибудь точка расположена в начале координат, то

$$\rho(\vec{r}) = \alpha \stackrel{(-\underline{u}(\vec{r}))}{\theta}; \ \rho(0) = \alpha \stackrel{(-\underline{u}(0))}{\theta};$$

OTRYDA

$$\rho(\vec{r}) = \rho(0) e^{\frac{[u(\vec{r}) - u(0)]}{\Theta}},$$
 (1.2.3)

и, следовательно, для потенциала

$$u(\vec{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} K(|\vec{r} - \vec{r}_{i}|) \int_{0}^{\infty} [u(\vec{r}) - u(0)] dr, \qquad (1.2.4)$$

$$\int_{0}^{\infty} (u) = \rho(0) e^{\frac{u(\vec{r}) - u(0)}{2}}$$

Таким образом, задачу о стационарных состояниях сводят к проблеме решения нелинейных интегральных уравнений определенного класса. В последующем такой прием будет широко использован.

Обратимся снова к инверненту движения, который характеризует его одинаковым образом, независимо от сил взаимодействия, температуры и плотности среды. Теперь мы вправе ожидать, что движение частиц сохраняет свой характер при фазовых переходах, т.е. то. что составляет основу генетической связи между газовым, жидким и кристаллическим состояннями. Для формулирования этой связи ставятся спедующие задачи: а) доказать существование решений статистических уравнений, описывающих газовую и при известных условиях также и жидкую фазы; б) доказать возникновение состояний системы с пространственно-периодической структурой из газовой или жилкой фаз при понижении температуры.

Уточняя постановку указавных задач, мы должны отметить, что если существование решений у статистических уравнений, описывающих газовую фазу, не вызывает особого сомнения (так как все модели стационарной статистики построены на идеальном газе), то имеются серьезные затруднения в описании кристаллической структуры, ибо в классической модели пространственной решетки атомы покализуются в узлах. Однако покализация атомов вблизи узлов решетки обычно не доказывается, а поступируется. Физические теорин сталкиваются с трудностями при ответе на вопрос о процессе появления периодической структуры в пространственном распределении плотности вероятности.

Следовательно, для решения этих задач требуется нетривиальный подход, основывающийся с общей методологической точки врения на законах сохранения пвижения /12/-

Эти задачи решаются однозначно, исходя из общих представлений теории динамической статистики /6/.

Исходим снова из уравнения сохранения, полученного обрывом на второй строке:

$$\frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} + div_{\vec{r}} \vec{v} f + div_{\vec{r}} < \vec{v} > f = 0,$$

$$\langle \vec{v} \rangle = -\frac{1}{m} grad_{\vec{r}} u,$$

$$u(\vec{r}, t) = \int K(I\vec{r} - \vec{r}'I) f(\vec{r}', \vec{v}', t) d\vec{r}' d\vec{v}',$$
(1.2.5)

где $K(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ — энергия взаимодействия данной частицы в точке \vec{r}' ; $f(\vec{r},\vec{v}',t)d\vec{r}'d\vec{v}'$ — число частиц, находящихся в момент времени t в объемах $d\vec{r}'$ и $d\vec{v}'$ в окрестностих $d\vec{r}'$ и $d\vec{v}'$ соответственно.

Стационарное распределение частиц подчиняется условию статистической независимости между местоположением частиц и их распределением по скоростям

$$f(\vec{r}, \vec{V}) = \rho(\vec{r})\omega(V^2). \tag{1.2.6}$$

Учитывая, что компоненты раднус-вектора (x, y, z) и скорости (f, n, y) являются независимыми переменными (что ведет к $div_{\vec{r}}\vec{v}=0$), и подставляя (1.2.6) в уравнение (1.2.5), находям, что

$$\rho(\vec{r}) = \alpha \exp(-\frac{u(\vec{r}')}{\theta}), \omega(v^2) = (\frac{m}{2\theta})^{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{mv^2}{2\theta}).$$
 (1.2.7)

Подставляя (1.2.7) под знак интеграла в 1.2.5, в предположении, что состояние стационарно, имеем

$$U(\vec{r}) = a \int_{(\infty)} K(i\vec{r} - \vec{r}') e^{-\frac{u(\vec{r}')}{Q}} d\vec{r}'. \qquad (1.2.8)$$

Таким образом, переходим к нелинейному интегральному урав-

Уравнение (1.2.8) одновременно описывает как газовую, так и кристаллическую фазы в зависимости от плотности, температуры среды, а также от вида сил взаимодействия между частицами. До-казательство этого предположения возможно при анализе этого уравнения, характеризующего потенциал взаимодействия частиц.

Распределение частиц в начеле координат можно представить как

$$\rho(0) = \alpha \exp\left(-\frac{u(0)}{\theta}\right), \qquad (1.2.9)$$

откуда уравнение (1.2.7) примет вид

$$\rho(\vec{r}) = \rho(0) \exp\left(\frac{u(0)}{\theta} - \frac{u(\vec{r}')}{\theta}\right). \tag{1.2.10}$$

Уравнение для потенциала (1.2.8) перепишем в виде

$$U(\vec{r}) = \rho(0) \int K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \exp\left(-\frac{u(\vec{r}') - u(0)}{\theta}\right) d\vec{r}'$$
. (1.2.11)

В случае равномерного распределения частиц уравнение (1.2.11) имеет точное решение $U(\vec{r}) = U(0) = \text{const}$, т.е.

$$U(\vec{r}) = U(0) = \int K(I\vec{r} - \vec{r}'I) \rho(0) d\vec{r}'$$
 (1.2.12)

Следовательно, $\mathcal{U}(\mathcal{F})$ не зависит от местоположения частиц. Поэтому

$$[K(i\vec{r} - \vec{r}')]d\vec{r}' = 4\pi \int K(s) s^2 ds = const.$$
 (1.2.13)

Для нахождения решения уравнения (1.2.12) в случае равномерного распределения частип совместно решаем уравнения (1.2.10) и (1.2.11). Из уравнения (1.2.10) получаем

$$\frac{p(r)}{p(0)} = \exp\left(-\frac{u(r) - u(0)}{\theta}\right). \tag{1.2.14}$$

Логарифмируя (1.2.14) и учитывая (1.2.12), имеем

$$\ln \frac{\rho(r)}{\rho(0)} = \frac{u(0)}{9} - \frac{u(\vec{r})}{9},$$

$$\ln \frac{\rho(r)}{\rho(0)} = \frac{u(0)}{9} - \frac{1}{9} \int_{\infty} K(|\vec{r} - \vec{r}'|) \rho(\vec{r}') d\vec{r}'.$$
(1.2.15)

Перейдем к безразмерным величинам:

$$K(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{K(\vec{r} - \vec{r}')}{4\pi \int K(s)s^2 ds};$$

$$p'(\vec{r}) = \frac{p(r)}{P(0)};$$

$$\lambda = \frac{4\pi p(0)}{9} \int K(s)s^2 ds;$$

$$M = -\frac{U(0)}{9}.$$
(1.2.16)

Здесь K(|r-r'|) — доля энергии взаимодействия данной пары частиц от всей энергии системы; $\rho(r)$ — относительная плотность частиц в любой точке системы; λ — приведенная к единице кинетической энергии потенциальная энергия всех частиц системы; M — приведенная энергия взаимодействия частицы, находящейся в начале координат со всеми остальными частицами системы.

При подстановке безразмерных величин формула (1.2.15) приобретает вид

$$\int_{(\infty)} K^*(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' = \frac{1}{4\pi \int_{0}^{\infty} K(s) s^2 ds} \int_{(\infty)} K(|\vec{r} - \vec{r}'|) d\vec{r}' = 1,$$
получаем

$$\ln \rho(\vec{r}) = -\mu + \lambda \rho'(\vec{r})$$
 was $\lambda = \frac{1}{\rho}(\ln \rho' + \mu)$. (1.2.18)

На графике функции $\rho(\lambda, M)$ (рис. 1,a) значения U(0) даются в виде: $U(0) = -2(\theta)$; U(0) = -0; U(0) = 0; $U(0) = \theta$. При этом: 1) энергия взаимодействия частицы, находящейся в начале координат со всеми частицами на поле M, превышает кинетическую энергию в два раза; 2) соблюдается равенство потенциалов притяжения и отталкивания; 3) нет взаимодействия данной частицы с окружающями; 4) потенциал отталкивания данной частицы равен θ .

Величины $\lambda > 0$ означают однородное поле притяжения. При уменьшении потенциала притяжения ($\mu > 0$) и его замене потенциалом отталкивания ($\mu < 0$) максимум функции $\mu < 0$ уменьщается и сдвигается в сторону больших плотностей.

- Для примера рассмотрим сечение данного графика плоскостью $\mu = +1$ (рис. 1,6). В этом случае при $\lambda \in]0;1[$ уравнение, выражаемое данным графиком

$$\lambda = \frac{1}{\rho} (\ell n \rho' + 1),$$
 (1.2.19)

имеет два решения.

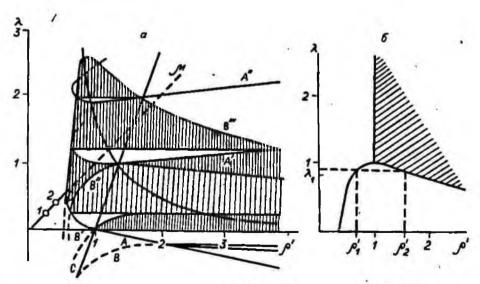


Рис. 1. Графики функций: $a - \beta'(\lambda, M)$; $6 - \lambda = f(\beta'), K=1$.

При заданных значениях энергии взаимодействия и температуры . При приблив системе реализуются два состояния с р H P2 стремится к единице и ρ_2 к единице Р жении к единице. Значит, $\rho(\vec{r})$ в пределе оказывается равной $\rho(0)$ Стремление д к единице означает понижение температуры при постоянном значении однородно распределенного поля. Как видно из пространственно однородное распределение не рис. 1,6, при λ>1 может существовать (это можно проверить по уравнению (1.2.18). можно считать критической. В этой точке Поэтому точку $\lambda = 1$ в (1.2.16) будет иметь вид. выражение пля λ

$$-\frac{4\pi\rho(0)}{8}\int_{0}^{\infty}K(s)S^{2}dS=1. \qquad (1.2.20)$$

Следовательно, только при
$$-\frac{4\pi\rho(0)}{9}\int_{0}^{\infty}K(S)S^{2}dS \le 1$$

имеет место пространственно однородное решение.

Попытаемся понизить температуру системы, находящейся в критической точке. Пусть при этом увеличится плотность на очень малую величиту δ , т.е. $\rho'(\vec{r}) = \rho' + \delta$, $r \not \perp e \mid \delta \mid \ll \rho'$. Тогда уравнение (1.2.17) приобретает вид

или с учетом (1.2.18) получим

$$\delta(\vec{r}) = \lambda p' \int K^* (|\vec{r} - \vec{r'}|) \delta(\vec{r'}) d\vec{r'}. \qquad (1.2.22)$$

Поскольку данное уравнение не имеет действительных корней, то решение ищем в виде

 $\delta(\vec{r}) = Ae^{iK\vec{r}}.$ (1.2.23)

Тогда

$$Ae^{i\vec{K}\vec{r}} = \lambda \rho \int K'(i\vec{r} - \vec{r}i) Ae^{i\vec{K}\vec{r}i} d\vec{r}i =$$

ИЛН

$$\lambda \rho' \int_{\infty} K^*(|\vec{r} - \vec{r'}|) e^{-i\vec{K}(|\vec{r} - \vec{r'}|)} d\vec{r'} = 1.$$
 (1.2.24)

Данное уравнение является критерием существования периодических решений в векторной форме. Обозначив угол между векторами К и (F - F) через V получаем

$$\begin{split} & \lambda \rho' \int \int K'(s) e^{iKSCosV} 2\pi S^2 \sin V dS dV = \\ &= \lambda \rho' 2\pi \int K'(s) S^2 dS \int e^{-iKSCosV} \sin V dV = \\ &= 4\pi \lambda \rho' \int K'(s) \frac{\sin KS}{KS} S^2 dS \leq 1; \\ &= 4\pi \lambda \rho' \int K'(s) \frac{\sin KS}{KS} S^2 dS \leq 1. \end{split}$$

Из уравнения (1.2.25) можно определить период кристапла через волновое число, которое зависит от температуры, плотности системы и сил взаимодействия между частицами.

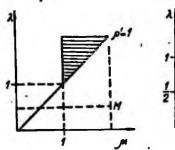
Рассмотрим условия кристалиизации в зависимости от изменения значений λ , N и ρ' , определяемых по уравнению (1.2.18).

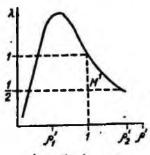
В системах, в которых потенциал притяжения больше потенциала отталкивания, в частности, когда N=1 (рис. 1,6) при $\rho^2 > \rho_2$ и $\lambda > \lambda_1$, возможны периодические решения. Однако при $\rho \in]\rho_1, \rho_2[$ возможно пространственно однородное распределение, но и здесь, по-видимому, при метастабильном состоянии могут быть периодические решения. Этот вывод следует из того, что при $\lambda < 1$ состояние системы с плотностью $\rho(0)$ может оказаться неустойчивым, так как часть частиц может конденсироваться с плотностью ρ_2 . Действительно, при наличии бесконечного объема системы в силу статистических законов в любой части ее могут реализоваться

При $\rho' < \rho'$ также невозможно равновесие. Поскольку между частицами действуют силы притяжения, то они (эти частицы) группируются друг около друга, образуя уплотненные газовые скопления, плотность которых оказывается опять таки равной ρ' . Эти скопления сосуществуют с пространством, где отсутствуют вообще частицы. Такие состояния системы реализуются на графике $\lambda = f(\rho')$ в области $\rho' < 1$ (см. рис. 1,6). При $\rho' > 1$ область периодических структур распространяется в заштрихованной части, которая ограничивается снизу линией фазового превращения (газ-кристали).

Представим себе, что изменяется M. Обратимся снова к уравнению (1.2.18), которое по существу представляет собой уравнение поверхности в трехмерном континууме. Линии пересечения этой поверхности (см. рис. 1,a) с плоскостями $\rho' = const$ пред-

элементы объемов с плотностями





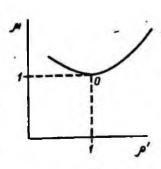


Рис. 2. График функции $\lambda = f(M)$, p'=1. Рис. 3. График функции $\lambda = f(p')$, M=2. Рис. 4. График функции M=f(p'), $\lambda = 1$.

ставляют прямые, поскольку между д и М устанавливается прямая зависимость. Линия, например при $\rho = 1$, при возрастании переходит с левого ската графиков сечений, полученных пересечением вышеуказанной поверхности паралиельными плоскостями с разными N = const , на правую сторону, переваливаясь через вершину сечения при M=1 . Следовательно, при M>1 точкам на прямой соответствуют начала кристаллизации, а при М<! - равновесное состояние газовой фазы. Отсюда вытекает очень важный вывод, что критическое состояние соответствует равенству потенциальной и кинетической энергий частиц (см. (1.2.16)). На рис. 2 приведен график зависимости $\lambda(\mu)$, где заштрихованная часть отвечает пространственно периодической структуре. Пользуясь объемным графиком (см. рис. 1, а), можно найти равновесные состояния, соответствующие пространственно однородному и периодическому распределениям. Пусть состояние системы отвечает точке М 0,5) (cm. pec. 2). Этой точке соответствует на графике $\lambda(\rho')$ (рис. 3) точка М (1; 0,5). С течением времени в этой системе образуется кристаллическая фаза с плотностью Р, и газовая фаза с плотностью Р.

Рассмотрим линии пересечения поверхности $\rho'(\lambda,\mu)$ параллельными плоскостями, соответствующими различным значениям $\lambda = 0.000$. На рис. 4 показан график зависимости $\lambda(\rho')$ при $\lambda = 1$. Точка О лежит на вершине сечения $\lambda(\rho')$ при $\lambda = 1$. Здесь $\rho' = 1$. При $\rho' \geq 1$ линия графика (поскольку она лежит на правом скате поверхности $\rho'(\lambda,\mu)$ является линией кристаллизации. Поэтому в области, лежащей ниже линии кристаллизации, образуются периодические структуры все с большими плотностями. Область, расположенная выше линии графика, отвечает неустойчивой пространственно однородной структуре (устойчивости газовой фазы соответствует левая ветвь графика от точки О).

При $\lambda < 0$ уравнение (1.2.18) дает для $\rho(\lambda, \mu)$ однозначную зависимость, т.е. каждому значению λ и M отвечает одно единственное значение ρ , равное $\rho = const$ (см. рис. 2). Таким образом, наличие единственного действительного корых в области $\lambda < 0$ свидетельствует только о равномерном распределении частии.

Выше мы получили критерий существования периодических решений (уравнение (1.2.24)). Критерию кристалинзации можно придать более простой вид, если в уравнении (1.2.22) (для сил взаимодействия, достаточно быстро убывающих с расстоянием) рассмотреть область в непосредственной близости от точки F. Для этого разложим $\mathcal{S}(F')$ в окрестности точки F в ряд Тейлора

$$\delta(\vec{r}') = \delta(\vec{r}) + \sum (x_i - x_i') \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\vec{r}) +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum (x_i - x_i') (x_j - x_j') \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} \delta(\vec{r}) + \dots$$
(1.2.26)

Подставим (1.2.26) в (1.2.22) и получим

$$\delta(\vec{r}) = \lambda \rho' \int_{(\infty)} K'(|\vec{r} - \vec{r}'|) \delta(\vec{r}) d\vec{r}' +$$

$$+ \lambda \rho' \int_{(\infty)} K'(|\vec{r} - \vec{r}'|) \sum_{i} (x_i - x_i') \frac{\partial}{\partial x_i} \delta(\vec{r}) d\vec{r}' +$$

$$+ \lambda \rho' \int_{(\infty)} K'(|\vec{r} - \vec{r}'|) \frac{1}{2} \sum_{i} (x_i - x_i') (x_j - x_j') \frac{\partial}{\partial x_i \partial x_j} \delta(\vec{r}') d\vec{r}' + \dots$$

Вследствие изотропности пространства все $(x_i' - x_i')$ и $(x_i' - x_i')$ $(x_j' - x_j')$ при $i \neq j$ обращаются в нуль при интегрировании. Поэтому имеем

$$\delta(\vec{r}) = \lambda \rho' \int K''(\vec{r} - \vec{r}') \delta(\vec{r}) d\vec{r}' + \lambda \rho' \int K''(\vec{r} - \vec{r}') \sum (x_i - x_i') x$$

$$x \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \delta(\vec{r}) d\vec{r}' = \lambda \rho' \delta(\vec{r}) \left\{ \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' + \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \delta(\vec{r}') \right\} \sum (x_i - x_i')^2 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \delta(\vec{r}')$$

$$Coccurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0; \int K''(\vec{r} - \vec{r}') (x - x')^2 d\vec{r}' = K_2;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K''(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}' = K_0;$$

$$Occurrence = \int K'$$

 $\delta(\vec{r}) \frac{[\lambda \rho' K_{\bullet} - 1]}{\lambda \rho' K} + \Delta \delta(\vec{r}) = 0;$

(1.2.27)

$$H^{2} = \frac{\lambda \rho' K_{o} - 1}{\lambda \rho' K_{2}} . \qquad (1.2.28)$$

Периодические решения возникают только при условии Н >0.

длина волны увеличивается до бесконечности, при

$$H^2 = O\left(\lambda = \frac{1}{\rho^* K_o}\right)$$
 исчезает периодическое решение. При $\lambda \gg 1$ $H^2 = \frac{K_o}{K_a}$ или длина волны $\lambda^2 = (2\pi)^2 \frac{K_a}{K_o}$.

На основе критерия существования периодических решений (уравнение (1.2.24)) рассмотрим возможность кристаллизации в системе при монотонно убывающих силах взаимодействия и силах, образуюших потенциальную яму.

Для монотонно убывающих сил можно написать

$$\rho'\lambda = \frac{1}{4\pi \int K^*(s) \frac{\sin \kappa s}{\kappa s} s^2 ds} \geqslant \frac{1}{4\pi \int K^*(s) s^2 ds} = 1.$$

Здесь знак неравенства возникает вследствие того, что при любом значении S , а равенство -1Sin(KS) < 1 $\lim_{KS} \frac{Sim KS}{KS} = 1.$

Спедовательно, если силы монотонно убывают с увеличением

S, to оказывается, что при $\lambda > \frac{1}{\rho}$ (где $\rho = 1$) RMHROTODAG

или $\lambda > 1$ значение ρ' комплексно, как показано выше.

Потенциальную яму можно рассматривать как сумму двух монотонно убывающих функций с разным знаком:

Первую функцию представляем при любых значениях S как силу притяжения, вторую же как силу отталкивания (при S > 1 соответствует силе притяжения). Суммарная функция

$$K(S) \frac{\sin KS}{KS} \cdot \frac{S}{S} - K(S) \frac{\sin KS}{KS} \cdot \frac{S-1}{S} = K \frac{\sin KS}{KS} \cdot \frac{1}{S}$$

образует потенциальную яму.

Функция 6(K) = 47 5 K*(S) Sin KS . Sad S

5(K)<0 в точке К≠о. С пониимеет минимум в области жением температуры скачкообразно возникает один период, который определяется на условия 86(K) =0. 36

Итак мы рассмотрели решение исходного интегрального уравнения для плотности распределения частиц в пространстве и получили практически те же самые результаты, что и для потенциала u(r) (по А.А. Власову /6/). В этом случае удалось также показать, что уравнению соответствуют два решения ρ_1 и ρ_2 и что периодическое решение ответвляется только от решения ρ_2 . В критической точке оба решения сливаются. Из приближения линейной теории рассмотрели критерий кристалиизации и определали величину периода и его зависимость от сил взаимодействия, плотности и темнературы среды. Более точные критерии кристалиизации, величина амплитуд и гармоники пространственного периода вытекают из нелинейной теории кристалиа. Однако подробно на нелинейной теории кристалиа останавливаться не будем, отметим лишь фрагментарно некоторые выводы.

Задача о нахождении периодических решений ставится как задача на ветвление решений исходного нелинейного интегрального уравнения, например для потенциала

$$\Psi(\vec{r}) = \lambda \int_{(\infty)} K^*(|\vec{r} - \vec{r}'|) e^{-\varphi(\vec{r}')} d\vec{r}', \lambda = \frac{a}{\theta}, \varphi(\vec{r}) = \frac{\mathcal{U}(\vec{r}')}{\theta}. \quad (1.2.29)$$

Это уравнение имеет точное пространственно однородное решение

$$\varphi = c = \text{const.} \qquad (1.2.30)$$

$$c = \lambda_0 e^c, \quad \lambda_0 > 0.$$

где

Проблема ветвления формулируется следующим образом: в уравнении (1.2.29) найти то значение переменного параметра λ , начиная с которого от решения, соответствующего равномерному распределению плотности, ответвляется периодическое решение.

Проанализируем (1.2.30) в окрестности λ_0 и с , положив

$$\varphi(\vec{r}) = C + U(\vec{r}), \quad \lambda = \lambda_o + \xi. \tag{1.2.31}$$

Из (1.2.29) имеем

$$c + u(\vec{r}) = (\lambda_0 + \xi) \int_{r=0}^{\infty} K'(r\vec{r} - \vec{r}') e^{c + u(\vec{r}')} d\vec{r}'$$
 (1.2.32)

Разлагая экспоненту в степенной ряд, можно получить следующее уравнение:

$$\mathcal{E}e^{\int}_{\infty} K^{*}(|\vec{r}-\vec{r}'|)d\vec{r}' + \mathcal{E}e^{\int}_{\infty} K(|\vec{r}-\vec{r}'|)u(\vec{r}')d\vec{r}' +$$
 $+(\lambda_{\bullet}e^{c}+\mathcal{E}e^{c})\sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n!}\int_{\infty} K^{*}(|\vec{r}-\vec{r}'|)u^{n}(\vec{r}')d\vec{r}' =$
 $=u(\vec{r}-\lambda_{\bullet}e^{c})K^{*}(|\vec{r}-\vec{r}'|)u(\vec{r})d\vec{r}'.$
(1.2.33)

$$L\{u(\vec{r})\} = u(\vec{r}) - \lambda_{(\infty)}^* \int_{(\infty)}^* K'(\vec{r} - \vec{r}') u(\vec{r}) d\vec{r}';$$

$$\lambda_{(\infty)}^* = \lambda_{(\infty)}^* \hat{r} = \mathcal{E}e^c.$$

Правая часть уравнения (1.2.33) не содержит малого параметра т и имеет вид уравнения (1.2.29), которое содержит периодическое решение. Для решения нелинейного уравнения (1.2.33) нопользуется метод последовательных приближений

$$u(\vec{r}) = \mathcal{T}^{\frac{1}{n}} f_{1}(\vec{r}) + \mathcal{T}^{\frac{2}{n}} f_{2}(\vec{r}) + \mathcal{T}^{\frac{3}{n}} f_{3}(\vec{r}) + \dots$$
 (1.2.34)

В тесрии ветвления п представляет число ветвей различных решений, которые появляются в окрестности исследуемой точки.

Для n = 2 (для всех других значений n решение пространственно однородное или уравнение неразрешимо), подставив (1.2.34) в уравнение (1.2.33), получаем следующую систему уравнений:

$$L\{f_{*}(\vec{r})\}=0;$$

$$L\{f_{*}(\vec{r})\}=\int_{(\infty)}K^{*}(|\vec{r}-\vec{r}'|)\{1+\lambda_{*}^{*}\frac{f_{*}^{*}(\vec{r}')}{2!}\}d\vec{r}',$$

$$L\{f_{*}(\vec{r})\}=\int_{(\infty)}K^{*}(|\vec{r}-\vec{r}'|)\{f_{*}(\vec{r}')+\lambda_{*}^{*}[f_{*}(\vec{r}')f_{*}(\vec{r}')++\frac{1}{4}f_{*}^{*}(\vec{r}')]\}d\vec{r}'...$$
(1.2.35)

Из первого уравнения имеем

$$f_{r}(\vec{r}) = C_{r} \sin K \vec{r},$$
 (1.2.36)

и второго

$$f_2(\vec{r}) = \alpha + B\cos 2K\vec{r} + C_2\sin K\vec{r}. \qquad (1.2.37)$$

Уравнение в третьем приближении дает для f₃ следующее выражение:

$$f_3(\vec{r}) = a_3 \sin 3\vec{k} \vec{r} + C_3 \sin \vec{k} \vec{r}.$$
 (1.2.38)

В выражениях (1.2.37) к (1.2.38) члены с sin K r и с sin K r есть решения однородных уравнений. Последующие приближения не дают ничего нового, кроме периодических решений с кратным периодом, так функция L { u(r)} (левая часть в уравнении (1.2.33)) всегда будет периодической.

Таким образом, понятие связности множеств (топологическое понятие), вводимое новой статистической функцией распределения, 38

устанавливает как закономерность, что характер перемещения атомов в газовой и жидкой фазах, с одной стороны, и в кристалле — с другой, практически один и тот же, и что пространственно однородное решение инвариантно по отношению к изменениям лабораторной системы отсчета и периодическое распределение связано со стенками.

Глава 3

наследственность в генетической минералогии

3.1. Ядро наследственности

Предположение о неуничтожимости движения материи в природе, заложенное в основу нового статистического метода, приводит, как мы видели выше, к совершенно неожиданным результатам, среди которых выделяется генетическая связь между жидким, газообразным и твердым состояниями. Причем благодаря анализу стационарного распределения частиц в пространстве мы выяснили условия существования пространственно однородного и периодического состояний системы. Симметричность пространственно однородного распределения частиц, закономерно связанная с инвариантом движения, как-то не привлекала до сих пор особого внимания. Между тем, касаясь проблемы устойчивого существования системы и ее взаимосвязи с внешней средой, мы непосредственно сталкиваемся; как отмечалось выше, с общей идеей сохранения и необходимостью установления общих принципов изменчивости. В связи с этим приходим к проблеме наследственности, к этой сложной, до сих пор до конца не решенной проблеме. Пля технологии (в новой ее постановке) важна. конечно, проблема наследственности в минералогии. В случае ее успешного решения мы могли бы получить реальную возможность сознательного регулирования процессов изменения и превращения минералов в химической технологии. Поэтому проблему наследственности мы рассматриваем в руспе общих законов природы.

Задача о нахождении периодических решений ветвлением от пространственно однородного решений является типичной задачей об устойчивости систем. Однако она может быть использована для постановки более общих проблем, касающихся наследственности в природе. Такая предпосылка вытекает из генетической связи между газовым и кристалиическим состояниями, которая доказывается теорией ветвления, а именно тем, что в ряде Фурье для плотности вероятности пребывания частиц в пространстве (уравнения (1.2.36), (1.2.37) и (1.2.38)) существует постоянный члем, соответствующий равномерному распределению частиц и в кристалле. Этот члем относительно велик в сравнении с члемами, определяющими периодическое решение. Поэтому пространственно однородное распределение

частиц можно считать инвариантом движения, который осуществляет общую идею сохранения. Если инвариант движения связан прежде всето с симметрией пространственно однородного распределения, то в двиамическом аспекте крайне существенно понижение симметрии, которое выражается через критерий существования периодических решений:

$$4\pi N \rho' \int_{KS}^{K} K'(S) \frac{SinKS}{KS} S^2 dS = 1.$$
 (1.3.1)

Этот критерий дает возможность определить численное значение возникающего периода в зависимости от плотности и температуры среды, а также от сил взаимодействия между частицами, которые входят в критерий под знаком интеграла.

Проблема наследственности в неживой природе отнюдь не является тривнальной, хотя, например, одной из главнейших областей современной минералогической науки стала генетическая минералогия. В учении об онтогении минералов эту проблему начинают только обсуждать /13/, и, конечно, еще далеко то время, когда учение о наследственности, как в биологии, станет основой развития генетической минералогии. Проблема наследственности в минералогии воспринимается, если подходить к ней узко, как надуманная н нереальная. В самом деле, какую хромосомную структуру можно найти в минералах? Что такое наследственность в минералогии, дают ли право существующие экспериментальные данные, например, о структуре нового нарастающего на индивид монослоя уверенно говорить о наследственности как об универсальном свойстве минеральных систем? Конечно, ни о какой универсальной хромосомной структуре речи нет и не должно быть. Другое дело, если наследственность рассматривать как общее явление, присущее природе, тем более, что в настоящее время доказана сбщность механизма роста биологических, плазменных и кристаллических структур и признаков у структур, сильно отличающихся в отношении сидовых, молекулярно-структупных, химических и других свойств /6/.

Мы отмечали, что пространственно однородное распределение есть инвариант движения и содержит в себе "закон запрета". По-смотрим, какую связь можно найти, если сравнить "инвариант" неследственности в биологии и механизм роста кристалла, исходя из инварианта движения.

В биологии считается, что "инвариант" наследственности связан прежде всего с общей симметрией молекулы ДНК, ее спиралевидной формой, а наиболее биологически важное свойство видовой и индивидуальной специфичности ДНК обусловлено асимметрией ее первичной структуры, уникальной последовательностью нуклеотидов вдоль депи молекулы /14/. В динамическом аспекте существенна асимметрия, которая обусловливает однонаправленность движения информации от нуклеиновых кислот к белкам.

'Таким образом, наследственность связана с определенной структурой и содержит в своей основе инвериант движения, который определяет симметрию этой структуры и в то же время несет информацию о ее динамизме. В это определение неявно вилочено влияние среды, которую традиционно рассматривают отдельно от системы. Очевидно, в "дентральной догме" молекулярной биологии, т.е. в утверждении об однонаправленности движения информации заложена идея неразделимости белковой среды и структуры ДНК. Можно утверждать, что именно благодаря белковой среде возможна реализация видовой и индивидуальной специфичности ДНК, асимметрия ее структуры и уникальная последовательность ее нуклеотидов вдоль цепи молекулы.

Чтобы подчеркнуть значение среды в проблеме наследственности, достаточно обратиться к росту кристаллических структур. Было показано /6/, что решающая роль среды в процессе роста кристалла
устанавливается определенным полем скоростей и метрикой пространстра — времени, карактеризующей в конечном счете симметрию пространственной формы и объемных свойств кристаллических структур.
Заметим, что если в среде достигнуты известные условия, то закономерна самопроизвольность роста и программа, по которой происходит рост кристалла, имеет вид тензорного уравнения /6/:

$$\alpha_{\mathcal{B}}^{\alpha} = \alpha \, \mathcal{S}_{\mathcal{B}}^{\alpha} - \mathcal{B} \, \frac{\mathcal{U}^{\alpha} \, \mathcal{U}^{\mathcal{B}}}{g_{\alpha \mathcal{B}} \, \mathcal{U}^{\alpha} \, \mathcal{U}^{\mathcal{B}}}, \qquad (1.3.2)$$

где а и b - произвольные функции координат и времени, $g_{\alpha\beta}$ - метрический тензор, u^{α} , u^{β} , u^{ζ} , u^{N} - компоненты четырехмерного вектора скорости.

Рост кристаллических структур в проблеме наследственности интересея прежде всего тем, что в его основе лежат законы сохранения для статистических функций распределения, и он подчиняется "закону запрета", устанавливаемому метрикой пространства — времени.

Итак, если в проблеме наспедственности объекты исследования, составляющие ньше основы молекупирной биологии определены, то в неживой природе дело обстоит гораздо сложнее. В генетической минералогии, изучающей возникновение, рост и развитие минеральных индивидов и их агрегатов, ставится весьма сложные задачи геогенетического, исторического и еволюционного порядков. Решение их связано, как правило, с привлечением громадного природного материала, и, к сожалению, прогнознай его ценность еще недостаточна. Ясно также то, что проблему наследственности ставить, как в биологии, очевидно, нельзя.

В теории наспедственности в минералогии мы должны исходить из следующих общих положений.

1. Возникновение периодических решений из пространственно однородных при достижении определенных условий закономерно. При этом множество периодических решений (волновое число К.) определяется силами взаимодействия, плотностью и температурой среды ("закон запрета").

2. В структуре периодических решений содержится постоянный член, соответствующий равномерному распределению частиц. Это экз-чит, что в кристалиах всегда сохраняется движение частиц присущез газообразному состоянию ("инвариант" движения).

3. Пространственно однородное распределение частиц соответствует максимуму симметрии. Симметрия в акте кристалиизации умень-

шается.

4. Сохранение пространственно однородного распределения в кристалических структурах, т.е. сам характер движения частиц, приводит к тенденции формирования структуры с максимумом симметрии.

Наследственная структура возникает из однотипности потенциальной функции взаимодействия между частицами, которая входит в уравнения пространственно однородного и периодического распредепений в ядро К^{*}(S), что можно увидеть из основного критерия существования кристалического состояния:

$$\lambda = \frac{1}{4\pi \int_{0}^{\infty} K^{*}(s) \frac{\sin Ks}{Ks} s^{2} ds} \gg \lambda_{o} = \frac{1}{4\pi \int_{0}^{\infty} K^{(a)}(s) s^{2} ds} \cdot (1.3.3)$$

Для конкретных случаев расчета потенциальную функцию взаимодействия выбирают различной, например в случае аргона /5/ выбрано следующее соотношение:

$$K(p) = \alpha (1 - e^{-\frac{K_{12}}{\alpha}}),$$
 (1.3.4)

где а - параметр, который должен определиться из опыта; $K_{1,2}$ - энергия взаимодействия двух изолированных частиц.

Для потенциальной энергии взаимодействия был взят потенциал Ленарда-Джонса

$$K_{1,2} = 4 \operatorname{U} \left\{ \left(\frac{r_{\bullet}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_{\bullet}}{r} \right)^{6} \right\},$$
 (1.3.5)

где и и r_0 — два параметра этого взаимодействия. Минимум $K_{1,2}$ равен и при $r = \sqrt{2r_0}$ и $K_{1,2}$ равен нулю для $r = r_0$ положителен для $r < r_0$ и отрицателен для $r > r_0$ (для аргона $r_0 = 3,408$ A).

Ядро К *(S) можно назвать ядром наследственности. Действуя на функцию распределения, оно при определенных значениях температуры и плотности частиц дает периодическое решение с жарактеристиками, зависящими от потенциальной энергии. Поэтому для точной характеристики периодического решения важен выбор потенциала (например, методами квантовой механики).

Здесь на анализе ядра останавливаться не будем, а рассмотрим, какие подтверждения (хотя бы качественного порядка) находят указанные выше положения в кристаллографии и минералогии.

Последнее положение, вытекающее закономерно из предыдущих, поиволит к обоснованию важнейшего эмпирического закона - закона о плотных и плотнейших шаровых упаковках. Вообще говоря, считается, что явление симметрии, через которое природа решает проблему равновесия частиц в кристаллах. - крайне просто и общо /15/. Под симметрией понимется равное размещение равных атомов. Общность явления симметрии кристаллической структуры утверждается, как закономерность, для всего разнообразия атомов, для всех типов химической связи, что находится в полном согласии с нашим первым положением. Опнако причина, вызывающая возникновение кристаллической структуры и самопроизвольное перемещение атомов из хаотического в упорядоченное положение, объясняется на основе идек насыщения или компенсации связей. Полное насыщение всех проявившихся связей всех атомов-шаров, которое осуществляется равным размещением равных шаров, обусловливает самопроизвольное рождение анизотропной структуры из изотропных элементов. Кристаллизания как самопроизвольный процесс будет осуществляться кратчайшим путем, т.е. с образованием плотнейших структур. Это и есть принцип плотнейшей упаковки. Олнако напо заметить, что если коллективные взаимодействия, положенные в основу пинамической статистики, полностью алекватны полному насышению (компенсации) связей, то рассмотренная модель плотных и плотнейших шаровых упаковок отвечает статистической модели. Но в пинамической статистике, как указывалось ранее, в кристалле не фиксируется положение каждого атома около уэлов решетки, и поэтому допустимо перемещение атомов, подобное совершаемому в газовой и жидкой фазах. Кристалл с этой точки зрения отнюдь не постулированная конструкция, а некоторое состояние пвижения частиц.

Спедует отметить, что, принимая динамическую модель кристалла, было бы неверным отказаться от принципа плотных и плотней—
ших шаровых упаковок. Эта модель правильно передает динамичес—
кую картину структуры кристалла, особенно если принять во внимание резко преобладающую роль наиболее симметричных шаровых
укладок-трехслойной (кубической) и двухслойной (гексагональной).
Предпочтительность таких укладок формулируется в виде законов
кристаллографических пределов и проективности кристаллов /16.17/.

Первый закон формулируется следующим образом: "Мир кристанлов оказывается не единичным, но резко распадается на два царства, названные типами: кубическим и гексагональным". Теоретическим
фундаментом этого закона является теория Е.С. Федорова о кристаллическом строении. Согласно этой теории существуют четыре идеальные решетки: три кубические (примитивная Р , центрированная
У и центрогранная Р) и одна гексагональная Н . Все остальные решетки — триклинные, моноклинные, ромбические, тетрагональные, ромбоэдрические — выводятся путем растяжений и сдвигов упомянутых четырех идеальных решеток.

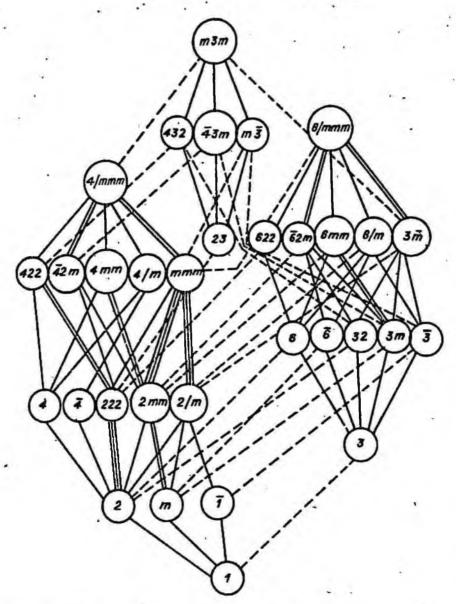


Рис. 5. Схема соподчинения 32 видов симметрии.

Интересно, что в моноклинных, триклинных и других решетках с низкой симметрией сохраняется "память" о высокой симметрии: псевдогексагональность моноклинной слюды, псевдотетрагональность (псевдокубичность) пироксенов и псевдогексагональность амфиболов и т.д.

По Е.С. Федорову /18/, "закон проективности кристаллов прежде всего связывает комплексы разных видов сингонии, утверждая, что существует однозначная проективность между соответственными гранями и ребрами двух различных комплексов. Эта связь выражается внешним образом в возможности соответственным образом придавать одинаковые символы. Закон проективности кристаллов Федорова четко проявляется в соподчиненности 32 видов симметрии, в которой каждый нижележащий вид является подгруппой симметрии вышележащего вида (рис. 5). Федоровская схема структурной классификации минералов получается из рис. 5, если поднять на рисунке виды гексагональной сингонии на один уровень с кубической и соответственно понизить ряды низшей категории, отделить их от классов средней категории и подразделить на отдельные уровни по соответствующим сингониям.

Соподчинение видов симметрии и особенно получение кристалинческих структур низших сингоний из структур кубической или гексагональной сингонии путем растижений или сдвигов можно признать фактом, свидетельствующим о наличии определенного оператора с ядром наследственности. В самом деле, как будет видно из дальнейшего, существует сохраняющаяся, результирующая симметрия.

Ядро наследственности какого-либо оператора, благодаря которому из кубической структуры получается, например, моноклинная, имеет, очевидно, смысл ядра $K^*(S)$ оператора $A^*(1.2.24)$: $\delta(\vec{r}) = A(e^{i\vec{K}\vec{r}})$.

В геометрической кристаллографии ядром наследственности можно считать элементы симметрии, являющиеся инвариантом для каждого вида симметрии.

Нужно отметить, что это ядро наследственности, которое как правило, не обсуждеется в кристаллографии, можно найти из первичных предпосылок о строении кристалла и анализа большого материала по распределению минералов по пространственным группам симметрии. По содержанию минералов первое место занимает моноклинная сингония (группа Р 21/с), органические соединения большей частью представлены также этой группой. Неорганические поединения принадлежат кубической группо $F_m 3_m$.

Специфична для мира минералов тяга к моноклинной сингонии вообще и к виду симметрии 2/m в частности.

Интересная закономерность выведена из взаимодействия двух высших видов симметрии - кубической и гексагональной (табл. 1).

По данным табл. 1 можно предположить, что распределению частиц с элементами симметрии L_4 3P соответствует оператор с ядром — с элементом симметрии L_6 3P , при этом формируется периодическая структура с симметрией mmm и т.д. В качестве результирующей симметрии чаще всего появляется L_2 Pc (2/m). Причем надо заметить, случан результирующей симметрии соответствуют всем видам симметрии, являющимися подчиненными подгрупствуют всем видам симметрии подгрупствующей симметрии подгрупствуют всем видам симметрии подгрупствующей симметри подгрупствующей симметрии подгрупствующей симметри подгрупству

пами одновременно как кубической, так и гексагональной симметрии и обладающим центром инверсии (см. рис. 5). Следовательно, во всех случаях в формирующихся структурах наследуется симмет-

Таблица 1 Виды результирующих симметрий, выводящихся из взаимодействия $3L_4$ $4L_3$ $6L_2$ $9P_c$ (m3m) и L_6 $6L_2$ $7P_c$ (6/mmm) /19/

Взаим	ная ориентировка	Результирующая
элементы симметрии m 3 m	совпадающие элементы симметрии 6/ mmm	симметрия
L ₄ 3P	L ₆	mmm
ъ ₄	L ₆	2/m
ւ ₄ 3P	3P	m m m.
$\mathbf{L_4}$	L ₂	2/m
L ₂	L ₆	m m m
. L ₂	L ₆	2/m
12 3P	3P	3m
3P L ₃	L ₆	3
L ₃	L ₂	2/ m
\mathbf{r}^3	L ₂	ī
Р или L	L ₂	2/ m
-	-	ī

рия исходной структуры. Вообще, согласно известному принципу Кюри, выживают в кристапле те элементы симметрии, которые будут общими для первичной структуры и ядра. Сохранение в периодической структуре L₂P_c(2/.m) означает характерность периодического решения, и широкое распространение в природе минералов с такой симметрией свидетельствует об особенностях природных процессов.

До сих пор мы обсуждали проблему наследственности, исходя

из взаимодействия частиц в первичной структуре, результатом которого является образование пространственно- периодического распределения частиц. При этом не различали систему и отдельно среду.
Традиционно сложилось так, что взаимодействие частиц кристаллической и жидкой или газообразной фаз рассматривают как гетерогенное взаимодействие. Отсюда в генетической минералогии возникает
проблема взаимосвязи кристалломорфологии минералов с их структурой и минералообразующей средой, проблема взаимодействия минералов с жидкой и газообразными средами.

Сложившиеся традиционные методы исследования, конечно, невозможно полностью отрицать, но, рассматривая проблему наследственности как характерное природное явление, желательно не отделять систему от внешней среды. Это одна из особенностей предлагаемого метода исследования проблемы наследственности, в котором сочетаются изучение инварианта движения и "закона запрета", направляющего развитие структуры. Исторически сложилось так, что значительное внимание обращается на кристалломорфологию, на ее с химическим составом и симметрией минералообразующей среды. Кажется само собой разумеющимся, что внутренняя структура кристакка определяет появление тех или иных граней и что решающую роль в неодинаковом развитии однородных граней играет симметрия поли питающей среды. В связи с этим большой интерес вызывает универсальный принцип Кюри: "Характеристическая симметрия некоторого явления есть максимальная симметрия, совместимая с существованием явления. Явление может существовать в среде, обладающей своей характеристической симметрией или принадлежащей одной из подгрупп карактеристической симметрии явления. Иными словами, некоторые элементы симметрии могут сосуществовать с некоторыми явлениями, но это необязательно. Необходимо, чтобы некоторые элементы симметрии отсутствовали. Это и есть та диссимметрия, которая создает явление" /19/. Однако принцип Кюри был достаточно развит и, на наш взгляд, несколько ограниченно понят. Изучается лишь внешняя симметрия кристалла, ее динамика, причем принимается эта результирующая симметрия как установленный факт сложения двух симметрий: самого кристалиа и образующей среды. С этой точки зрения исчезновению или появлению симметрии действием внешней среды ("писсимметрия") придается огромное значение как индикатору, несущему генетическую информацию.

Влияние симметрии среды на внешнюю симметрию (в то время как внутренняя симметрия остается постоянной) изучается как динамическое явление, которое характеризуется с позиций теории расширенной симметрии: исчезнувшие элементы симметрии составляют собственную диссимметрию. Собственно, элементы симметрий даже не исчезают бесследно, а сохраняются, превращаясь в элементы криволинейной (ступенчатой) симметрии.

Таким образом, под действием внешней среды элементы классической симметрии кристалла не исчезают, а переходят в гомологию, криволинейную симметрию и симметрию подобия /20/. В этом

отношении принцип симметряи-диссимметрии Кюри получил существенное дополнение. Хотя более широкая проблема взаимосвязи криоталломорфологии минералов с их структурой и средой занимает сейчас центральное место в тематике минералогической кристаллографии, однако она оказывается значительно менее разработанной, и сейчас трудно назвать фундаментальный труд, в котором морфология-структура" нашла бы равнозначное с проблемой "морфология среда" отражение. Сложность данной проблемы состоит не в том, что нет фундаментальных основ. Они имеются. Это - прежде всего 230 пространственных групп симметрии Е.С. Федорова. Сложность заключается в том, что геометрически построенные кристалиические решетки и выявленные таким путем морфологически важные грани не совпадают с реальными гранными формами. В свое время, после неудачных полыток применить результаты своего вывода 230 пространственных групп симметрии к минералогическому материалу, сам Е.С. Фелоров писал: "Оказалось, что на кристалиы никоим образом нелься смотреть, как на простые пространственные решетки частиц, так как каждый разряд атомов образует самостоятельные решетки н на опыте плотность расположения атомов оказалась более важным фактором, чем плотность расположения частиц" /21/. Уже в более поздних работах /22, 23/, когда структуру вещества стали рассматривать как взаимодействие атомов, было выявлено изменение габитусных форм кристаллов под влиянием различных растворителей. не объясненное предыдущими теориями. Была выдвинута идея о динамическом поведении одной и той же структуры в различных физико-химических средах. В активных (кислых или щелочных) средах энергетически главную роль играют одинаково заряженные частицы (катионы или анисны). В нейтральных средах и те и другие имеют как бы равноправное значение. Структура NaCl , например, ведет себя как центрогранная решетка, когда действуют преимущественно однородные ионы, и как простая кубическая решетка, когда катионы и анионы одинаково активны. В первом случае кристаллы NaCl ют октандрическую форму, во втором - кубическую. Вообще, считается доказанным, что эволюция форм кристаллов является спедствием динамического поведения структур в изменяющихся минералообразуюших средах и что внутреннее сложение содержит как бы законсервированную историю развития кристалла, конечный этап которой оформлен в виде внешнего огранения /24/.

На основании всего изложенного выше подведем некоторые итоги.

1. Как в пространственно однородном, так и в периодическом распределении частиц имеет место одно и то же ядро К *(S), которое представляет потенциальную функцию взаимодействия между частицами. Функционал с этим ядром, смысл и значение которого нами не определены, превращает пространственно однородное распределение в периодическое решение. Причем в периодическом решении сохраняется значительная доли постоянного члена, характеризующего

пространственно однородное распределение. В этом-то и выражается генетическая связь между кристаллическим, газовым и жидким состояниями. Функционал с К *(S) определяет и симметрию периодического решения.

- 2. Сохранение пространственно-однородного распределения в кристеллических структурах приводит к тенденции формирования структуры с максимумом симметрии, что находит отражение в соответствии законам плотных и плотнейших упаковок и кристаллографических пределов.
- 3. Закон проективности кристаллов связывает через преобразования (функционалы) виды высшей симметрии с видами низшей симметрии, которые составляют подгруппы высшей симметрии. Эти же подгруппы симметрии получаются как результирующие из взаимодействия кубической и гексагональной симметрии. Отсюда нами установлено, что если известны симметрии исходной и конечной структур, то находится и симметрия преобразования (см. табл. 1). Эту симметрию называем симметрией ядра функционала. Вследствие того, что ядро функционала задано потенциальной функцией, и оно постоянно для данного состояния первичной структуры, то симметрия его выбирает из исходной симметрии совпадающие элементы и строит результирующую симметрию.
- 4. Приведенный вывод является новым, не характерным для минералогической кристаллографии. Последняя, как правило, не доказывает, а поступирует, что внутренняя структура вещества (кристалла) постоянна, можно сказать, сна практически не обсуждается. Наоборот внешняя симметрия и кристалломорфология являются предметом детального изучения. Основные заксномерности их найдены на основе статистики законов симметрии. Динамика внешней симметрии трактуется как симметрия диссимметрия (расширенная симметрия), являющаяся результатом сложения двух симметрий: самого кристалла и образующей среды. Поскольку собственная симметрия кристалла считается инвариантной, то и расширенная симметрия (криволинейная симметрия, симметрия подобия, гомология) возникает по причине изменения (характера) симметрии минералообразующей или внешней среды.
- 5. Особое место в минералогической кристалнографии занимает проблема "кристалноморфология — структура". Теоретический вывод внешней симметрии на основе 230 пространственных групп Е.С. Федорова оказывается невозможным, вернее, не отвечающим реальным огранениям. Эмпирически, на основе данных статистики установлена зависимость внешней структуры от физико-химических свойств среды. Чисто кристалнографические представления основаны на рассмотрении роли различных элементов структуры (решетки Браве, кристаллографические направления, периодические цепочки связей, слои, ребра и т.д.), но тем не менее проблема остается нерешенной, и в силу основной идеи существующего направления делается вывод, что внутренняя структура кристалиа представляет собой

своеобразный "консерват", который в любой момент под действием той или иной среды может дать какое-то внешнее огранение.

6. В минералогической кристаллографки изучению минералообразующей среды придается исключительное значение как основной носительнице генетической информации. Здесь также используется статистика уже не габитусных истинных форм кристаллов, а ложных (искаженных)форм, обусловленных средой.

Как видим, из минералогической кристаллографии наследственность, как мы ее рассматриваем, завуалирована самой постановкой основных задач этой науки и методами их решения. Как бы ни подчеркивалась необходимость рассмотрения минералообразующей среды в единстве с самим кристаллом, все-таки она существует отдельно, не является плотью и кровью кристалла, а лишь оказывает влияние через симметрию подтока, или питания. Очевидно, идея единства минералообразующей среды и развивающегося кристалла должна быть в основе теории.

В нашей постановке проблемы наследственности главное внимание обращается на ядро наследственности, которое имеет смысл, как указывалось выше, ядра функционала, преобразующего пространственно однородное распределение в периодические решения. Функционал представляет собой потенциальную функцию взаимодействия между частицами, которая, в свою очередь, обусловливается свойствами пвижения частии. Ядро наследственности определяет периодическую структуру, а значит и простренственную группу симметрии Е.С. Федорова, т.е. то, что в минералогической кристаллографии называют внутренней структурой. Оно же регулирует внешнюю структуру растущего кристалла. Подчинение внешней структуры ядру заключается в том, что (если судить по установившейся традиции) симметрия его выбирает из симметрии среды совпадающие элементы. Если же нсходить из генетической связи между кристаллическим, жидким и газообразным состояниями, то необходимо учитывать, что в ядре содержится программа, согласно которой происходит рост кристалла. Это положение подтверждается статистической теорией роста кристалических структур и экспериментальными денными по росту криоталлов /6, 25/. Прежде всего, рост кристалиа подчиняется статистическим законам сохранения для функций распределения частиц ρ (\vec{r} , \vec{v} , \vec{t}) и т.д. Процессы роста могут быть отнесены к классу инерционных процессов, протекающих без участия внешних сил, при отсутствии каких-либо конвекционных потоков в среде. В то же время законы, управляющие ростом как инерционным продессом, запрешают состояние покоя. Движение должно быть крайней мере одного из трех видов: состояния вещества, например движение фронта перепада концентраций между средой и растущей структурой; самого вещества и, наконец, движение, связанное с изменением метрики пространства-времени.

При достижении известных физических условий в среде процесс перемещения фронта концентраций, сопровождающий рост кристалии-ческой структуры, происходит самопроизвольно. Рост структур совершается с сохранением подобия.

Статистическая теория роста предполагает, что самопроизвольное движение, по внерции, даже в неподвижной среде происходит за счет свойств среды, которая, кроме трех компонент вектора скорости механических перемешений, обладает скоростью изменения некоторого дополнительного параметра, роль которого в четырехмерном пространстве играет "собственное время". Для характеристики такого движения среды конструируются уравнения тензорного типа.

Ядро наследственности $K^*(S)$ входит в уравнение $U^{\beta}\alpha_{S}^{\alpha} = K^*(S)U^{\alpha}, \qquad (1.3.6)$

где a_{β}^{κ} — специализированный тензор; U^{κ} — скорость движения частиц.

Фукцию ядра в инерционном процессе роста кристалиов выполняет тензор α_{β}^{α} , который накладывает ограничение на метрику пространства-времени $\Gamma_{\beta \gamma}^{\alpha \gamma}$. В уравнении движения в ковариантной форме

$$D_{\beta} U^{\alpha} = \frac{\partial u^{\alpha}}{\partial x^{\beta}} + \Gamma_{\beta \beta}^{\alpha} U^{\beta} = \alpha_{\beta}^{\alpha} (x^{\beta}, u^{\beta}, \rho) \qquad (1.3.7)$$

тензор $\mathbf{Q}_{\boldsymbol{\beta}}^{\mathsf{d}}$ должен быть определен. Задание тензора $\mathbf{Q}_{\boldsymbol{\beta}}^{\mathsf{d}}$ анало-гично заданию внешних или самосогласованных сил, но для инершионного процесса (когда внешние силы не действуют) тензор задают по уравнению

$$\alpha_{\beta}^{\alpha} = \alpha \delta_{\beta}^{\alpha} - \beta \frac{u^{\alpha} U_{\beta}}{u^{2}}, \quad u^{2} = u^{\alpha} U_{\alpha}.$$
 (1.3.8)

В уравнении (1.3.7) функции $\int_{\beta \gamma}^{d}$ представляют собой коэффициенты афинной связности, появляющиеся при преобразовании скорости движения частиц в четырехмерном пространстве-времени. Они связывают метрические коэффициенты в римановом пространстве и имеют смысл скобки Кристофеля:

$$\int_{\beta Y}^{\alpha} = \frac{1}{2} g^{\alpha \delta} \left\{ \frac{\partial g_{\beta \delta}}{\partial x^{\gamma}} + \frac{\partial g_{\delta Y}}{\partial x^{\beta}} + \frac{\partial g_{\beta Y}}{\partial x^{\delta}} \right\}. \tag{1.3.9}$$

Уравнение (1.3.7) можно представить в тензорной форме как

$$D_{\beta}U = (\alpha - \beta)\hat{U}_{\beta},$$

$$D_{\beta}\hat{U}_{x} = \frac{\alpha}{u}(\tilde{q}_{\beta\beta} + \hat{n}_{\beta}\hat{n}_{x} - \hat{u}_{\beta}\hat{u}_{x}). \qquad (1.3.10)$$

В специальной системе координат имеем

$$D_{\beta}\hat{U}_{\beta} = \frac{\alpha}{u}\tilde{g}_{\beta\beta} = \frac{1}{2}\frac{\partial\tilde{g}_{\beta\beta}}{\partial x^{\circ}}.$$
 (1.3.11)

Интегрирование дает

$$\widetilde{q}_{\beta\gamma} = 6^2(x^*) \Psi_{\beta\gamma}(x', x', x^3) dx^k dx^e,$$

где V_{в в} — произвольные функции, зависящие только от пространственных координат, а функции в зависит только от набораторного времени.

Из структуры $g_{\beta \gamma}$ следует, что косинус угла между двума единичными векторами λ^4 и λ^2 трехмерного пространства с метрикой $g_{\beta \gamma}$ не зависит от времени

$$\cos \theta = \tilde{g} \kappa e \lambda_{1}^{\kappa} \lambda_{2}^{e} / \sqrt{(\tilde{g} \kappa e \lambda_{1}^{\kappa} \lambda_{1}^{e})(\tilde{g} \kappa e \lambda_{2}^{\kappa} \lambda_{2}^{e})}. (1.3.12)$$

Рост происходят при сохранении подобия.

З.2. Сохранение пространственно однородного распределения в кристалле

Не менее важной стороной, наряду с ядром наследственности, в проблеме наследственности является сохранение пространственно однородного распределения в кристаллических структурах. Если ядро наследственности выражает, как мы говорили, "закон запрета", то пространственно однородное распределение играет роль "законов дозволения". Сочетание этих двух неотъемлемых сторон наследственной структуры обеспечивает сохранение симметрии, реализующееся в "криволинейной" симметрии Д.В. Наливкина /26/, в то же время ее закономерный динамизм. По существу, в принципе криволинейной симметрии отражено динамическое поведение структуры, которое никак нельзя сводить только к влиянию внешней среды. Это понятие значительно глубже и шире, чем химическое или физическое воздействие на кристаллическую структуру, например минерапообразующей среды, так как оно стражает закономерное изменение структуры. В чем выражается эта закономерность?

Более общей причиной, по сравнению с химическими и молекупарно-структурными, ведущей к закономерному динамизму структуры, является, как указывалось выше, сохранение пространственно однородного распределения в кристалиических структурах. В каждых конкретных случаях статистических структур степень сохранения пространственно однородного распределения зависит от потенциальной функции взаимодействия, ядра наследственности. Потенциальная функция взаимодействия между частицами определлется в свою очередь свойствами движения и электронным строением атомов. Поэтому для каждого конкретного химического соединения характерна своя специфическая черта в сохранении пространственно однородного распредележия. Однако эта черта, являясь общей для всех соединений, проявляется специфично у характерных групп соединений, объединяемых по типам хамической связи.

Говоря о статистической модели твердого вещества, не следует забывать о ее "необычности": Если периодическая структура более привычна сейчас, то сохранение пространственно однородного распределения в кристалле может восприниматься как экзотическое явление. Однако эта экзотичность исчезает сама собой, если не воспринимать кристалическую структуру как абсолютно жесткую конструкцию, в утверждении которой немалую роль сыграл принцип о плотных и плотнейших шаровых упаковках. Ограничение этого принципа становится понятным, если обратиться к представлениям Н.В. Белова /16/: "Очевидно, необходим пересмотр коренного положения кристаллохимии – представления о плотнейшей упаковке. И обычно мы это делаем, говоря, что речь идет не о плотнейшей упаковке более крупных атомов в буквальном значении этого псиятия, а об "энергетически выгодном" расположении центров по закону "плотнейшей упаковки".

Вообще, успехи новейшей кристалиохимии непосредственно обусловлены представлениями о динамичности строения кристалиов и главенствующей роли законов симметрии /27/.

Эффект колпективного взаимодействия частиц, обусловливающий формирование кристалинческой структуры, как бы снимает жесткость кимической связи между атомами, характерную для молекул. Это экспериментально сопровождается эффектом температурного сближения атомов /28 - 30/. Доказано, что переходы в высокотемпературные модификации или агрегатные состояния, несмотря на увеличение объема, сопровождаются сокращением межатомных расстояний с (табл. 2).

Увеличение объема кристалинческой структуры, согласно статистической теории кристалиа /5/, объясняется тем, что при непрерывном изменении температуры периодическая структура последовательно сменяется "почти" периодической. Это связано с тем, что деже бесконечно протяженный кристали не представляет собой чисто периодического явления, а органически содержит в себе не регулярность структуры. В соответствии с тем, что мы видели выше (гл.2), теория дает кривую фазового перехода газ – кристали (рис. 6), указывающую на возможность кристалинзации не при одном значении температуры и плотности, а во всех точках кривой, Кривая получена при сравнении температуры плавления (6) с критической температурой перехода газ – кристари (когда появляется периодическое решение независимо от температуры).

Выше этой кривой периодических решений нет. Для значений температур и плотностей, лежаших ниже кривой, кристалимческое состояние реализуется.

Кривая показывает, что при кристалинзации формируется снача-

слита 2. Межатомные расстояния для веществ в разных агрегатных состояниях

Вещество	Kpi	Кристалл	Расплав	ZAB	Газ	g	Вещество	Кристали	телп	Расплав	g g	Гва	
	q,	A K	d, A	×	d, A	K		d, A	Ж	d, A	Я	d, A	Ж
Lici	2,66	9	2,46	3,7	2,04	H	Ar	3,84	12	3,76	8,5	1	ı
KCI	3,26	9	3,10	3,6	2,67	-	K	4,03	12	4,02	8,5	ı	ı
LiBr	2,85	9	2,68	5,2	2,17	н	Xe	4,42	12	4,37	ದ್ಮಿ	1	1
CsI	3,94	ω	3,85	4,5	2,32	н	Se	2,32	8	2,28	. 1	2,15	₽
Mer KK	3,10	6(8)	2,95	4,5	2,55	-	¹	2,02	1	t	L	1,98	-
Cu	2,556	3 12	ı	1	2,22	н	н	2,68	1	1	1	2,66	H
Ag	2,884	112	1	ì	2,53	н	BaO	2,76	1	ı	1	1,94	1
Ne	3,20	12	3,17	8,8	P	ı	CdI	2,65	•	I	t	2,56	ı

* Координационное число.

ла "почти" периодическая структура с сохранением пространственно однородного распределения, характеризующегося равенством во всех точках пространства потенциалов взаимодействия частиц и плотностей их распределения:

$$U(\vec{r}) = U(0); \rho(\vec{r}) = \rho(0).$$

Модель построена применительно к аргону. Очевидно, к таким же результатам можно прийти, рассматривая крио-

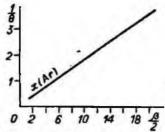


Рис. 6. Кривая фазового перехода газ - кристали.

таллизацию всех инертных элементов. Как видно из табл. 2, переход из расплава в кристалл для всех инертных элементов происходит почти без изменения межатомных расстояний. Причем эти элементы кристаллизуются с максимальным координационным числом по закону плотнейшей упаковки, образуя кристаллы кубической сингонии. Близки по характеру кристаллизации к инертным элементам металлы и ионные соединения. Они также кристаллизуются преимушественно в кубической сингонии. Вообще, замечено (по данным статистического анализа законов симметрии в минералогии /31/. что большая часть бинарных соединений и 50% элементов кристаллизуются в кубической сингонии, а большинство силикатов и других сложных соединений - в низших сингониях. В той же самой статиотике симметрии введено понятие о равноправном значении компонентов кристеллов, обусловливающем максимум симметрии. Сейчас пироко принято определять симметрию кристелиической структуры как равное размещение равных атомов /32/. Поэтому можно считать, по-видимому, что максимальной спиметрии соответствует наибольшее сохранение пространственно однородного распределения атомов в кристаллической структуре.

Таким образом, мы приходим к важному выводу, что атомы в кристалле подвержены статистическому распределению, и оно зависит от типов химической связи. Очевидно, детальное рассмотрение природы жимической связи было бы здесь весьма своевременным, но, следуя основной цели показать принципиальные стороны наследования, исходим из химической классификации межатомных связей, согласно которой основными типами связей являются нонная, ковалентная, метанцическая и вандерваальсова. Конечно, при этом помним, что это упрощенный подход и что чаще всего химические связи имеют промежуточный характер. Простые модели ионной и ковалентной связей хорошо описывают, по крайней мере качественно, многие особенности связей в твердых телах, чего нельзя сказать, например, о металимческой связи. Согласно общепринятым представпениям кристаллохимии, исиная и ковалентная связи отличаются друг от друга по энергиям парных взаимодействий атомов, обусловпивают поэтому различные координационные числа и разные расстояния между атомами в кристаллических соединениях. Эти отличия сказываются на карактере упаковок атомов в кристалимческих структурах: исиный тип связи приводит, как правило, к плотной и плотнейшей упаковкам и определенному ориентированию атомов в структуре, а ковалентный тип связи определяет рыхлую упаковку и ненаправленное ориентирование атомов в структуре. От типа химической связи зависит подвижность атомов в структуре, которая в конечном счете характеризует динамизм самой структуры.

При образовании кристалиических структур сохранение пространственно однородного распределения обеспечивается, очевидно, подвижными частицами-ионами, которые определяют внутреннее сложение кристалиа, и самое главное, его морфологию, т.е. ионы отвечают за взаимодействие внешней среды с внутренней структурой. При сохранении внутренней структуры динамическое поведение морфологии в различных средах обусловливается обменом подвижными частицами (катионом или анионом), и поэтому сам динамизм находится в рамках закона проективности. Весьма интересны и показательны в этом отношении факты, приведенные в /16/. Известны преимущества плоскостей плотнейшей упаковки в качестве граней кристалла. Причем эти грани являются электрически нескомпенсированными с наружной стороны. Н.В. Беловым /16/ показано, что можно получить неи более простое объяснение устойчивого существования таких ненасыщенных граней, если допустить замену в них наружного слоя двухвалентных конов кислорода слоем равновеликих одновалентных конов фтора или гидроксила. Его объяснение иллюстрируется достаточно большим количеством примеров. Например, в NaCl - полобных структурах (типа галита-периклаза-галенита) обычные формы соответствуюших минералов различны: галит, сильвин и другие минералы образуют почти исключительно кубы, тогда как окислы (кроме периклаза бунзенита NiO. манганозита МпО) дарактеризуются MgO, чаше октазпрами.

Возникновение октаздров — плоскостей с плотнейшей упаковкой анионов — в случае периклаза, бунзенита связано с возможностью замены в пограничном слое двужвалентных анионов О на равного размера одновалентные F (OH). У галогенидов, плотнейшая упаковка которых составлена одновалентными анионами, такой защитный поверхностный слой невозможен, поэтому наружными гранями оказываются грани куба, равномерно заселенные анионами и катионами. Однако в подходящих условиях (например, в растворах тиомочевины) кристаллы галогенидов вырастают в форме октаздров.

В кристаллах сложных соединений, в которых наряду с ионным типом связи присутствуют ковалентные связи, дающие анионные группировки, статистический закон распределения частиц менее выражен: сложные анионные группировки придают структуре определенную жесткость. Однако точно так же, как и в ионных соединениях, формирование структуры и морфология кристалла обусловливаются подвижными ионами-катионами. Особенно важная роль катионов отмечается в структуре силикатов, основу которой составляет мотив из катионов, а к нему лишь приспособляется узор из кремнекисло-

родных тетраздров. С этой точки зрения рассматривается практически вся кристаллохимия силикатов (І и ІІ главы кристаллохимии силикатов). Следует отметить, что в жимии силикатов часто прибегают к понятиям об конах-модификаторах (катионы шелочных и шелочноземельных элементов) и новах-структурообразователях (кремний, алюминий, бор, бериллий, фосфор, азот и др.). Согласно такому делению. можно было бы предположить, что пространственно однородному распределению соответствует расположение катионов-модификаторов. Однако в целом за формирование структуры так или иначе отвечают все компоненты, и в этом отношении весьма интересна возможность их избирательной активации воздействием внешней среды, как это отмечалось для поваренной соли. В структурах сложных соединений широко проявляются процессы упорядочения и разупорядочения, связанные с перераспределением атомов по узлам кристаллической решетки. Например, в калиевых полевых шпатах "порядок-беспорядок" рассматривается исходя из распределения атомов алюминия по определенным кристаллографическим позициям /33/. Экспериментальные данные указывают на преимущественную роль в этих процессах катионов, располагающихся в пустотах кремнекислородного каркаса. Конечно, структурные методы прямо не показывают, что велущая роль в формировании структуры принадлежит крупным катионам: это вытекает из постаточно обширного анализа как структурных, так и химических особенностей взаимодействия атомов элементов.

В распределении атомов алюминия по структурным позициям особое значение имеет "игра" амфотерных свойств, благодаря которой алюминий выступает в роли катионов или анионных группировск. В зависимости от этого алюминий может или не может конкурировать с катионами-шелочных и шелочноземельных металлов. В алюмокио-породных группировках алюминий образует тетраэдры с длиной A1-O связи 1,75 A. Однако это расстояние характерно для чисто ковалентных связей, когда алюминий проявляет, как и кремней, Sp — гибридизацию. В калиевых полевых шлатах расстояние A1-O колеблется (в зависимости от занимаемой алюминием позиции) от 1,611 до 1,741 A.

Кислотные и основные свойства алюминия довольно чутко реагируют на кислотность или основность среды (в петрологическом понимании — на большее или меньшее содержание кремнезема) /34/.
Это явление в твердых веществах сказывается или на изменении
координационного числа атома алюминия, или на расположении кремне— и алюмокислородных тетраэдров по отношению к катионам. В
калиевых полевых шпатах (особенно в санидине) алюминий как бы
нейтрализует кислотные свойства кремнезема и находится в окружении кремнекислородных тетраэдров. Его распределение в структуре
санидина соответствует позициям:

$$\frac{8 T_1}{\frac{1}{4} A \ell_{\frac{3}{4}}^2 S_1} \quad \frac{8 T_2}{\frac{1}{4} A \ell_{\frac{3}{4}}^2 S_1}$$

Алюминчй, по сравнению с калием, проявляет более жесткую связь с кремнекислородными тетраэдрами. Калий благодаря своей большей подвижности склонен распределяться в структуре полевых шпатов статистически. При формировании структуры стремление калия к плотной упаковке приводит не к триклинной, а к более совершенной моноклинной сингонии. Приспособление кремнеалюмокислородных тетраэдров к калию обусловливает неупорядоченность распределения алюминия и кремния. Структура рубидиевого полевого шпата подобна структуре санидина.

Хотя и отмечают, что структура бариевого полевого шпата подобна структуре санидина, апоминий ведет себя совершенно по-иному. Это видно из средних расстояний T = 0 в тетраэдрах $(T_{1\ 0}\ 1,639,\ T_{1\ m}\ 1,717,\ T_{2\ 0}\ 1,712,\ T_{2\ m}\ 1,635)$ и M = 0(2,85; 2,667; 2,927; 2,939; 3,112; 3,135; 2,909; 2,902) /33/. Цельзиан обладает моноклинной симметрией, имеет объемно центрированную элементарную ячейку. Алюминий проявляет в цельзиане более кислые свойства, чем в санидине, и формирует самостоятельно алюмокислородный тетраэдр, т.е. как бы обособляется от кремнекислородных тетраэдров. По данным Мегоу /33/, каждый алюминиевый тетраэдр окружен четырымя кремниевыми (позиции Т а каждый кремниевый – четырымя алюминиевыми (позиции ${f T_1}_{f Z}$ и Т, о). Причем алюмокиспородные тетраздры располагаются в структуре ближе к катионам, чем кремнекислородные тетраэдры (об этом можно судить по расстояниям М - О). Таким образом, упорядоченное распределение алюминия в структуре непосредственно связано с обособлением алюмокислородных тетраэдров, что наблюдается в основном в средах, содержащих сильные катионы.

Вообще говоря, проявление атомами апоминия амфотерных свойств имеет большое значение в преобразовании апомосиликатных структур: в кислых средах, когда усиливается катионная роль алюминия, калиевый полевой шлат превращается в мусковит; в щелочных же средах, когда усиливается роль анконных алюмокислородных группировок, происходит упорядочение в распределении апоминия и образование структуры типа фельдишатоидных или цеолитовых.

Статистическое распределение атомов в кристаллах обнаруживается не только в структурных исследованиях, но и при изучении кинетических явлений в твердых телах /35/. Интересны в этом отношении процессы разупорядочения и движения частиц, прослеженные по избыточной теплоемкости и проводимости полностью разупорядоченных кристаллов. Известно, что, например, в твердом с —AgI ионы Ag⁺ имеют подвижность в несколько раз большую, чем в водных растворах при комнатной температуре. Этот необычный факт заставил Тюбандта более 50 лет назад предположить, что в твердом кристалле только ионы I — образуют регулярную кубическую решетку, а ионы Ag⁺ "полностью расплавлены". Рентгеновские исследования показали объемно центрированную решетку для исков I в то время как исны Ag можно рассматривать как распределенные почти случайно между 42 почти эквивалентными положениями.

Установлено, что формальная энергия активации для движения

АД в d-Agl составляет всего лишь величину порядка RT, а средние флуктуации энергии имеют ту же величину. Энергия разупорядочивания, спедовательно, мала по сравнению с RT. С другой стороны, концентрация полвижных нонов Ад имеет порядок несколько модей в литре. Движение должно быть поэтому кооперативным эффектом. Движение катнонов в d - AgI изучалось на частотах от $10^9\,$ по $10^{13}\,$ Гп. Спектры показали, что катионы, кроме диффузион– ных прыжков, совершают также сильно демифированные локальные движения. Замечательно то, что физическая модель, с одной стороны. поступирующая "размазанные" движения частиц в ограниченном пространстве и, с другой, диффузионные скачки, согласуется с экспериментальными результатами, полученными разными и независимыми методами: диффузия меченых атомов, микроволновая и дальняя инфракрасная спектроскопия, квазиупругое рассеяние нейтронов. Таким образом, теория А.А. Власова о пространственно-временной делокализации частиц и выводы, вытекающие из нее, находят прекрасное экспериментальное подтверждение.

Подводя итоги изложенному в данной главе, можно сделать следующие выводы.

- 1. Наследственность в генетической минералогии не является обычным понятием, как в биологии. Ее основы могут быть поняты из общих законов природы. Поэтому проблема наследственности рассматривается, исходя из законов сохранения представленных в статистической форме.
- 2. Статистические уравнения сохранения (благодаря новым функциям распределения) приводят к понятию о генетической связи между твердым, жидким и газообразным состояниями, которая обусловнивается сохранением пространственно однородного распределения частиц в этих состояниях.
- 3. Математически генетическая связь между кристалическим, жидким и газообразным состояниями приводит к наследственности за счет равенства ядер К (S)в интегральных уравнениях, описывающих пространствению однородное и периодическое решения. В связи с этим стационарность и изотропность распределения выражают

"закон дозволения", а ядро $K^*(S)$, являясь потенциальной функцией, — "закон запрета".

- 4. В отличие от минералогической кристаллографии проблема наследственности исходит из единства, неотделимости внешкей среды и образующего кристалла.
- Сохранение пространственно однородного распределения в кристаллической структуре определяет заксномерное ее изменение,

и оно обеспечивается в минералах и кристаллических соединениях подвижными частицами-нонами, которые обусловливают внутреннее сложение кристалла и его морфологию.

6. Правильное понимание динамизма структуры, вообще, связано с пониманием законов "дозволения" и "запрета", которые являются отражением общих законов симметрии. Поэтому наспедственность, в основе которой лежит неуничтожимость движения, представляет собой также общий закон природы.

Глава 4

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

4.1. Термодинамика Д.С. Коржинского. Разделение термодинамических параметров

В предыдущей главе показано, что наследственность в минерапогии не связана с какой-то определенной кромосомной структурой, а выражает заксномерность образования кристаллической структуры, подчиняющуюся ядру функционала потенциальной энергии взаимодействия между частицами. Неотъемлемой частью наследственности является пространственно однородное распределение атомов в кристаллической структуре, которым определяется динамическое поведение самой структуры по отношению к внешней среде. Следовательно, в понятии наследственности органически сочетаются закономерности образования и сохранения структуры, а также ее изменения в тех или иных условиях. Подчиняясь фундаментальным законам сохранения. наследственность представляет собой общее свойство, жарактерное как пля живой; так и для неживой природы. В сущности она руководит всеми природными процессами, и процессами минералообразования в частности. Значение наследственности в этих пропессах прямо не вытекает из конкретных химических реакций, потому что она специфична, и изучение ее пока трудно поставить на количественную основу. Но важны сейчас даже те предпосылки, которые могли бы лечь в основу самых общих представлений.

В данной главе не будем поэтому рассматривать механизм конкретных реакций, а покажем особенности природных процессов минералообразования, основываясь на фундаментальных законах природы.
В динамическом отношении законы сохранения проявляются в тесной
взаимосвязи и взаимообусловленности законов запрета и законов
дозволения. Такое деление законов сохранения, конечно, условно:
законы запрета, как таковые, отдельно не существуют, а многие законы природы носят ограничительный характер. В то же время
в делении законов сохранения иет ничего необычного, оно исходит

из общих законов симметрии, включающих в себя две противоположности: сохранение (принцип консервативный) и изменчивость (принцип прогрессивный). В соответствие с законами сохранения можно выделить два типа физических параметров: масса, объем, заряд — параметры экстенсивности; давление, потенциал, температура — параметры интенсивности. Совокупность тех и других характеризует термодинамическое состояние системы в целом. Разница между этими параметрами становится очевидной, когда вступают во взаимодейстене две системы. Тогда параметры экстенсивности складываются, а интенсивности усредияются.

Когда речь идет о природных процессах, то особое значение придается взаимосвязи системы и внешней среды, причем при трапиционном рассмотрении из всей природы выделяется система изучаемых тел и определяются термодинамические изменения в этой системе. Внешняя среда (вся остальная природа) не рассматривается. Лаже в таком случае не снимаются затрушнения в использовании термодинамического метода Гиббса, ибо традиционной сферой приложения его считаются химико-технологические и набораторные системы, характеризующиеся некоторой изолированностью, автономностью и возможностью регулирования на постоянном уровне интенсивных параметров. Однако природа минеральных систем настолько специфична и настолько далека от химико-технологических и лабораторных установок, что вполне обоснованно возникают сомнения в самой намических условий существования природных минеральных систем гиббсовскими потенциалами. В самом деле, минеральные системы характеризуются рядом особенностей, главными из которых являются следующие. Природные системы имеют часто большую пространственную протяженность, характеризуются неоднородностью химического и минерального состава и поэтому не могут рассматриваться как равновесные образования. Важнейшая особенность природных CECTOM - HX OTEDSTOCTS.

В рамках термодинамики Гиббса необходимо было решить вопрос, каким образом учитывать общий баланс по химическому составу природной системы, если она в целом неравновесна, или, вообще, корректно ли здесь применение равновесной термодинамики. Если же взять в качестве фактора состояния природных минеральных систем мольные количества всех компонентов (по Гиббсу), то этот вопрос оказывается практически неразрешимым. Принципиальное решение было найдено Д.С. Коржинским. Новизна его заключалась в выборе в качестве фактора состояния вместо масс компонентов их химических потенциалов. Вредение Д.С. Коржинским понятия об открытых системах, в которых для одной части компонентов-инертных - фактором состояния являются их массы, а для других - вполне подвижных - их химические потенциалы, позволило придать покально-равновесному приближению в целом неравновесной системы строгое термодинамическое обоснование. Описание неравновесной системы методами равновесной термодинамики достигается тем, что свободная энергия покального объема рассматривается как свободная энергия равновесного состояния путем задания внешких силовых полей, представленных химическими потенциалами вполне подвижных компонентов.

Хотя теория Д.С. Коржинского была воспринята как отридание теории Дж. Гиббса, она находится в полном с нею согласии и отвечает основным фундаментальным законам природы. Парадоксальность, неожиданность этой теории заключается именно в том проявлении законов сохранения, о котором мы говорили выше, когда выделяются два типа физических параметров (параметры интенсивности и экстенсивности). Удивительная аналогия с природным минералообразованием (в интерпретации Д.С. Коржинского) наблюдается в биологии, где разделение параметров выражается как различие между мужским и женским полом (в последние годы определенную известность получает такое научное направление, как эволюционная логика разделения полов).

Разделением полов природа нашла путь для эволюции живой системы. Она разделила живую систему как бы на две части: одна придвинута к среде, другая находится в отдалении, первое — по краям, второе — посредине. Центр решает задачу сохранения, периферия — задачу изменчивости. Такое устройство позволяет живой системе не слишком обособляться, теряя контакт со средой, а как бы прошупывать ее, подстраиваться к ее изменениям. Например, в единичном организме охранительная часть его связана с половыми клетками, контактирующая со средой — с клетками соматическими. В клетке: ядро и цитоплазма, в ядре: аутосомы и половые хромосомы. Это соответствует тому, что имеем структуру, готовую к переменам, и структуру, ответственную за постоянство. При этом для первой характерна "интенсивность", для второй — "экстенсивность".

На языке кибернетики внешнюю подсистему можно сравнить с оперативной памятью, а внутреннюю с постоянной. В ядро – постоянную память – информация попадает из оперативной не вся, а наибопее ценная и надежная. Внутренняя подсистема консервативна или –
что то же самое – обладает чертами совершенства. Напротив, внешний контур наделен свойствами прогрессивности. Эти два качества находятся в отношении дополнительности, не противоречат друг другу.

В связи с продолжением рода (число самок определяет число потомства — экстенсивный показатель, от численности самцов зависит скорость изменения наследственных характеристик, качественные сдвиги, — фактор интенсивности) преимущество двуполого существования живой системы вполне объяснимо. Новая теория пола объясняет также вторичные половые признаки на основе тех же двух подсистем, которые указывались выше. Оперативность первой и инертность второй получили в процессе эволюции свое особое выражение, и вторичные половые признаки могут служить указателями тенденции развития живой системы.

Новая теория полов, возникшая в биологии практически на ана-

логии, далекой от задач эволюции, имеет на самом деле, как можно видеть из предыдущих глав, непосредственное отношение к общей теории наследственности. Однако из-за того, что в теории наследственности подобные аналогии не использовались, новая теория попов была воспринята специалистами-биологами по меньшей мере как курьезное недоразумение. О неживых системах, конечно, не могло быть и речи. Поэтому неудивительно, что понимание природных процессов с точки зрения разделения параметров системы, находящееся будто бы в рамках термодинамики Гиббса, но в то же время выходящее за них, вызвало ожесточенные споры и недоверие. По-видимому, такое понимание значительно опережало свое время. Работы П.С. Коржинского /36/в этом отношении не являются также исключением. Разделение функции системы, взаимодействующей с внешней средой, в соответствии с законами запрета и законами дозволения на две части, отвечающие, с одной стороны, за сохранение системы, и ее изменение, с другой, придает системе нехарактерный для классической термодинамики динамизм, который в рамках равновесной термодинамики требует нового параметра равновесия - параметра экстенсивности. Споры велись как раз относительно введения в термодинамику понятия о вполне подвижных и инертных компонентах. а также о применении в правилах фаз экстенсивного параметра равновесия. С точки эрения классической термодинамики, которая не оперирует разделением параметров и определяет степени своболы системы в отношении только интенсивных параметров при полном пренебрежении экстенсивными, такой подход к равновесию системы кажется, действительно, необычным. Но, как можно было видеть. разделение функции полов в эволюционном развитии живого требует своеобразной "платы", которая выражается в быстрой "оборачиваемости" мужских особей. Следуя за законом сохранения, мужской пол, отвечающий за наследственность, характеризуется экстенсивным параметром, т.е. переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается изменением зависимых, интенсивных параметров системы - наследственности. Популяции удобно и выгодно жертвовать частью своего состава ради перестройки наследственности поколений. Женская особь меньше раздает свою наследственность потомству, зато определяет численность сообщества. Женский пол карактеризуется интенсивностью, т.е. переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается изменением численности популяции: отмечается, что при колонизации одна забеременевшая самка может дать начало всему населению.

Надо заметить, что если в биологии параметры равновесия (интенсивные и экстенсивные) как будто более показательны, то в природных процессах минералообразования параметры равновесия — химические потенциалы инертных компонентов и массы вполне подвижных — являются не столь наглядными.

Д.С. Коржинский, введя экстенсивный параметр равновесия, исходит из строгих уравнений термодинамики /36/.

Полный дифференциал внутренней энергии однофазовой системы равен:

$$dU = TdS - pdV + \mu_{x}dN_{x} + ... + \mu_{x}dN_{x},$$
 (1.4.1)

где
$$T = \frac{\partial u}{\partial S}$$
; $p = -\frac{\partial u}{\partial V}$; $\mu_d = \frac{\partial u}{\partial N_d}$, ..., $\mu_K = \frac{\partial u}{\partial N_K}$. (1.4.2)

Уравнение (1.4.1) легко интегрируется, если интенсивные параметры Т. р. и, остаются постоянными.

Интегрированием получаем:

$$U = TS - pV + \mu_{\alpha} N_{\alpha} + ... + \mu_{\kappa} N_{\kappa}.$$
 (1.4.3)

В уравнение (1.4.3) входят 2 К+5 параметров (К — число независимых компонентов). Эти параметры связаны между собой уравнениями (1.4.1) — (1.4.3), т.е. всего К+3 уравнениями. Следовательно, число независимых параметров в однофазной системе равно общему числу параметров (2 К + 5) минус число уравнений (К + 3): (2 К + 5)—(К + 3) = К + 2. Если учесть еще уравнение Гиббса — Дюгема

 $SdT - Vdp + N_x dy_x + ... + N_x dy_x = 0,$ (1.4.4)

то число независимых параметров уменьшится на единицу, т.е. в число независимых параметров (К + 2) входят один экстенсивный параметр (например, общая масса фазы).

В системе из r фаз, между собой не взаимодействующих, имеется r (K + 2) независимых параметров. В равновесной системе параметры фаз должны быть связаны между собой (K + 2) (r - 1) уравнениями. Число независимых параметров в равновесной системе r (K + 2) - (r - 1) (K + 2) = K + 2.

Следовательно, общее число независимых параметров, интенсивных (fir) и экстенсивных (fex) в равновесной системе, равно числу компонентов плюс 2 независимо от числа фаз:

$$f_{in} + f_{ex} = K + 2,$$
 (1.4.5)

Правило фаз Гиббса закономерно выводится из (1.4.5): для определенности системы необходимо, чтобы была установлена масса каждой из фаз. т.е. в число независимых параметров должно войти по крайней мере Γ экстенсивных параметров (f \geqslant r). Поэтому число интенсивных параметров

$$f_{in} = K + 2 - f_{ex} \le K + 2 - r$$

и максимальное число f_{in} , называемое числом степеней свобо-

$$n = K + 2 - r. (1.4.6)$$

Особенностью природных систем является подчинение их определенным условиям существования, вследствие чего выделение зависимых и независимых их параметров не произвольно, а зависит от характера процессов, допускаемых условиями существования системы. Реально независимые параметры, по Д.С. Коржинскому /36/, называются факторами равновесия системы или факторами состояния.

Факторы равновесия или состояния, в формулировке Д.С. Коржинского /37/, — такие термодинамические параметры реальной системы, которые могут изменяться независимо друг от друга и от процессов внутри системы и которыми обусловлены все остальные термодинамические параметры системы в равновесных ее состояниях. Некоторые параметры состояния определяются внешними условиями — интенсивными параметрами системы (Т,р,µ и пр.), другие — экотенсивные факторы состояния (объем системы, теплосодержание, массы компонентов) — определяются начальным состоянием системы или сохраняют зависимость от него. Поэтому в термодинамике выделяются системы с постоянными факторами равновесия или условия равновесия с изменяющимися факторами состояния полностью сводется к условиям равновесия в системах с постоянными факторами равновесия.

Уравнение (1.4.3)

$$U = TS - pV + \mu_{\alpha} N_{\alpha} + ... + \mu_{\kappa} N_{\kappa}$$

связывает главные термодинамические параметры, и факторы равновесия включают по одному параметру из каждой сопряженной пары параметров этого выражения энергии. Соответственно этому выделяются следующие закрытые системы:

Система
Изохорно-изоэнтропическая
Изобарно-изоэнтропическая
Изотермо-изохорическая
Изотермо-изобарическая

В открытых системах (соответственно уравнению (1.4.3)) независимым параметром компонента может быть либо его масса

 (N_k) , либо его химический потенциал (μ_k, \dots, μ_k) .

Для компонентов, в отношении которых обмен с внешней средой затруднен, установление равновесного состояния в каждый момент времени происходит при постоянстве массы компонента в системе, так что независимым параметром компонента является его масса. Его химический потенциал — зависимый параметр. Такие компоненты с ограниченной подвижностью называются инертными. Для компонентов с предельной, совершенной подвижностью равновесное состояние зависит от химических потенциалов во внешней среде, тогда как их массы в системе будут зависимыми параметрами. Такие компоненты называются вполне подвижными. Таким образом, переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается изменением зависимых параметров системы — химических потенциалов инертных компонентов и масс вполне подвижных /38/.

Заметим, что переход от анализа независимых параметров компонента (из уравнения (1.4.3)) к разделению компонентов на инертные и вполне подвижные не столь очевиден и выделение систем с вполне подвижными компонентами не случайно вызвало горячие дискуссии.

Безусловно, это обобщение, являющееся ключевой позицией в новом подходе, нельзя считать рядовым. Более глубокий естественнонаучный смысл его раскрывается лишь сейчас, котя в свое время
он был показан при выводе потенциалов на основе преобразования
Лежандра /36/. Преобразования Лежандра для замены экстенсивных
факторов равновесия N_f..., N_k сопряженными с ними
интенсивными факторами M_f,..., M_k дают характеристические
функции для систем с вполне подвижными компонентами:

$$U_{m} = f(S, V, N_{a}, ..., N_{e}, \mu_{i}, ..., \mu_{k}) = U - \sum_{i}^{F} \mu_{i} N_{i} = TS - pV + \sum_{a}^{e} \mu_{i} N_{i}, \qquad (1.4.7)$$

$$dU_{m} = TdS - pdV + \sum_{a}^{e} \mu_{i} dN_{i} - \sum_{i}^{e} N_{i} d\mu_{i}, \qquad (1.4.8)$$

$$F_{m} = f(T, V, N_{a}, ..., N_{e}, \mu_{i}, ..., \mu_{k}) = U_{m} - TS = -pV + \sum_{a}^{e} \mu_{i} N_{i}, \qquad (1.4.9)$$

$$dF_{m} = -SdT - pdV + \sum_{a}^{e} \mu_{i} dN_{i} - \sum_{i}^{e} N_{i} d\mu_{i}, \qquad (1.4.10)$$

$$H_{m} = f(S, p, N_{a}, ..., N_{e}, \mu_{i}, ..., \mu_{k}) = U_{m} + pV = TS + \sum_{a}^{e} \mu_{i} N_{i}, \qquad (1.4.11)$$

$$dH_{m} = TdS + Vdp + \sum_{a}^{e} \mu_{i} dN_{i} - \sum_{i}^{e} N_{i} d\mu_{i}, \qquad (1.4.12)$$

$$G_{m} = f(T, p, N_{a}, ..., N_{e}, \mu_{i}, ..., \mu_{k}) = U_{m} - TS + pV = \sum_{a}^{e} \mu_{i} N_{i}, \qquad (1.4.13)$$

$$dG_{m} = -SdT + Vdp + \sum_{a}^{e} \mu_{i} dN_{i} - \sum_{i}^{e} N_{i} d\mu_{i}, \qquad (1.4.14)$$

Исходя из общих законов сохранения и подчиняющихся им биологических моделей наследственности, важно понимание того, что изучение природных процессов предпочтительно не в связи с кинетикой, а с условиями существования той или иной системы. Здесь само понятие "существования системы" имеет смысл развития, поэтому оно естественным образом включает в себя параметры постоянства и изменчивости, которые, как указывалось выше, выражаются через экстенсивные (S, V, No, , , , , , , , , , , , ,) и интенсивные (T, Р. Дарановеска инертными компонентами, и факторами равновесия являются экстенсивные параметры, т.е. переход из неравновесного состояния в равновесное сопровождается изменением химических потенциалов инертных компонентов как зависимых параметров. Изменчивость системы обусловливается вполне подвижными компонентами и характеризуется интенсивными параметрами, т.е. переход из неравновесного состояния в равновесное осуществляется изменением масс вполне подвижных компонентов.

Своеобразной платой за разделение системы на инертные и вполне подвижные компоненты является, следовательно, изменение химических потенциалов инертных компонентов при сохранении их массы как фактора равновесия. Химические потенциалы вполне подвижных компонентов определяются условиями внешней среды и не зависят от процессов внутри системы. Система, таким образом, реатирует с внешней средой через вполне подвижные компоненты, и минеральный состав системы зависит от масс инертных компонентов, а также от температуры, давления и химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Поэтому химические потенциалы вполне подвижных компонентов, наряду с другими интенсивными факторами равновесия, относятся к внешним условиям. В тех случаях, когда вполне подвижные компоненты взаимодействуют с инертными, последние изменяют свои химические потенциалы; для каждого значения

расмотрим системы строго определенные значения распорации системы строго определенные значения распорации системы с извие заданной кислотностью и извие заданным окислительно-восстановительным потенциалом /36/; следуя ходу рассуждений Д.С. Коржинского, проследим за изменением химических потенциалов инертных компонентов.

1. Объем систем выполнен гомогенным раствором, отделенным от внешней среды мембраной, непроницаемой для инертных компонентов раствора а,..., е и проницаемой для вполне подвижных компонентов f,..., к. факторам равновесия будут Т, V, Na,... Потенциал системы имеет вид:

$$F = -pV + \sum_{i=1}^{8} \mu_{i} N_{i},$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^{8} \mu_{i} dN_{i} - \sum_{i=1}^{8} N_{i} d\mu_{i}...$$

Если на химические потенциалы инертных компонентов оказывает влияние лишь общая кислотность (активность ионов водорода [H⁺]), то в число вполне подвижных компонентов входят только подвижные кислоты и вода:

$$^{\bullet}F = -pV + \sum_{i=1}^{e} \mu_{i}N_{i},$$
 (1.4.15)

 $dF = -SdT - pdV + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN_{\alpha} - N_{H_{2}0} d\mu_{H_{2}0} - N_{H^{+}} d\mu_{H^{+}}$. (1.4.16) Вместо $\mu_{H^{+}}$ или $\mu_{H^{+}}$ принято использовать $\mu_{H^{+}} = -\log[H^{+}]$. Отсюда

$$\mu_{H^+} = \mu_{H^+}^* + RT \ln[H^+] = \mu_{H^+}^* - 2.3RT_pH;$$

 $d\ln[H^+] = -2.3dpH;$ $d\mu_{H^+} = -2.3RTdpH.$

Вместо (1.4.16) получим

Пусть, например, инертный окисел МО подвергается в растворе иснизации как основание:

$$MO + 2\beta H^+ = (1-\beta)MO + \beta M^{++} + \beta H_2O$$
, где β — степень диссоциации MO в растворе. Из уравнения (1.4.16) в применении к этой реакции имеем

$$\frac{\left(\frac{\partial \mu_{MO}}{\partial J^{\mu}_{H}^{\dagger}/N_{MO}}\right)}{\left(\frac{\partial N_{H}^{\dagger}}{\partial N_{MO}}\right)_{\mu H}^{\dagger}} = -2\beta. \tag{1.4.18}$$

Для окисла трехвалентного металиа, диссоциирующего по схеме

$$Al_2O_3 + 6\beta H^{\dagger} = (1-\beta)Al_2O_3 + 2\beta Al^{3+} + 3\beta H_2O_3$$

$$\frac{\partial \mu_{AL_2O_3}}{\partial \mu_{H^+}} = -\frac{\partial N_{H^+}}{\partial N_{AL_2O_3}} = -6\beta. \tag{1.4.19}$$

Химические потенциалы M_i и M_{H^+} можно заменить их активностими [i], $[H^+]$:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln[i].$$

При постоянных значениях T и V (T и P) μ_l° постоянно, поэтому.

$$d\mu_{i} = R T d \ln[i]; d\mu_{i} = R T d \ln[H^{+}].$$
 (1.4.20)

Активность [i] может быть выражена через произведение концентраций частицы с на соответствующий этой частице коэффициент активности У; или через суммарную концентрацию С в раст-

воре (в виде как ассоциированных, так и диссоциированных частиц), умноженную на отнесенный к этой суммарной концентрации валовый коэффициент активности этой частицы (; :

$$[i] = d_i = \gamma_i c_i = \gamma_i^S C_i^S.$$
 (1.4.21)

Из (1.4.20) имеем:

$$d\mu_i = R T d ln(\gamma_i^s C_i^s); d\mu_{MO} = R T d ln(\gamma_{MO}^s C_{MO}^s).$$

Из (1.4.18) при постоянном С получим

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{MO}}}{\partial \mu_{\text{H}^{+}}}\right) N_{\text{MO}} = \frac{\partial \ln \gamma_{\text{MO}}^{*}}{\partial \ln \left[H^{+}\right]} = \\
= \left(\frac{\partial N_{\text{H}^{+}}}{\partial N_{\text{MO}}}\right) = -2\beta = -\frac{\partial \ln \gamma_{\text{MO}}^{*}}{2,39 \text{ pH}} .$$
(1.4.22)

Основной окисел ионизируется в растворе и двет ноны различной валентности:

$$M0 + (\beta' + 2\beta'' + 3\beta''')H^{\dagger} = (1 - \beta' - \beta'' - \beta''')M0 + \beta'M(0H)^{\dagger} + \beta''M^{2} + \beta'''MH^{3} + (\beta'' + \beta''')H_{2}0.$$

При перекрестном дифференцировании (1.4.17) в применении к данной реакции получим

$$\frac{\partial \mu_{\text{MO}}}{\partial \mu_{\text{H}^{+}}} = \frac{\partial \ln \delta_{\text{MO}}}{\partial \ln \left[H^{+}\right]} =$$

$$= -\frac{\partial N_{\text{H}^{+}}}{\partial N_{\text{MO}}} = -(\beta' + 2\beta'' + 3\beta'''),$$
(1.4.23)

где β , β ", β " — степень диссоциации МО с образованием одно—, двух— и трехвалентных катионов. Диссоциация инертных кислотных компонентов ј с освобождением водородных катионов дает

$$SiO_2 + \beta H_2 O = (1 - \beta)SiO_2 + \beta SiO_2^2 + 2\beta H^{\dagger}$$

При перекрестном дифференцировании имеем

$$\frac{\partial N_{i}}{\partial \beta_{H^{*}}} = \frac{\partial \ln Y_{i}^{S}}{\partial \ln [H^{*}]} = -\frac{\partial N_{H^{*}}}{\partial N_{j}} = \\
= m\beta = -\frac{\partial \ln Y_{i}^{S}}{2,3pH}, \tag{1.4.24}$$

где m — число конов водорода, которые должны быть удалены из данного объема раствора, чтобы растворение одной молекулы кислотного компонента не вызвало повышения кислотности.

Принцип кислотно-основного взаимодействия, выражаемый уравнениями (1.4.23) и (1.4.24), заключается в следующем: повышение кислотности раствора (т.е. повышение активности водородных ионов) понижает валовые коэффициенты активности всех основных компонентов и повышает валовые коэффициенты активности всех киспотных компонентов и притом тем сильнее, чем сильнее данные основания или кислоты. Мерой степени ионизации является среднее количество ионов водорода, связываемых или освобождаемых при растворении одной частицы, данного основания или кислоты.

2. В состав водного раствора, кроме инертных компонентов, входят различные ионизированные вполне подвижные компоненты с кимическими потенциалами, определяемыми внешними условиями. Вполне подвижные компоненты оказывают влияние на кимические потенциалы инертных компонентов через реакции ионизации и окислительно-восстановительные реакции. Между ионами вполне подвижных компонентов возможны следующие окислительно-восстановительные реакции:

$$H_2 = 2H^{\dagger} + 2\bar{e}$$

 $2Cl^{-} = Cl_2 + 2\bar{e}$
 $2F^{-} = F_2 + 2\bar{e}$
 $S^{2} + 4H_2O = SO_4^{2} + 8H^{\dagger} + 8\bar{e}$
 $CO + 2H_2O = CO_5^{2} + 4H^{\dagger} + 2\bar{e}$.

Вспедствие подвижности указанных компонентов восстановительный потенциал е в растворе может определяться внешними условиями, поэтому е удобно рассматривать как вполне подвижный компонент раствора. Потенциал F системы объема V с инертными компонентами а, . . . е и его дифференциал имеют вид / 36 /:

$$F = -pV + \sum_{\alpha} \mu_i N_i;$$

$$dF = -SaT - pdV + \sum_{\alpha}^{e} \mu_i dN_i - \qquad (1.4.25)$$

$$- N_{H,0} d\mu_{H,0} - N_{H^+} dN_{H^+} - N_e - d\mu_e.$$

Перекрестное дифференцирование (1.4.25) дает

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}_{i}}{\partial \mathcal{M}_{e^{-}}}\right)_{N_{i}} = \frac{\partial \ln Y_{i}^{s}}{\partial \ln[e^{-}]} = -\left(\frac{\partial N_{e^{-}}}{\partial N_{i}}\right)_{\mathcal{M}_{e^{-}}} \tag{1.4.26}$$

В реакции, например,

$$Fe^{3+} + \delta e^{-} = (1-\delta)Fe^{3+} + \delta Fe^{2+}$$

независимый инертный компонент Fe^{3+} частично восстановлен до Fe^{2+} со степенью восстановления δ . Как видно из этого урав-

нения, для сохранения постоянной концентрации ния в раствор каждой частицы Fe³⁺ в него необходимо добавить е . Согласно (1.4.26)

$$\frac{\partial \ln \chi_{Fe^{3+}}^{s}}{\partial \ln \left[e^{-}\right]} = -\frac{\partial Ne^{-}}{\partial N_{F}e^{3+}} = -\delta. \tag{1.4.27}$$

Если в качестве инертного компонента взят ${\rm Fe}^{2+}$ и δ_{-1} - δ обозначает степень его окисления в растворе:

$$Fe^{2+} = (1-\delta_1)Fe^{3+} + \delta_1Fe^{3+} + \delta_1e^{-}$$

то получается

$$\frac{\partial \ln \gamma_{Fe^{2+}}^{s}}{\partial \ln [e^{-}]} = -\left(\frac{\partial Ne^{-}}{\partial N_{Fe^{2+}}}\right)_{Me^{-}} = \delta = 1 - \delta. \tag{1.4.28}$$

Из уравнений (1.4.27) и (1.4.28) видно, что повышение активности электрона [е] повышает валовой коэффициент активности закисного катиона и понижает его для окисного катиона.

Рассмотрим более сложный случай, когда компонент в растворе находится в неионизированном состоянии:

$$Fe_2O_3 + 6\beta H^{\dagger} = (1-\beta)Fe_2O_3 + 2\beta Fe^3 + 3\beta H_2O_4$$
 (1.4.29)

 Fe^{3+} восстанавливается в степени δ по формуле $Fe^{3+} + \delta e^- = (1-\delta)Fe^{3+} + \delta Fe^{2+}$.

$$Fe^{3+} + \delta e^{-} = (1 - \delta)Fe^{3+} + \delta Fe^{3+}$$
 (1.4.30)

Для объединения этих формул умножим первую на (1 $-\delta$) и вторую на В:

$$(1-\delta) \operatorname{Fe}_2 O_3 + 6\beta (1-\delta) \operatorname{H}^+ = (1-\beta)(1-\delta) \operatorname{Fe}_2 O_3 + 2\beta (1-\delta) \operatorname{Fe}_3^{3+} + 3\beta (1-\delta) \operatorname{H}_2 O_3$$
 (1.4.31)

$$\beta Fe^{3+} + \beta \delta e^{-} = (1 - \delta)\beta Fe^{5+} + \beta \delta Fe^{2+}$$
 (1.4.32)

Отсюда видно, что для равновесия реакции восстановления на 2β(1-δ)Fe+ nano 2βδFe+.

При ионизации Fe₂O₃ с одновременным полным восстановле-

$$\beta \delta \Gamma \dot{e}_{2} O_{3} + 6 \beta \delta H^{+} + 2 \beta \delta \bar{e} = 2 \beta \delta \Gamma \dot{e}^{2} + 3 \beta \delta H_{2} O.$$
 (1.4.33)

Сложим (1.4.33) с (1.4.31):

$$(1-\delta+\beta\delta)Fe_2O_3+6\beta H^4+2\beta\delta e^-=(1-\beta)(1-\delta)Fe_2O_3+$$

$$+2\beta(1-\delta)F^{3+}_{e} + 2\beta\delta F^{2+}_{e} + 3\beta H_{2}0.$$
 (1.4.34)

Применяя перекрестное дифференцирование коэффициентов (1.4.25), получим зависимость валового коэффициента активности окисла Fe₂O₃ от кислотности и восстановительного потенциала In [e]

раствора: $\frac{\partial \ln \chi_{\text{Fe}_2O_3}}{\partial \ln \left[H^{\frac{1}{2}}\right]} = \frac{\partial N_{H^{\frac{1}{2}}}}{\partial N_{\text{Fe}_2O_3}} = -\frac{6B}{1-\delta+\beta\delta} = \\
= -6\beta\delta = o^{\frac{1}{2}} - 6\delta = 1. \quad (1.4.35)$

При δ = 0 имеем иопизацию без восстановления, при δ = 1 полное восстановление при полной диссоциации:

$$\frac{\partial \ln \mathcal{S}_{\text{Fe},0,}^{\text{S}}}{\partial \ln \left[e^{-}\right]} = -\frac{\partial N e^{-}}{\partial N_{\text{Fe},0,}} = -\frac{2\beta\delta}{1-\delta+\beta\delta} = -2\delta_{\beta=1}.$$

Расшифруем теперь понятие "платы" за разделение компонентов на вполне подвижные и инертные — в термодинамике, на мужской и женский пол — в биологии. Мы говорили, что "платой" в обоих случаях является введение экстенсивного параметра состояния, что влечет за собой изменение для достижения равновесия интенсивного параметра (в первом случае — химических потенциалов инертных компонентов, наследственности — во втором).

Что же лежит в основе такого разделения? Ответ на этот вопрос содержит понятие обратимости термодинамических процессов, которое, как видно из дальнейшего, является основополагающим в термодинамике природных процессов. Следует обратить особое внимание на то, что Д.С. Коржинский при описании неравновесных процессов оперирует понятием свободной энергии равновесного состояния с заданием внешних силовых полей, представленных химическими потенциалами вполне подвижных компонентов /39/.

4.2. Особенности продессов в открытых системах. Обратимость неравновесных процессов

Для того чтобы пояснить сущность разделения компонентов и термодинамики природных процессов, обратимся к обобщению некоторых принципов термодинамики. В этом отношении весьма интересны теория векторно-броуновских процессов Н.И. Кобозева и ее связь с термодинамикой информации и мышления /40/. Здесь можно на-

чать с того, что в природе не идут самопроизвольные обратимые процессы.

Попытаемся рассмотреть открытую систему, состоящую на тел А и В и окруженную внешней средой. В системе происходит процесс А — В. Система и внешняя среда составляют природу, и на систему, где протекает процесс А — В, приходится не бесконечный, но большой участок внешней среды (природы).

Пусть в системе протекает изотермический процесс, при этом свободная энергия A и B уменьшается на ΔF , полная энергия на ΔU и энтропия на ΔS . Пусть при естественном ходе процесса A—B (протекающем без участия какого—пибо механизма) получается внешняя работа A. При необратимом процессе эта работа представляет неопределенный, "случайный" результат. Такая работа при необратимом процессе может быть и положительной, и отрицательной. Тогда запас свободной энергии в природе (система + внешняя среда) при протекании необратимого процесса A—B может уменьшиться на величину, меньшую или большую ΔF . В общем случае запас свободной энергии в природе можно выразить как

$$\Delta F_{\text{moup}} = -\Delta F + A. \qquad (1.4.36)$$

Известно, что при изотермическом и обратимом процессе совершаемая работа равна убыли свободной энергии. Вводится понятие степени обратимости химических процессов, имеется в виду возможность обратимых, частично обратимых и необратимых процессов. За степень обратимости можно принять отношение

$$2 = \frac{A}{AE} \,. \tag{1.4.37}$$

где A - реально полученная работа, 0<2<1.

Покажем невозможность обращения естественного процесса А — В с коэффициентом обратимости 2 — о в ограниченной среде.

В необратимом процессе может быть получена "случайная" работа А, изменяются также энтропия, свободная и полная энергия внешней среды и системы:

$$\Delta S_{cp} = \frac{\Delta U - A}{T}, \qquad (1.4.38)$$

$$\Delta S_{\text{CHCT}} = - \Delta S,$$
 (1.4.39)

спедовательно, для природы в целом

$$\Delta S_{np} = \Delta S_{cp} + \Delta S_{cncT} = \frac{\Delta U - T \Delta S - A}{T} = (1 - 2) \frac{\Delta F}{T} . (1.4.40)$$

Из (1.4.40) при 2=0 (полная необратимость процесса)

$$\Delta S_{mp} = \frac{\Delta F}{T}$$
 при $2 = 1 \cdot ($ полная обратимость про-

цесса) Δ Snp = 0. Изменение свободной энергии природы выразится из (1.4.36) и (1.4.37) как

$$\Delta F_{no} = -\Delta F + 2\Delta F = -(1-2)\Delta F = -T\Delta S_{np}$$
 (1.4.41)

При полной обратимости или необратимости Δ F пр составит соответственно нуль и — Δ F . При полной необратимости процесса прирост энтропии природы наибольший и равен Δ F/T , при полностью обратимом процессе этот прирост равен нулю.

Таким образом, при протекании процесса A — Вв природе в целом, включая реагирующую систему, произойдут следующие изменения:

- а) при A В уменьшаются в системе полная, свободная энергия и энтропия (при T-const) на ΔU. ΔF и ΔS:
- 6) во внешнюю среду рассеивается тепло ($\Delta U A$) с увеличением энтропии природы на $\Delta S_{np} = (1-2) \Delta F/T$;
 - в) уменьшается свободная энергия природы на (Δ F A);
- г) в природе создается добавочный запас свободной энергии в виде полезной работы. А

Рассмотрим теперь обращение процесса A—B. Для него нужно, чтобы из внешней среды в систему, содержащую B, было бы подведено Δ F свободной энергии и Δ F свободной энергии и Δ F свободной энергии обратимости свободной энергии в работу, равную Δ , убыль свободной энергии во внешней среде составит

$$\Delta F_{c\rho} = \frac{\Delta F}{2} \cdot (1.4.42)$$

Из внешней среды будет взято количество тепла (— ТАЅ), которое перейдет в связанную энергию вАД пр (связ), равную из . (1.4.41) АГ пр. Кроме того, нужно учесть прирост свободной энергии тел В . Следовательно, баланс энергии

$$\Delta Q_{np(cBS3)} = \Delta F_{np} = \Delta F_{cp} - \Delta F_{(B\rightarrow A)} =$$

$$= \frac{\Delta F}{2} - \Delta F = \Delta F_{np(cBS)} \frac{1-2}{2}, \qquad (1.4.43)$$

или в более общем виде

$$F_{CB\delta} = Q_{CB\delta} \frac{2}{1-2}$$
 (1.4.44)

Тогда 2 принимает уже смысл степени превращения полной энергии в свободную. В соответствии с теорией векторно-броуновских процессов /40/ степень обратимости 2 совпадает со степенью векторизации 2. Свободная энергия отвечает векторной форме, а связанная энтропийная Т Δ S - броуновской. В таком случае

$$U_{RAH} = F_{CB\delta} + Q_{CBSS};$$

$$F_{CB\delta} = U_{RAH} \cdot 2; \ Q_{CBSS} = (1-2)U_{RAH}. \tag{1.4.45}$$

При ?=1 энергия природы идет полностью на полезную работу ($U_{\text{плн}} = F_{\text{CBG}} \cdot \Delta F_{\text{пр}} = 0$) обращения процесса $A \longrightarrow B$. При этом $\Delta Q_{\text{пр}}$ (связ) = 0. При полной необратимости (Z=0) $\Delta Q_{\text{пр}}$ (связ), как видно из (1.4.43), бесконечно ($\Delta Q_{\text{пр}}$ (связ)) и соответственно уменьшение свободной энергии природы $\Delta F_{\text{пр}}$ (свб) = $-\infty$.

Если представить частично обратимый цикл A = B (при степени обратимости также 2), то нужно еще учесть полезную работу $A = 2 \triangle F$, полученную в процессе A = B. Тогда полный баланс изменения свободной энергии природы будет:

$$\Delta F_{np} = -\left[\Delta F - 2\Delta F + \frac{\Delta F}{2} - \Delta F\right] = \Delta F\left(\frac{1}{2} - 2\right).$$
 (1.4.46).

При полностью необратимом процессе (2=0) \triangle $\Gamma_{np}=-\infty$.

Значит, если природа взита в виде весьма большого, но все же ограниченного участка среды, то обращение необратимо протекающего процесса А — Вокажется невозможным из-за недостатка свободной энергии в природе. Общее увеличение энтропии в природе определится из (1.4.46), если иметь в виду, что в замкнутом участке природы $\Delta U = 0$. Тогда

 $-\Delta F = T\Delta S_{np}; \quad \Delta S_{np} = -\frac{\Delta F}{T}; \quad (1.4.47)$

$$\Delta S_{np} = \frac{\Delta F}{T} \left(\frac{1}{2} - 2 \right). \tag{1.4.48}$$

Из (1.4.48) следует, что при 2=1 справедливы следующие равенства: $\Delta F_{np} = 0$; $\Delta S_{np} = 0$ ($\Delta U = 0$ — согласно первому началу) и, таким образом, только самостоятельно протекающий круговой обратимый процесс не оставляет никаких следов в природе. Однако такой процесс невозможен, так как все обратимые процессы требуют принудительного проведения при помощи межанизмов. При полностью необратимом процессе (2 = 0)

 $\Delta \Gamma_{np} = -\infty$; $\Delta S_{np} = +\infty$, что свидетельствует о невозможности самообращения в ограниченной среде естественного процесса с 2-0. Однако если принять, что участок природы, вмещающий процесс A-B, по условию очень велик, то статистический и термодинамический анализы приведут к принципиальной возможности самообращения A=B.

Перейдем теперь к так называемым несамопроизвольным обратимым процессам. Известно, что при обратимом процессе в противоположность естественному требуется соответствующий механизм. Поэтому для изучения обратимого процесса важно определить его меканизм и источники. Оригинальность такого подхода заключается в том, что в термодинамике традиционно механизм практически не изучается, он отделяется искусственно от процесса, рассматривается как данный заранее и включается в число начальных условий процесса. Так, например, экстенсивные факторы состояния, как отмечалось выше, входят в число начальных условий или зависят от него, т.е. рабочий механизм процесса подчеркивается факторами состояния системы.

Считается, что любой обратимый процесс происходит лишь тогда, когда образуется в природе рабочий механизм, сопряженный с затратой некоторой энергии (І стадия). Вторая и третья стадии связаны с обратимыми переходами А -В и В - А, в четвертой стадни осуществляется обратимое уничтожение механизма с выигрышем той же энергии, что в первой стадии. Вследствие того, рабочий механизм связан с затратой определенной энергии и весь процесс происходит принудительно, нельзя считать вполне обратимой первую стадию. Согласно В.И. Кобозеву /40/, введение в природу рабочего механизма, осуществляющего полностью или частично обратимый процесс, создает новое фазовое пространство вместо того, в котором движется изображающая точка естественно протекающего процесса. Причем новое фазовое простражство отстоит от обычного на "расстоянии" $\lambda = f(2)$, (2) - степень обратимости. векторизации. Следовательно, обратимые процессы протекают в оссбом фазовом пространстве, лежащем на расстоянии $\lambda = f(2)$ пространства необратимых процессов, в которое изображающая точка уже не возвращается. Функция $\lambda = f(2)$ показывает, что создание нового фазового пространства означает векторизацию процесса, т.е. полную определенность начального и конечного состояния и пути перехода между ними. Поэтому любой механизм является носителем векторизационного потенциала, принуждающего процесс идти по определенному пути, по которому он самопроизвольно не идет.

Векторное преобразование термодинамических функций детально рассмотрено В.И. Кобозевым /41/. Здесь же остановимся лишь на общих вопросах, которые будут затронуты в дальнейшем при обсуждении источника векторизации.

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца, существует соотношение между изменением полной, свободной и связанной энергиями процесса:

 $\Delta U_{V} = \Delta F_{V} + T_{\Delta}S_{V}$ или $\Delta U_{p} = \Delta F_{p} + T_{\Delta}S_{p}$ (1.4.49) (ΔF , ΔS , ΔU_{-} изменения соответствующих функций при данной температуре либо при постоянном объеме и стандартных концентрациях C=1 моль/л (для ΔF_{V}), либо при стандартных парциальных давлениях P=1 атм).

$$\Delta F_{v} < 0, \ \Delta F_{o} < 0$$
 (1.4.50)

и согласно (1.4.49) источником свободной энергии, т.е. максимальной работы процесса, может быть либо внутренняя энергия молекул (системы) ΔU , либо энергия среды ($T \Delta S$), либо то и другое вместе. Поэтому можно выделить три класса процессов:

I класс:
$$\Delta U < 0$$
; $\Delta S < 0$; $\Delta F < 0$ (по условию); $\Delta F = \Delta U - T \Delta S$. (1.4.51)

Источником свободной энергии здесь является уменьшение внутренней энергии системы. Z -я часть которой способна при обратимом изотермическом проведении процесса выделиться в виде свободной энергии Δ F или работы A_{\max} , а (1-2)-я часть в виде обратимого тепла T Δ S.

II класе:
$$\Delta U > 0$$
; $\Delta S > 0$; $\Delta F < 0$ (по условию); $\Delta F = T\Delta S - \Delta U$. (1.4.52)

Источник свободной энергии — энергия среды, получаемая системой в виде обратимого тепла, 2 - 2 часть которого выделяется в виде Δ F или A , а (1 - 2) - я часть преобразуется в Δ U.

III ETACC:
$$\Delta U < 0$$
; $\Delta S > 0$; $\Delta F < 0$ (по условию); $\Delta F = \Delta U + T\Delta S$. (1.4.53)

Источником свободной энергии могут быть как внутренняя энергия, так и обратимое тепло.

Как отмечено выше, рабочий механизм создает особый вид фазового пространства, в котором только и могут совершаться частично обратимые процессы. Чтобы определить векторизационный потенциал, следует обратиться к преобразованию термодинамических функций в обобщенную векторно-броуновскую форму.

Функциям полной, свободной и связанной энергий в определенном пространстве могут соответствовать определенные векторы, т.е. функции, которые будут складываться по закону векторов, геометрически (при одновременном скалярном сложении соответствующих энергий). Для получения векторов в избранном пространстве исходим из того, что с любой скалярной потенциальной функцией Ф можно сопоставить вектор градиента Ф:

$$d\Psi = \operatorname{qrad} \Psi d\vec{r} = (\vec{K} \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \vec{e} \frac{\partial \Psi}{\partial z}) \times (\vec{K} dx + \vec{j} dy + \vec{e} dz), \qquad (1.4.54)$$

где k, j, e — единичные векторы; dr, — вектор элементарного смещения. В (1.4.54) термодинамическим функциям Δ U, Δ F и Δ S могут соответствовать определенные функции, которые будут градиентами этих функции, т.е. векторами в избранном пространстве. Термодинамические функции могут быть представлены как скалярные произведения соответствующих им векторов:

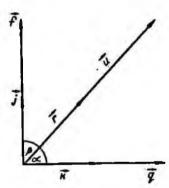


Рис. 7. Графическое изображение векторов 7.9 U.

$$\Delta u = (\Delta \vec{u}^{\frac{1}{2}} \Delta \vec{u}^{\frac{1}{2}});$$

$$\Delta F = (\Delta \vec{F}^{\frac{1}{2}} \Delta \vec{F}^{\frac{1}{2}});$$

$$T\Delta S = (T\Delta \vec{S})^{\frac{1}{2}} (T\Delta \vec{S})^{\frac{1}{2}},$$

HIR

$$\Delta U = (\vec{u} \, \vec{u}); \ \Delta F = (\vec{f} \, \vec{f}); \ T \Delta S = (\vec{g} \, \vec{g}).$$
 (1.4.55)

Интересно графическое изображение указанных векторов (рис.7). Здесь $f = \int \Delta F^{\frac{1}{2}}$; $g = K(T_{\Delta}S)^{\frac{1}{2}}$. Так как $\Delta F < 0$, то вектор f будет иметь миимое значение. Значения U и g будут определяться знаками ΔU и ΔS : для реакций I класса они мнимые, для II класса — действительные, для IU класса U — мнимое, g — действительное. Векторное сложение f и g дает вектор P: $D = f + Q = \int \Delta F^{\frac{1}{2}} + K(T_{\Delta}S)^{\frac{1}{2}}$

$$\pi \vec{r}^2 p^2 = \vec{p}^2 = \vec{j}^2 \Delta F + 2\vec{j} \vec{\kappa} \Delta F^{\frac{1}{2}} (T \Delta S)^{\frac{1}{2}} + \vec{\kappa} (T \Delta S). \quad (1.4.56)$$

При ортогональности единичных векторов

$$\vec{\Gamma}^2 = \vec{j}^2 = \vec{K}^2 = 1$$
 $(\vec{j} \vec{K}) = 0$

получим

$$\vec{p} = \Delta F + T \Delta S = \Delta U. \qquad (1.4.57)$$

Вектор р можно отождествлять с вектором полной энергии

$$\vec{p} = \Delta \vec{U}^{\frac{1}{2}} = \vec{\Gamma} \Delta U^{\frac{1}{2}} = \vec{U},$$
 (1.4.58)

где \vec{r} — единичный вектор, связан с \vec{j} и \vec{K} по уравнению $\vec{r} = \vec{K} \cos \alpha + \vec{j} \cos \beta$. (1.4.59)

Таким образом, векторная сумма і и д дает вектор полной энергии U , а скалярная сумма их квадратов приводит к уравнению Гиббса-Гельмгольца. Значит, принятые векторы, соответствующие термодинамическим функциям Δ U, Δ F и $T\Delta$ S, удовлетворяют обоим началам термодинамики.

По графику (рис. 7) рассмотрим скалярные произведения векторов U. f и g .

Для класса I процессов

$$(\vec{u}\vec{u}) = i^2 u^2 = -\Delta u,$$
 (1.4.60a)

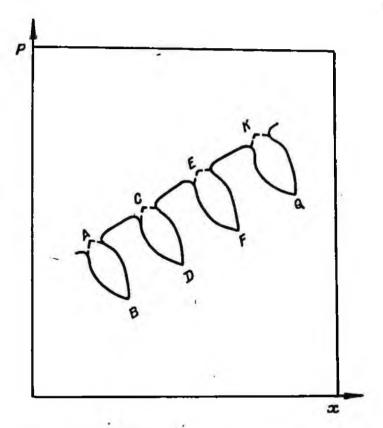


Рис. 8. Схема частичного равновесного процесса.

TAK KAK
$$(\int \overline{u}) = \int u \cos \beta = -\Delta F,$$

$$\cos \beta = \frac{H!}{|u|} \quad \text{if } i^2 = i^2 \Delta F.$$

$$(\overline{Q} \, \overline{u}) = g u \cos \alpha = -T \Delta S = -Q_0 \delta_P,$$

$$(1.4.60B)$$

так как

$$\cos \alpha = \frac{g}{u} + g^2 = i^2 T \Delta S.$$

Пля класса II пропессов
$$(\vec{U}\,\vec{U}) = U^2 = \Delta U, \qquad (1.4.61a)$$

$$(\vec{f}\,\vec{U}) = f U \cos \beta = -\Delta F, \qquad (1.4.61b)$$
 так как
$$\cos \beta = \frac{|H|}{|U|} = f^2 = i^2 \Delta F. \qquad (\vec{g}\,\vec{U}) = g U \cos \beta = T \Delta S = Q \circ \delta \rho, \qquad (1.4.61b)$$
 так как
$$\cos \frac{g}{U} = g U \cos \beta = T \Delta S.$$

По скалярным произведениям можно представить, что термодинами-

ческая работа имеет то же выражение, что и механическая работа, представляющая скалярное произведение вектора силы на вектор пути. Тогда векторы f и g представляют собой условные термодинамические пути превращающейся системы, а вектор и условную термодинамическую силу, действующую на этих путях. Так как сила и на пути f способна произвести работу, направленное векторное перемещение тела против действующего на него поля, то вектор пути f должен быть вполне упорядоченным, т.е. точно ориентированным. Это – векторный путь термодинамической системы. Вследствие того, что термодинамические системы относятся к тем, у которых связи не зависят от времени, то гамильтонова функция H для них совпадает с полной энергией

$$\Delta H_{\mu} = \Delta \Pi + \Delta K \qquad (1.4.62)$$

(Δ K - изменение кинетической, а Δ П - потенциальной энергий), чему в термодинамике соответствует уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$\Delta U = \Delta E + \Delta G,$$

$$\Delta G = T \Delta S = Q_{\alpha} \delta_{\beta}.$$

Следовательно.

гле

$$(\vec{u}\,\vec{g}) = \Delta K = \Delta G = \pm Q_{o\delta p}. \tag{1.4.63}$$

Поэтому "путь" g в противоположность "пути" f является неупорядоченным, т.е. не имеет постоянной направленности в избранном пространстве. Это — броуновский путь термодинамической системы.

Если представить вращение системы векторов (см. рис. 7) вокруг вектора f (j), то любая образующая конуса, имеющего своей вершиной точку соединения f и g — векторов и основанием энтропийную площадь $\pi T \Delta S$, выразит вектор полной энергии u. Полученное пространство отвечает прежде всего требованиям первого начала термодинамики и обладает свойством потенциального поля (rot grad $\psi = o$). В этом пространстве изображающая точка движется не по координатной плоскости f — g (или g — g), а по поверхности конуса энергии, которая, собственно, и обладает указанным свойством потенциального поля.

С уменьшением энтропийного вектора д поверхность конуса будет уменьшаться и область возможного движения изображаюшей точки будет сокращаться. При $\Delta S=0$ эта область превратится в нуль, т.е. движение этой точки приобретает строго направленное движение вдоль вектора

Таким образом, свободная энергия – принципиально векторизуемая часть энергии процесса, способная сообщить изображающей точке, т.е. какому-инбудь макроскопическому объекту, строго направленное перемещение против действия какого-либо поля; связанная энергия не сообщает этой точке никакого направленного смещения. Разделение энергии на свободную и связанную, следовательно, соответству-

ет ее разделению на векторную (упорядоченную) и броуновскую (не-

упорядоченную) формы.

Свободная (векторизуемая) энергия образуется при помощи молекулярных механизмов из внутренней энергии процесса и поглощенного обратимого тепла ТАЗ. Вследствие того, что степень векторизации ? , как отмечено выше, представляет собой в то же время степень обратимости процесса, рабочим механизмом, осуществляющим полностью или частично обратимый процесс, можно считать молекулярный механизм химического процесса. Мы отмечали также, что фазовое пространство, возникающее за счет упорядочения - век- $(\lambda = f(2))$ - это потенциальное поле торизании энергии $\Psi = 0$). (rot grat в котором происходят обратимые или частично обратимые процессы. Очевидно, потенциальная энергия сис темы, соответствующая свободной энергии Гиббса- Гельмгольца, определяет направленность процесса, что вполне согласуется с понятием ядра наследственности, о котором говорилось в предыдущей главе. Важно также то, что гельмгольцевское разбиение полной энергии на свободную и связанную отвечает частному случаю более общего разбиения элементов любой системы на упорядоченную и неупорядоченную совокупности /41/. Поэтому разделения компонентов на инертные и вполне подвижные не выходит за рамки общей закономерности природы, более того, равносильно тому, что разделением полов, как отмечалось выше, природа нашла путь для эволичии живой системы, разделением ее на инертные и вполне подвижные компоненты - путь для обратимых процессов, Таким образом, при разделении компонентов на инертные и вполне подвижные создаются новое фазовое пространство и рабочий механизм, которые обусловливают проведение полностью или частично обратимого процесса. таком случае, если представить разделение компонентов на инертные и вполне подвижные, как необходимое условие для проведения обратимого процесса, то достаточным условием является введение экстенсивности как фактора состояния (массы инертных компонен-TOB).

До сих пор мы рассматривали свободную энергию (потенциал изохорно-изотермической системы) в виде

$$F = u - TS,$$
 (1.4,64)

учитывая изменение члена TS за счет обратимых процессов тенпообмена с внешней средой при постоянной температуре. При перекоде к системам с вполне подвижными компонентами f..., K,
как указывает Д.С. Коржинский /36/, допускается, что кимические
потенциалы этих компонентов выравнены во всех частях системы и
задаются их потенциалами во внешней среде. Тем самым становится невозможным необратимое изменение химической энергии
($\mu_4 N_1 + \ldots + \mu_K N_K$) этих компонентов, но вместе с

тем становится возможным обратимое изменение этой энергии за счет изменения содержания этих компонентов при постоянстве их

потенциалов. Потенциал системы с вполне подвижными компонентамя f..., K поэтому не должен содержать. члены $\mu_1 N_1, \dots, \mu_K N_K$:

$$F_{m} = F - \mu_{i} N_{i}. \qquad (1.4.65)$$

Поскольку свободная энергия является векторизуемой, определяющей упорядоченность системы и направленность процесса, разница г (1.4.65) точно так же, как и в (1.4.64), указывает, что

вклад в векторизацию энергии несут только инертные компоненты, а вполне подвижные компоненты представляют ее хаотизирующую часть. В изохорно-изотермическом процессе равновесие между упорядоченной (векторной) формой энергии $\Delta \mathbf{F_a}$ и неупорядоченной (броуновской) формой $\Delta \mathbf{F_f}$ вытекает из развернутой формулы

свободной энергии;

$$\Delta F_{m} = -SdT - pdV + \sum_{\alpha}^{e} \mu_{i} \Delta N_{i} - \sum_{f}^{\kappa} N_{f} \Delta \mu_{f},$$

$$\Delta F_{m} = \sum_{\alpha}^{e} \mu_{i} \Delta N_{i} - \sum_{f}^{\kappa} N_{f} \Delta \mu_{f}. \qquad (1.4.66)$$

При
$$\Delta F_{m} = 0$$

$$\sum_{\alpha}^{e} \mu_{i} \Delta N_{i} - \sum_{f}^{K} N_{f} \Delta \mu_{f} = 0. \qquad (1.4.67)$$

Мы показали, таким образом, что в принципе естественные процессы за счет рабочего механизма переходят в полностью или частично обратимые процессы, протекающие до тех пор, пока действует этот рабочий механизм. Вследствие того, что рабочий механизм создается в результате химических реакций, шикл обратимого процесса заканчивается при исчезновении этого механизма. Поэтому, как указывает Д.С. Коржинский /38/, устойчивые закономерности минерального состава большинства горных пород определяются именно прерывностью процесса минералообразования, "идущего лишь при некоторых благоприятных условиях. "Благоприятные условия" в принципеэто условия создания нового фазового пространства $\lambda = f(2)$, характеризующегося определенной степенью векторизации и организации, Спедовательно, изучение функции y = f(5)к процессу минералообразования означает практически изучение процессов формирования равновесных минеральных ассоциаций, или равновесного парагенезиса. При реализации несамопроизвольного обратимого процесса должен быть преодолен энергетический барьер неравновесности", равный, как показано выше, значению свободной . Согласно Шоттки /10/, за меру необратимости принимается потеря работы. Работа, затраченная в необратимом процессе, равна

$$dA_{\mu\rho\sigma\delta\rho} = -\rho dV. \tag{1.4.68}$$

При обратимом процессе (при изотермическом изменении dT=0):

$$dA_{o\delta p} = dF = -pdV - Adf. \qquad (1.4.69)$$

Критерий необратимости приводит к неравенству:

$$dA_{He0}\delta_{p}-dA_{o\delta_{p}}=-\sum_{i}\nu_{i}\mu_{i}d\varsigma=-\sum_{i}\mu_{i}dn_{i}. \qquad (1.4.70)$$

Если учесть равенства (1.4.65), (1.4.66) и (1.4.67), то при изохорно-изотермическом процессе (при условии, когда учитывается потенциал вполне подвижных компонентов), можно прийти к равенству

$$\sum_{\alpha}^{8} \mu_{i} dn_{i} = \sum_{f}^{8} N_{f} d\mu_{f}. \qquad (1.4.71)$$

Таким образом, необратимый процесс, вызванный действием вполне подвижных компонентов, обращается при компенсации работой (1.4.70), полученной в кимической реакции с участием инертных компонентов, что находится в полном согласии с потенциалом (1.4.10) Д.С. Коржинского.

Самопроизвольное преодоление барьера неравновесности оказывается невозможным, но при особых условиях потери устойчивости неравновесной системы возможно спонтанное возникновение структур. Одним из таких условий является кооперативное движение молекул. Известно, что если неравновесная система находится вдали от положения равновесия, то при особых внешних и внутренних условиях, заключающихся в том, что система открыта и обладает нелинейной внутренней динамикой, образуются пространственные, временные, пространственно-временные структуры, называемые диссипативными / 42 /.

Когда рассматривали условия обратимости неравновесных процессов, отмечали, что самопроизвольное обращение возможно, если система, в которой происходит процесс А -В, неизмеримо мала по сравнению с внешней средой. В процессах же природного минерапообразования такая ситуация реализуется, очевидно, только для отдельных участков природы. Поэтому представления Д.С. Коржинского о так называемом "мозаичном" равновесии как раз отвечают такой ситуации. При этом разбиение неравновесной в целом системы на локально-равновесные участки, однако, не совсем оправдывает безоговорочное применение методов равновесной термодинамики. Принципиально обратимый процесс А = В может охватить достаточно большой участок природы. Для обратимого процесса в этом случае требуется рабочий механизм, определяемый энергетическим состоянием инертных компонентов. Очевилно, совершенно не случайно существует при постоянных внешних условиях взаимооднозначная связь между химическим составом системы в отношении инертных компонентов и минеральным ее составом. Энергетический барьер неравновесности в природных процессах минералообразования, по-видимому, невысок (вследствие определенной структурной упорядоченности внертных компонентов), и он легко преодолевается за счет химических реакций, происходищих в неравновесной системе при участии вполне подвижных компонентов. Этим объяснентох меньшее время релаксации химических превращений по сравнению со временем релаксации внешних силовых полей.

Поэтому система успевает возвращаться к началу цикла, но за счет внешних силовых полей при каждом новом воспроизведении пикла каждый раз возникает новая необратимая первая стадия. Очевишно, если судить в целом по первой стадии, то процесс окажется необратимым. Обратимость же, следовательно, представляется периодической во времени, т.е. выполняются требования принципа частичного равноресия, согласно которому утверждается, что в каждый данный момент времени и в каждой точке пространства выполняются условия термодинамического равновесия для данного фиксированного состава геохимической системы /39/. При изобарно-изотермических нии изохорно-изотермических процессах энергия химической реакции, происходящей в системе с участием вполне подвижных компонентов, превращается в свободную энергию 🛕 🗜 , которая полностью или частично превращеется в работу А. Работа А. в свою очередь, направляется против внешних силовых полей (химического потенциала вполне подвижных компонентов), что приводит к перераспределению инертных компонентов, т.е. к диффузии в системе инертных компонентов с изменением их химических потенциалов. Если представить частично-равновесный процесс, то обратимые циклы заканчиваются в точках А, С, Е, К. Обратимые процессы могут идти до тех пор, пока не установится равновесие в системе (равновесные соотношения между химическими потенциалами и мольными количествами инертных и влолне подвижных компонентов могут быть определены из уравнения (1.4.67)). Участки необратимого процесса АС, СЕ, ЕК и др. отвечают практически "нехимическому" его течению, в ходе которого идет подготовка рабочего механизма к действию (см. рис. 8).

Таким образом, изучение природных процессов минерапообразования естественным образом приводит к теории открытых систем, обменивающихся с внешней средой как энергией, так и веществом. Причем устанавливается традиционно не принимать во внимание те изменения, которые происходят во внешней среде. Учитывая то, что большинство природных процессов происходит необратимо, следовало бы непосредственно обратиться к термодинамике неравновесных процессов или к изучению их кинетики /43/. Из-за ограниченности экспериментальных и теоретических данных строгое кинетическое изучение оказывается пока малоплодотворным. Весьма оригинальным подходом к данной проблеме остается парагенетическое учение Д.С. Коржинского, основанное на рассмотрении природных процессов с точки эрения термодинамики обратимых процессов. С энергетической точки эрения, как показано нами выше, непреходящее значение имеет положение об открытых системах с вполне подвижными ком-

понентами. Разделение компонентов системы, безусловно не абсопютизируемое и проявляющее себя при взаимодействии системы с внешней средой, закономерное явление природы, так как оно подчиняется общим законам сохранения. Глубинность познания этого явления, очевидно, сначала на феноменологической основе приводит, как видим, к совершенно неожиданным результатам: термодинамические карактеристики системы получают признак динамизма.

Анализ изохорно-изотермического, равно как изобарно-изотермического потенциала приводит к понятию о векторизуемой энергии, направленной на упорядочение системы и, спедовательно, на обратимость процессов, происходящих в ней. На этой основе отчетливо выявилась возможность самопроизвольно и несамопроизвольно обратимых процессов. Модель открытой системы П.С. Коржинского, заключенной в резервуар значительно превышающих размеров, вполне оправдывает обратимое течение процесса, котя сам Д.С. Коржинский исходит из предположения о локально-равновесном состоянии системы. Нами показано, что наиболее адекватна модель с несамопроизвольно обратимыми процессами, протекающими при воздействии рабочего механизма, возникновение которого связано именю с особенностями реакций, происходящих в инертных компонентах при участии вполне подвижных. Благодаря этому рабочему механизму в цепом необратимый процесс приобретает характер мозаично-равновеоного как в пространстве, так и во времени. Таким образом, закономерен принцип частично-равновесного процесса, на основе которого теория природных процессов получает некоторое количественное развитие /39/.

Понятие о рабочем механизме, компенсации энергии в необратимых процессах не является обычным в термодинамике. По Клаузнусу, для всех необратимых изменений в системе с постоянной температурой появляется так называемая некомпенсированная теплота dQ:

$$dS - \frac{dQ}{T} = \frac{dQ'}{T} > 0,$$
 (1.4.72)

где dQ — определенное количество энергии, т.е. теплота, которой система обменивается с внешней средой и которая проходит через поверхность, отделяющую систему от ее окружения. Некомпенсированная же теплота dQ возникает вследствие протекания необратимых процессов внутри системы. Как видно из уравнения (1.4.71), некомпенсированная теплота представляет собой меру необратимости

 $\Delta A = dQ = -\sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$

которая равна разности работ в необратимом и обратимом процессах. Та же разность работ, или некомпенсированная теплота, фигурирует в уравнениях термодинамических потенциалов для необратимых процессов, например в уравнении для свободной энергии:

•
$$dF = -SdT - pdV - dQ' = -SdT - pdV + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$
, (1.4.73)

$$dF_{\mu\rho\sigma} - dF_{\sigma} = dQ = \sum_{i} \mu_{i} dN_{i}. \qquad (1.4.74)$$

В связи с этим, как уже сказано, энергию dQ' можно рассматривать как реакцию системы на необратимость процесса в природе (система + внешняя среда), т.е. за счет энергии dQ' необратимой реакции в системе устанавливается равновесие между внешней средой и системой (в целом в природе), тогда как и во внешней среде, и в самой системе идут необратимые процессы. Если система открыта, реакция в системе идет уже за счет как инертных, так и вполне подвижных компонентов, и некомпенсированная энергия включает в себя энергии от распределения мольных компчеств вещества и от изменения химических потенциалов вполне подвижных компонентов. Таким образом, термодинамические потенциалы Д.С. Коржинского по смыслу вытекают из термодинамических потенциалов необратимых процессов.

В соответствии с тем, что свободная энергия распределяется на векторную и броуновскую формы (ΔF_{a}) и (ΔF_{f}), реакция системы проявляется своеобразным путем. Если система находится вдали от положения равновесия, то соответственно величина некомпенсированной энергии △ Q должна быть большой для достижения равновесия. В этом случае стремление к равновесию проявляется тем, что в открытой системе (нелинейной) свободная энергия дает больший вклад в векторную компоненту, и в ней происходит кооперативное движение молекул и образуется пространственная или пространственно-временная структура. Если система находится вблизи положения равновесия (характерное свойство системы), то наиболее подвижная часть системы перераспределяется. Очевидно, в связи с этим в природном процессе минералообразования устанавливается равновесное состояние в отношении вполне подвижных компонентов, Спедовательно, некомпенсированная энергия непосредственно направлается на изменение структуры системы, приспосабливая ее к действию внешней среды, и система приходит в равновесие с внешней средой в отношении распределения состава и химических потенциалов.

Говоря о применимости математических моделей при изучении природных процессов, прежде всего необходимо отметить, что никакая модель не способна ни исчерпать и ни подменить термодинами—
ческие представления. Наиболее адекватная модель, очевидно, должна отражать законы сохранения и нести в себе их особенности. Поэтому общая и характерная задача моделирования в системах, состояших из множества элементов, должна быть по существу задачей
на исследование функций, и достижение количественных результатов
при помощи ЭВМ возможно путем, например, оптимального программирования.

Глава 5

НАСЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Структурно-химические основы наследственности. Матричный механизм наследования

Изучая природные соединения и процессы их превращения, важно определить в характерных проявлениях их строения и свойств закономерные тенденции изменения, обусловленные непреходящим влиянием законов движения материи. Широкое изучение этих тенденций имеет большое значение в разработке принципов программного регупирования процессов синтеза различных материалов, обладающих особыми механическими, электрическими и магнитными свойствами. Естественно увязать эти тенденции с поведением атомов в тех или иных условиях и рассматривать их в связи с пинамикой системы. проявляющейся в тесной взаимосбусловленности с окружающей средой. Динамика системы в процессе эволюшионного развития природы. по крайней мере в живом мире, приобретает значение точных коловых ее взаимодействий с внешней средой. Кодовая динамика системы соответствует, естественно, особому ее строению. Очевидно, в Современной эволюционной химии поэтому предпочтительнее то направление, которое рассматривает пути развития закономерных тенденций в характерные свойства системы. Решения задач этой науки в значительной степени затруднены тем, что природные соединения имеют, как правило, кристаллическое строение и образуются в равновесных условиях. Весьма существенным шагом вперед следует считать матричный синтез веществ регулярного (кристалиического) строения в неравновесных условиях. Матричный синтез как явление имеет исключительно большое значение в методологическом отношении: только благодаря ему получаются устойчивые индивидуальные соединения, которые в обычных термодинамических условиях оказываются неустойчивыми, т.е. по-настоящему осуществляется программная химическая сборка метастабильных соединений из таких структурных элементов, которые обычно не соединяются в целевом направлении, и что наиболее важно: эти необычные соединения приобретают устойчивость как структурные фрагменты в кристалиических соединениях. В процессах обычной кристаллизации эти фрагменты самостоятельно не выделяются, а существуют в виде структурных элементов. Получается, следовательно, как бы принудительное соединение структурных элементов или за счет энергии извие, как в матричном синтезе, или за счет кристаллообразующих факторов. Не менее важно и то, что эти структурные элементы не теряют своих способностей для самопроизвольного соединения в равновесных состояниях. В этом как раз и сокрыта сущность закономерных тенденции изменения твердых веществ.

Следует отметить, что такой подход к химии твердых веществ не является тривиальным. Первые попытки изучения химических процессов с этих позиций нами предприняты в работе /44/.

Подчеркиваем еще раз, что структурные элементы в атомных соединениях на матрицах проявляют свои характерные особенности, которые в структуре кристаллических соединений выражаются только как тенденции. Поэтому наследование химических связей в тверных веществах следует понимать в широком смысле как явление, связанное с движением "свободных" частиц, так как при формировании соединений на матрице структурные элементы, точно так же, как и при химическом превращении кристаллических веществ, стремятся приобрести наиболее устойчивое состояние.

Следовательно, наследование химических связей как более общее свойство природы связано с тем, что в кристаллических соединениях (в неживой природе) проявляется в виде только тенденций, в живой природе становится закономерностью. Очевидно, первым и главным условием реализации этой закономерности являются неравновесные процессы, регулируемые состоянием внешней среды, как точность матричного синтеза зависит от строго определенного энергетического состояния системы. Химическую эволюцию природы до биологической наследственности (в свете данных представлений) нельзя увязывать с кристаллической структурой, в которой наследственные факторы намертво консервируются и не получают необходимого развития. Однако представляет интерес то общее явление, что связано с динамическим поведением системы и определяет образование, с одной стороны, кристалиических веществ (равновесное состояние) и регулярных непериодических структур (неравновесное состояние), с другой стороны.

Итак, исходной предпосылкой наших представлений о химической эволюции является то, что в природе осуществляются противоборство и связь между кристалнообразующими и структурообразующими тенденциями (между равновесными и неравновесными процессами). Наличие кристалнообразующих тенденций приводит к консервации наследственных факторов, т.е. обусловливает основу неживой, минеральной природы. Развитие же структурообразующих тенденций приводит к органическому синтезу, к живой природе. Но важно здесь то, что структурообразующие тенденции в твердых веществах сохраняются, и проявляются они в закономерных изменениях структуры в кимических реакциях, а также при использовании твердых веществ как матриц для химической сборки и в качестве катализаторов.

Поэтому перед химией твердых веществ ставятся новые задачи, которые связаны с изучением динамических свойств структурных элементов. Заметим, что динамическая модель твердого вещества, как отмечалось выше, может ашпроксимироваться состоянием системы многих частиц и квантовой механикой.

Но теория многих частиц А.А. Власова и квантовая химия имеют разные основы. В теории нелокализованных частиц концепция вероятности существенно видоизменена: факт разброса частиц имеет

место до включения в теорию силовых взаимодействий. Как отмечалось выше, f -функции выражают статистический разброс в положении точечной частицы или обобщают само понятие частицы. Характерно также то, что f -функции, входящие в уравнения сохранения, удовлетворяют требованиям:

- а) максимально-возможной статистической зависимости;
- . б) изотропности распределения по скоростям;
 - в) стационарности распределения.

При соблюдении этих требований функции распределения, являющиеся решениями уравнений сохранения, представляют собой максвель-больцмановское или гиббсово распределение. Отсюда спедует вывод об универсальности f -функций, вид которых не зависит ни от природы частиц, ни от сил взаимодействия между ними. Универсальность f -функций обеспечивается их симметрией в отношении распределения частиц по скоростям, что составляет специфичность характера движения, его особенность, обусловливающую пространственно однородное распределение частиц. В стационарных условиях при действии центральных сил устанавливается генетическая связь между кристаллическим, жидким и газообразным состояниями, которая выражается равенством ядер К (S) в интегральных уравнениях, описывающих пространственно однородное и периодическое решения.

Отметим, что в интегральные уравнения, выражающие законы сохранения, входит потенциальная функция взаимодействия (ядро), в которой потенциальная энергия для произвольных частиц принимается без учета их характеристик. Поэтому данные расчетов, проведенных для нейтральных частип, например для аргона, близко совпадают с экспериментальными эначениями. Очерипно, для частип, отличающихся от атомов аргона (вообще, для атомов инертных газов), ядро должно быть другим. Казалось бы, более точные его значения могли бы быть определены при учете квантовомеханических свойств частиц. Однако из-за различия f -функций распределения и У волновой функции электронов точно выразить изменение ядра под действием квантовомеханических эффектов не представляется возможным, Функции распределения (f -функции) содержат, как отмечалось выше, такие особенности движения, которые не карактерны для $\,\Psi\,$ -функций. Поэтому $\,\Psi\,$ - функции действуют как бы самостоятельно. Здесь важно подчеркнуть, что система уравнений закона сохранения, в которую входит f -функция, обладает разнообразными решениями, среди которых есть решения; соответствующие равномерному распределению при произвольном ядре, пространственнопериодические решения, решения, имеющие температурный параметр. и др. Известно, что эти решения определяют не поступированные состояния системы многих частиц, а некоторые состояния движения, благодаря чему, например, в структуре периодических решений присутствует постоянный член, соответствующий равномерному распределению частии.

Квантово-механический эффект взаимодействия частиц определяет, как правило, жесткую конструкцию системы. В рамках квантовой механики не ставятся задачи о кристаллизации, так как уравнения

квантовой механики не содержат параметра, адекватного температуре.

Таким образом, имеем две теории — теорию нелокализованных частиц и квантовую механику, а общей теории, которая включала бы эти теории как частные случаи, пока нет.

В реальных процессах, когда рассматриваются конкретные случаи взаимодействия атомов, нельзя не учитывать ни квантовомеканических свойств частии, которые определяют в сушности карактеристики кимических связей при образовании молекул и кристаллов, ни те свойства системы в целом, которые обусловливаются законами движения.

Топологическая свизность частиц в просгранстве и действие дентральных сил определяют коллективность взаимодействия частиц в системе и их связь с окружающей средой. Химическая же связь между частидеми, зависящая от электронной структуры атомов, жарактеризуется короткодействием и направленностью. Очевидно, степень ее влияния на общее движение частиц в системе определяется электронной структурой самих частиц, т.е. способностью атомов к образованию жестких структур. Общее движение частиц подчиняется в наиболее чистом виде законам динамической статистики в том случае, когда частицы приближаются по свойствам к изолированным физическим телам. Применительно к атомным системам это булут молекулы, атомы инертных газов, ионы, вообще, все те частицы, для которых характерны заполненные электронные орбитали. Поэтому если исходить из традиционных представлений о типах химичеокой связи, то статистическому распределению наилучшим образом отвечают межмолекулярные, металлические и ионные типы связей.

Когда в системе имеют место смешанные химические связи, существенное значение приобретают так называемые "остовные" структуры, в которых атомы элементов связаны друг с другом ковалентной химической связью. Следовательно, акцентируя свое внимание на первичности функции распределения, определяющей вероятность местоположения частиц независимо от их внутренней структуры, приходим к необходимости учета для конкретных химических соединений не менее важного первичного свойства атомов — их электронной структуры. Нужно отметить, что сейчас изучение электронной природы химической связи практически определяет все направления в области теории строения вещества и его реакционной способности. Такое преувеличенное внимание к ней даже несколько затушевывает динамические представления в химии и, естественно, имеет свои негативные стороны.

В свое время достаточно бурно обсуждалась так называемая "остовная" теория, развиваемая школой В.Б. Алесковского /45/, согласно которой "существуют два взаимодействующих, не просто складывающихся, а противоборствующих структурообразующих фактора: направленные ковалентные связи и ненаправленные ионные, металлические и ван-дер-ваальсовские связи". Ненаправленные межмо-лекулярные связи предопределяют плотнейшую укладку молекул, об-

разование кристаллической структуры. При отвердевании исиных веществ и металличеськой связей получается тот же результат. Авторы указывают также, что реальная структура твердого вещества складывается большей частью не из одинаковых, а из разных структурных единиц, причем не при одном лишь межмолекулярном взаимодействии, а при участии межатомных связей, которые могут возникать и разрываться в процессе отвердевания.

Здесь важно заметить одну характерную особенность этого. в общем-то нового, научного направления в жимки тверпых веществ. Авторы "остовной" теории не отходят от трапиционных понятий строення химических веществ, и в связи с этим любая химическая связь (направленная и ненаправленная) воспринимается как жесткая, ведушая к жестким конструкциям (молекулы, твердые вещества). Химическую функцию любого атома принято считать поэтому как определяющую вероятность образования либо ковалентной, либо нонной или других типов связей. В последние годы стали, правда, больше говорить о смешанных связях. Но как бы то ни было, подвижность структурных элементов в отношении их химических связей не обсуждается. так как при этом подразумевается, что они в момент образования твердых веществ "теряют" свои динамические свойства. Такой "жесткий" подход к структуре твердых веществ значительно обедняет теорию. В самом деле, если исходить из первичности функций распределения, то во главу угла следует ставить не образование жестких конструкций и движение структурных элементов рассматривать в рамках этих конструкций, а, наоборот, считать образование твердых веществ спедствием движения, которое видоизменяется в той или иной степени поп действием химических связей. Атомы (вообще структурные элементы) с этих позиций равноправны: их в системе подчиняется законам движения, и противоборство в образовании остова заключается, таким образом, в том, насколько структурные элементы сохраняют значение самостоятельных частиц или связываются сильными ковалентными связями. Очевидно, от степени "освобождения" от связей зависят многие свойства твердых веществ, в том числе и их реакционная способность, поэтому образование плотнейшей упаковки представляет один из частных моментов в движении взаимодействующих частиц. Значит, результирующий эффект взаимодействия f - стат. функции распределения и

У -волновой функции электронов будет выражаться в стремлении к образованию устойчивых структурных элементов, движение которых подчиняется статистическим законам. Этому стремлению подчиняется все многообразие изменений, происходящих в структуре твердых веществ, начиная от их образования, кончая процессами химических взаимодействий.

Следувт отметить, что собственно в химии, поскольку проблема наследственности не ставится, задачи целенаправленного синтеза решаются на основе стехиометрических законов. В энергетическом отношении поступирование ненаправленных и направленных сил приводят к разделению соединений на два больших класса, подчинию шихся самопроизвольно в неподчиняющихся законам стехнометрии. Причем вследствие того, что твердое тело считается макромолекулой, свойства его, в том числе и реакционная способность, рассматриваются в целом как для макромолекулы.

Детерминированность в химии твердых веществ приводит к образованию дискретного ряда соединений постоянного состава, в которых реализуется строго определенное энергетическое состояние атомов. Отсюда, естественно, каждая молекула или макромолекула обладает строго определенными составом и энергетическим состоянием. В структурном отношении особый интерес, как упоминалось выше, представляет остов, являющийся, согласно взглядам авторов, общим для всех веществ структурообразующим началом. Кристаллическая же решетка характеризует только вещества периодического строения. кристаллы. Считают, что существуют два главных структурообразующих фактора: ненаправленные силы межмолекулярного взаимолейстемя, отличающиеся дальнодействием, и направленные короткодействующие межатомные связи. Первый фактор представляет собой кристаппообразующее начало, обусловливающее плотную укладку структутных епинии в симметричные периодические структуры, отвечающие минимуму потенциальной энергии. Второй фактор ответствен за строение самих структурных единиц, а для твердых атомных соединений - и за порядок их соединения в структуре соответствующих твердых веществ. Это основной структурообразующий фактор" /45/. Влияние этих двух структурообразующих факторов сказывается прежде всего на том, что молекулярные твердые соединения, а также такие атомные вещества, как ионные кристаллы, подчиняются классическим законам стехнометрин, а именно закону постоянства состава: атомные твердые соединения не подчиняются этим законам, между тем они с совершенной точностью воспроизводятся в организмах н синтезируются путем химической сборки соответствующих структурных единиц на подходящих матрицах. Для получения атомных твердых соединений, находящихся в метастабильном состоянии, кристаллизания (обратный процесс отвердевания) непригодна: можно воспользоваться для этой цели только необратимыми процессами, попускающими строгое регулирование пересыщения системы взаимодействующих веществ, так как самопроизвольные необратимые пропессы (стеклообразование, гелеобразование и т.д.) приводят к получению аморфных веществ.

Однако, опираясь на чисто химические представления, необходимо иметь в виду, что развитие структурообразующих факторов приводит к особенностим функционального характера, присущим биологической наследственности. Поэтому проблема наследования химичеоких связей приобретает более общий характер-наследственности.

Как указывалось выше, идея сохранения как единство статики и динамики является следствием законов движения. Наследственность в этой связи рассматривается нами как общее явление природы; она непосредственно связана с динамизмом структуры и определяется

законами запрета и дозволении. В биологической наследственности ее инвариант связан с общей симметрией молекулы ЛНК ее спиралевилной формой. Важное же свойство виловой и инпивилуальной специфичности ДНК обусловлено асимметрией ее первичной структуры. уникальной последовательностью нуклеотидов вполь цепи молекулы. В пинамическом аспекте, подчеркнем, крайне существенна асимметричность, которая отвечает за принили комплементарности, реально осуществляющийся в "царстве асимметрии", начиная с общей асимметричности протопиазмы и включая асимметрию в пвижении наследственной информации. Комплементарность как высшая ступень организании материи воспринимается сейчас в качестве общего ориентяра пля суждений о направлении развития жимической организации вещества. В проблеме химической эволюции считается, что природа осуществияла отбор постепенно, шаг за шагом, стави каждый раз на все более высокую ступень химической организации только такне системы, которые выпеленись своими особыми качествами, а именно максимальной мобильностью как внутренних связей между элементеми, так и связей с внешним окружением" /46/. Но нужно отметить главное: в природе идея сохранения в живой и неживой материи осуществляется одинаковым образом, и наследственность поэтому реализуется опинаковыми путями. С точки эрения теории химической СВЯЗИ ВАЖНО ПОНИМАНИЕ ТОГО. ЧТО ХООМОСОМНЫЕ СТИУКТУВЫ ПРЕДСТАВляют собой жимические структуры (пусть они булут на самом высоком уровне эволюции), подчиняющиеся определенным кимическим законам. Однако изучение структуры и функции нуклеиновых кислот и всего процесса биосинтеза белка требует перехода от статики к динамике и учета взаимозависимости нуклеиновых кислот, белков, и пругих компонентов живого и окружающих его условий жизни, ибо "нуклеиновые кислоты играют ведушую роль в осуществлении потока информации, а поток материи и поток энергии обусловлены свойствами белков, в первую очерель важнейшим из них - каталитической активностью. Наряду с этим белкам принадлежит решающая роль в обеспечении структурной организации живой материи" /47/. Таким образом, участие ДНК в биосинтезе белка указывает на необходимость включения в понятие наспедственности присущего организму типа обмена веществ, характера взаимодействин организма с окружающей средой и воспроизводства себе подобных молекул ДНК (при участии белков-ферментов).

Обращая особое внимание на развитие открытой системы в тесной ее взаимосвязи с окружающей средой, отметим, что главные особенности наследственности проявляются в живой и неживой природе в действии принципов симметрии. В живой открытой системе, в которой идея сохранения реализуется в наиболее чистом виде — через редупликацию, а изменчивость — через процессы метаболизма, все химические реакции и физические процессы направлены на самосхранение и самовоспроизведение. Химической основой биологической наследственности является преимущественное влияние ковалентыных связей, благодаря которым образуются структуры с повышенным

запасом энергии, накопленной в виде энергии связи. Жесткая ковапентная связь не позволяет атомам и атомным группам, находящимся в момент структурообразования на высоком энергетическом уровне, переходить на самый низкий энергетический уровень, отвечающий
минимуму потенциальной энергии.

В неживой природе структурные элементы системы (атомы, ноны и молекулы) стремятся освободиться от прочных химических связей для того, чтобы образовать самопроизвольно новые кристаллические структуры, характеризующиеся более совершенной симметрией. Здесь идея сохранения выступает как противоположность этой тенденции: благодаря этому жимические связи в большинстве сложных твердых веществ до конца не разрываются, а переходят, изменяясь в зависимости от внешних условий, из одного соединения в пругое. В связи с этим можно предположить, что химическая уникальность биологической наследственности не столь уж уникальна, как это кажется на первый вэгляд, потому что белковые тела состоят из известных теперь органических молекул, в строенки которых преимущественную роль играют ковалентные связи, и функции их подчинжотся электронным функциям атомов. Другое дело, природа в процессе химической эволюции произвела отбор элементов и структур и погрузила в уникальную среду, в которой произошел синтез ДНК и других компочентов. Последние благодаря только этой среде приобретают все свои уникальные свойства,

Новым шагом в проблеме синтеза молекул ДНК не без основания считается работа Г. Кораны (США) /48/. Им осуществлен синтез фрагмента молекулы ДНК на основе всех 77 нуклеотидов в одном из коротких генов дрожжевой клетки. Но стыковка блоков нуклеотидов осуществлялась ферментативным путем с помощью полинуклеотидингазы. Более того, вновь синтезированный ген оказался совершенно неактивным: в нем недоставало регуляторных участков. После выяснения структуры этих участков в природном гене был синтезирован ген, состоящий из 206 нуклеотидов. Однако и он оставался неработоспособным, пока его не вшили в молекулу ДНК одного из вирусов, а этот последний не был включен в состав бактериальной клетки. Следовательно, потребовались опять таки ферменты вируса и бактерии, чтобы заставить искусственный ген производить нормальные молекулы РНК.

Не вдаваясь в подробности процессов биосинтеза и особенно биокатализа, можно отметить, что в биосистемах повторяются те же закономерности, что и в неорганической природе, но с большей разветвленностью связей и глубиной, т.е. на более высоком, качественно новом уровне. Поэтому не случайно в последние годы наметился при изучении роста кристалиюв /49/ и синтеза биокатализаторов /50/ в какой-то степени единый подход. Отметим так называемый "информационный подход" /49/, который, как будет видно из последующего изложения, подтверждает те представления о механизме роста кристалиов, которые обсуждались нами в предыдущих главах.

Прежде всего система кристали-раствор рассматривается в неравновесном состоянии как динамическая система. При этом если удерживать систему вдали от равновесия, то необходимо чем-то постоянно компенсировать происходящее в ней прирашение энтропии. т.е. "подпитывать" систему свободной энергией, которая используется ею для "управления" определенными реакциями, не допуская перекода системы из состояния "увядания" в инертное или "мертвое" состояние равновесия. Такая динамическая система с подпиткой свободной энергией рассматривается как стационарная система, находящаяся в стационарном состоянии, характеризующемся минимальным приращением энтропии. Если же представить систему кристали-раствор как систему кристали-множество кристалиообразующих частиц. то процесс роста кристалла можно оценить (на основе принципа самоорганизации материальных систем /51/) как автоматический процесс образования и функционирования системы из элементов, имеюших сложную структуру собственных силовых полей, по программе, заданной взаимным расположением силовых полей исходного сочетания элементов. Рост кристалла требует определенной сортировки частии и их отбора по относительной способности вхождения в кристали. При отборе каждая частица из множества частии имеет свои "селекционные способности". Отбор можно рассмотреть как статистический процесс необратимых химических реакций ограничениями в виде определенных правил, диктуемых условиями кристаллизации и свойствами отдельных иснов и молекул и их сочетаний. Рост кристалла, следовательно, представляет собой отбор из множества частиц, и только определенного сорта, связанный с динамическими свойствами системы,

Рассмотренный механизм кристаливзации свидетельствует, что рост кристалиа осуществляется по принципу самоорганизации, структурным основанием которой является множественность элементов и разветвленность связей между ними, ведущих к возникновению целостности /52/. При самоорганизации системы реализуется некоторый алгоритм переработки информации, заложенный в структуре самой системы, "жизнь" системы состоит в реализации ее внутреннего алгоритма, а также в последовательной смене состояния ее элементов. Внешняя форма кристалиа во время роста, например, меняется при изменении внешних условий, но в пределах, определяемых структурой кристалиа.

Интересно отметить, что в соответствии с нашим представлением о ядре наследственности, определяющем периодическую структуру растущего кристалла и изменение его внешней формы, информационный подход предопределяет процесс роста кристалла как процесс, происходящий по программе, по которой отбор является процессом детерминистическим, динамически развивающимся в условиях определенности и непрерывности. При этом любая последовательность событий роста или распада инструктирует свое собственное воспронзведение, т.е. в процессе роста кристалла все частицы раствора (среды) все время обмениваются частицами поверхности (кристалла).

информацией по каналам прямых и обратных связей. Обратная связь осуществляется от следствия к причине либо по принципу: "чем больше — тем больше" (положительная обратная связь), либо по принципу "чем больше — тем меньше" (отрицательная обратная связь).

Роль относительной свободы частиц, движение которых подчиняется статистическим законам, выражается в том, что кеждая кристалпообразующая частица в среде характеризуется индивидуальным объемом информации, определяющим ее селективную способность по отношению к растушему монокристаллу. Селективная ценность выражает, следовательно, исполнятельное свойство частиц, их своеобразную
способность оценивать шансы на выживание и сохранение наиболее
устойчивого состояния на кристалле. Для оптимальной работы отбора необходим некоторый компромисс между точностью (с соответствующей "жесткостью") и динамической гибкостью (здесь как раз
уместно сравнение с компромиссом между жесткостью химических
связей и влиянием законов движения частиц). Продуктивность отбора оптимизируется путем приближения к наибольшей селекционной
ценности всей системы частиц, находящихся в данных условиях. Рассмотрим некоторые итоги.

- 1. Исследования в области химии природных соединений рационально связывать с эволюционной химией, решающей задачи развития природных соединений до компонентов живого организма. Как известно, эволюционная химия рассматривает пути усложнения соединений как в смысле строения, так и в функциональном отношении, обращая особое внимание на биологические катализаторы.
- 2. На наш взгляд, существенным шагом вперед в области познания развития природных соединений является открытие матричного синтеза полипептидов на полимерах Р.Б. Мерифельдом /53/ и кимической сборки на поверхности твердых веществ В.Б. Алесковским /45/. В эволюционной кимии это открытие не получило существенного развития.
- 3. В матричном синтезе привлекает особое внимание получение стехнометрических соединений молекулярного строения в неравновесных условиях. Причем эти соединения в равновесных условиях не получаются, но устойчиво существуют в виде фрагментов в кристалических соединениях. Значит, атомы, образующие в равновесных условиях аморфные вещества, значительно сокращают свои "творческие возможности" (по Алесковскому), входя в структуру кристаллов или матричных соединений. Но при матричном синтезе эти возможности в какой-то степени могут быть реализованы.
- 4. Матричный синтез, а не кристалиизация является ориентиром для химической эволюции природы до биологической наследственности.
- 5. Вследствие того, что только при матричном синтезе возможно образование метастабильных, энергоемких структур, первичным элементом при конструировании биологических матриц является, повидемому, биоорганическая матрица.
 - 6. Очень важно, что при химической сборке, как и при получе-

нии монокристалнов, требования точны (или, как говорят, селекционной ценности) соблюдаются при наличии как можно более простых структурных элементов. Энергетически программа для самооргани зации закладывается полем взаимодействующих частиц: в химичеокой сборке — матрицей, при выращивании монокристалиа — ядром.

7. В природных процессах минералообразования, в которых преимущественно реализуются равновесные условия кристалиизации, значительную роль играют статистические законы движения. В связи с этим не случайно множество индивидуальных соединений кристалнизуется в небольшое число минералов, практически представляющих собой твердые растворы неустойчивых в свободном состоянии соединений постоянного состава (по Курнакову) или ряды однотипных соединений постоянного состава (по Алесковскому).

Таким образом, воспроизводимость состава, строения и свойств твердых веществ, особенно атомных твердых соединений, при матричной сборке составляет сущность наследования жимических связей. Воспроизводимость же строения в природных процессах минералообразования имеет существенную особенность. Она заключается в том, что структурообразование, отвечающее за матричный синтез, подчивяется кристаллизации. Сложная структурная постройка, облапающая. за счет ковалентной связи повышенным запасом внергии, вряд ли может, например при полимеризации или поликонденсации, обладать периодическим характером. Очевидно, образование двух-, трехмерных периодических структур возможно только при кристаллизации. В сложных соединениях, например типа силикатных или алюмосиликатных, исключительная роль, как мы видели из предыдущих глав, принадлежит катионам: от них зависит образование островных, цепочечных, слоистых и каркасных структур. Спедовательно, воспроизводимость в природе указанных структур зависит от электронного СТРОСНИЯ КАТИОНОВ, И В СВЯЗИ С ЭТИМ КАТИОНЫ ЯВЛЯЮТСЯ НОСИТЕЛЕМИ наследственных признаков. Известно, что точность матричной сборки соединений определяется свойствами и структурой самих матриц. Поэтому матрицы, характеризующиеся периодической структурой, должны обеспечивать большую точность и воспроизводимость матричного синтеза. Однако активность матриц зависит от того, насколько сохраняется полученный при кристалинзации остов, а сохранность остова, в свою очередь, обусловиивается прочностью связи кристалиробразующего структурного элемента с остовом.

Ясно, что при таком рассмотрении имеем два остова: катионный (динамический) и анионный (статический), причем после отвердевания вещества последний представляется как носитель строения вещества. Наиболее четко катионный остов проявляется в простых ионных соединениях: в растворах или расплавах ему соответствует пространственно однородное распределение подвижных частиц. В случае преобладания ковалентной составляющей связи статистическое распределение видоизменяется в сторону образования катионных (координационных) группировок.

Структурирование анионных группировок, сопровождающее про-

цесс кристализации, исправляет, очевидно, пространственное положение, и катионные группировки как таковые обычно теряют собственное значение. Весь интерес заключается в том, что они снова
начинают функционировать при разрушении структуры твердого вещества. В отличие от анионных группировок, строение которых строго
определяется электронным состоянием центральных атомов, катионные группировки образуют полиэдры самого различного характера
(октаздры, семивершинники, додеказдры и др.), что объясняется как
раз результирующим эффектом взаимодействия f — статистической
функции распределения и у — волновой функции электронов (чем
больше координационное числю катиона, тем сильнее, очевидно, влия—
ние f — функции).

В матричном синтезе соединений главное внимание обращается на функциональные группы, облекающие остов (макрорадикал) дан-. ного вещества. Причем в остовной гипотезе, возникшей под сильным влиянием полимерной жимии, строение (мерность) остова поступируется, и поэтому, как правило, взаимное влияние остова и функциональных групп не обсуждается. Классификация химических соединений на этой основе значительно упрощается и вместе с тем принимает больше формальный характер. Что касается природных соединений, то классификация и функциональные отношения атомов в них (структурных элементов) неизмеримо усложняются. Если в качестве остова по аналогия взять постройку из кремне- или кремнеалюмокиспородных группировок, то в качестве функциональных групп полжны выступать кислородно-метальные группы. В отличие от гидроксильных групп, расположенных на поверхности или по каналам силикагельного остова, кислородно-метальные группы находятся не только на поверхности, но и в объеме остова, и, что весьма важно, свези между катионом и кислородом неодинарные. Поэтому затруднительно отдавать предпочтение в структуре твердых веществ анионной или катионной группировке: по прочности жимической связи большее значение имеют анионные группировки, в функциональном же отношении катиснам принадлежит основная роль в формировании в целом структуры соединений. Впрочем, в самих анионных группировках следует учитывать особенности изоморфного замещения, как, например, /45/

$$[\boldsymbol{\mathsf{W}}]_{\alpha} A \stackrel{\Pi}{-} [\boldsymbol{\mathsf{W}}_{l-x} \boldsymbol{\mathsf{\Pi}}_{x}]_{\alpha} A \dots$$

Таким образом, в согласии с соотношениями между f -функцией атомов и у -волновой функцией электронов воспроизводимость
природных соединений по матричному принципу обусловливается образованием в расплавах и растворах развитых координационных
группировок, в которых сочетаются ионный и ковалентный типы связей, определающие статистическое и детерминированное (в целом
динамическое) поведение атомов. Координационные группировки обпадают прежде всего достаточной пабильностью и в то же время
отвечают преобладанию кристаличаещии в природных процессах мине-

рапообразования. Поэтому в строении сложных гетеродесмических соединений основная функциональная роль атомов как структурных элементов проявляется в тонкой игре анисных и катионных функций: если для атомов некоторых элементов, например С, Si, P, Ge, N, As, S, Se, характерны прочные ковалентные связи и образование аниснных группировок, то для атомов I и II групп периодической системы и элементов переходных групп наиболее вероятны ионный тип связи с большим координационным числом или образование координационных групп. В отличие от жестких кремнекиспородных матриц координационные матрицы ближе к молекулярным (биологическим) матрицам: они существуют в среде (в расплаве или растворе), подвижны и полифункциональны.

При образовании координационных структур роль матриц начинает сказываться практически с предзародышевого состояния (явление предкристаллизации). Самопроизвольная кристаллизация, особенно простых нонных веществ, как будто не требует для объяснения матричного понятия. Но представления о матричном механизме образования и роста кристалиюв становятся необходимостью при рассмотрении структуры и меженизма реакций в случае сложных соединений. В отличке от структур с преобладанием ковалентных связей координационные матрицы характеризуются тем, что каждый слой вещества не завершает структуру соединения, синтезируемого на матрице, сам выступает в качестве матрицы для спедующего слоя, т.е. не требуется специальной полготовки матрицы. Отметим еще одну не менее важную особенность образования соединения по матричному принципу, которая заключается в том, что каждый катион, будучи элементом матрицы, проявляет в предзародышевом состоянии коноталлического тела как индивидуальные, так и коллективные свойства. Последние сохраняются и в процессе роста кристациа, обусновливая образование топологически закономерного пространства, которое составляет на микроуровне поверхность раздела между фазами.

Топологическая связность частиц (катионов), в основе которой лежат статистические законы движений, приобретает характер химической связи (прежде всего исиной) за счет анионов и анионных группировок, т.е. анионы как бы заполняют пространство между катионами. Здесь следует обратить внимание на кажущееся противоречие: принято считать, что не анионы, а катионы заполняют пространство между анионными группировками. Но противоречия здесь нет, так как вслед за образованием мостиков анионы, если имеются на то усповия, самопроизвольно конденсируются, строя, как указываются выше, слои, цепи и каркасы, и катионы оказываются замкнутыми в них. В этом как раз и заклы зается особенность динамической кристаллохимии /54/, полагающей в основе архитектурной постройки взаимодействие катионов и приспособление к ним различных структурных фрагментов.

Бзаимодействие крупных и средних катионов. Топотаксический механизм реакций в твердых веществах

Известно, что кристалложимия, в том числе и динамическая, не вдаваясь в подробности механизма кимических реакций, рассматинвает общие принципы формирования структур неорганических соединений; идея о смешанных каркасах, возникшая из проблемы взаимовлияния крупных и средних катионов, дает возможность интерпретапии "застывших" структурных построек с учетом физико-жимических свойств в условий образования соединений. Каркасы смещанного типа строятся из полинговских полиндров, в которых "1) заседяющие каркас катисны функционально равноправны с жимической точки эрения и 2) вершины всех коорденационных полиэдров разделены между партнерами по каркасу таким образом, что каждый аннон-лиганд принаплежит двум и только двум катионам каркаса" /54/. По существу указанные условия не выходят за ремки правил Полинга, и заполнение всего пространства полиадрами (стереохимическое условие) и учет стехнометрии (химическое условие, подчерживающее химичеокую индивидуальность атомов) позволяют предложить общую формулу каркаса, в целом отличающуюся от формул, принятых в остовной гипотезе В.Б. Алесковского /45/:

$$[M_m T_n X_{(mp+ng)/2}]_{\infty \infty \infty}^{[m(W_m - \frac{1}{2}pW_x) + n(W_y - \frac{1}{2}gW_x)]}, (1.5.1)$$

где M и T — полиэдры разных сортов, образующие каркас со стехиометрией M: T = m: n; W — валентность M —валентность M —валентность M — валентность M — валентность M — валентность M — валентность лиганда M: M —

Суммарный заряд комплекса, следовательно:

$$Q = \left[m \left(W_m - \frac{\rho W_x}{2} \right) + n \left(W_T - \frac{g W_x}{2} \right) \right]. \tag{1.5.2}$$

Q в зависимости от m: n и значений W_m и W_T может быть равным или нупо (комплекс нейтральный), или отрицательным. В последнем случае заряд компенсируется дополнительными катионами. Общая стехнометрия соединения при этом должна подчиняться формуле

 $A_{\kappa} \left[M_{m} T_{n} X \frac{pm+qn}{2} \right]^{\alpha}, \qquad (1.5.3)$

где $K = W_A$ и W_A — валентность дополнительного катиона. В формуле (1.5.3) в роли ядер T — полиздров могут находиться B^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , Se^{6+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} , W^{6+} , в функции ядер M — полиздров — Mg, переходные металиы и др.; в качестве лигандов — Cl^{-} , O^{2-} , F^{-} , J^{-} и др.

Из соотношений (1.5.1) и (1.5.3), по мнению авторов работы /54/, вытекает критерий для определения роли того или иного атома в "застывшей" кристаллической постройке. Если катион входят в состав устойчивого каркаса, подчиняющегося (1.5.1), то есть основание говорить об его авионообразующей функции, имея в виду то обстоятельство, что включающий данный катион М — Т — Х—комплекс обладает отрицательным зарядом. В противном случае ему отводится катионная функция (A).

Частным случаем формулы (1.5.1) является /54/

$$[M_m T_n O_{3m+2n}]_{\infty\infty\infty}^{[m(W_m-6)+n(W_{\tau}-4)]}, \qquad (1.5.4)$$

показывающая трехмерную связь из октаздров и тетраздров ($W_{x}=2$, лиганд X — атом O, p=6, q=4).

Из формул (1.5.1) и (1.5.4) вытекают следующие закономерности кристалических структур: "1) смещанные каркасы возникают не при любых, но при дискретных сочетаниях химически индивидуальных центральных в полиэдрах катионов; 2) смещанные каркасы могут существовать лишь для определенных сортов полиэдров; 3) устойчивость кристалических построек определяется возможностью вхождения в пустоты смещанных каркасов дополнительных (щелочных, щелочноземельных) катионов для компенсации общего заряда комплексного радикала" /55/.

Весьма важно и то, что указанные закономерности (по формулам (1.5.1) и (1.5.4) позволяют решать задачи прогнозного карактера (обратные задачи): определять возможность получения данного соединения и границы его устойчивости, если задаются заряд каркаса (Q), сорт полиэдров (Ми Т) (стехиометрические соотношения полиэдров при этом переменные). Например, по формуле (1.5.1) можно определить в классе фосфатов, арсенатов и других соединений ($W_T = 5$, p = 6, q = 4, $W_m = 4$) существование нейтрального каркаса (т.е. $Q = [m(W_m - \frac{1}{2}\rho W_x) +$

 $+ n(W_{T} - \frac{1}{2} q W_{X})] = 0$) при m : n = 1 : 2 ($ZrP_{2}O_{7}$, $SiP_{2}O_{7}$). По той же формуле выясняется, что при $W_{m} = 4$ и р = 6(Zr, Ti, H_{f}) для силикатов и германатов ($W_{T} = 4$, g = 4) нельзя построить нейтральный каркас, поскольку

 $[m(W_m-\frac{1}{2}\rho W_*)+n(W_r-\frac{1}{2}qW_*)]=Q=-2$ при m=1 и n — любом целом числе, а при m=2, n=3.5.7.9 (n=2t+1, $t=1.2,\ldots$) Q=-4. Следовательно, заряд подобного смешанного каркаса определяется числом M — катионов и их валентностью и не зависит от числа n тетраздров, приходящихся на один M — катион. Если соединения с указанным каркасом подчиняются формуле (1.5.3) (т.е. заряд каркаса компенсируется крупным катионом), то при $K=Q/W_A=$ const m=const они становятся устойчивыми при любой стехиометрии m:n (например, $Na_*[Zr(Si_*O_*)]$, $Na_*[Zr(Si_*O_*)]$.

Мы видим разнообразие комбинации из Si-тетраэдров, оно связано с нейтральностью минала SiO $_{2}$ (W_{T} -4) = 0. В Zr-силикатах Si-

тетраэдры образуют замкнутые конечные и бесконечные Si -радикалы. Ионы-компенсаторы в этих случаях нейтрализуют заряд тех
О -атомов, которые помещаются в узлах M - O - T. При нейтральности минала SiO_2 устойчивость смещанного каркаса будет зависеть от M - атома, устойчивость всего соединения – от A + Mкатионов.

Интересно изоморфное замещение в структуре, допускаемое функ-

циональным равновесием ядер полиэдров и правилами Полинга на мостиковых лигандах (II правило): структура остается устойчивой, если имеют место гетеровалентные замещения A + M - A' + M'. Причем замещение М - М осуществляется на партнере по диагонали и сопровождается либо замещением А — А по парадлельной (чаще обратной) диагонали, либо увеличением числа К. Стехиометрия (при W = 4, q = 4) играет второстепенную роль и мало влияет на устойчивость структуры. Соблюдение 11 правила Полинга становится особенно необходимым при заряде центрального Т-ядра, большем 4. Возможны различные схемы изоморфных замещений: при m: n<1:2 сохранение стехнометрии при замещении М-М возможно лишь при изменении заряда каркаса Q и парадлельном замещении Т (и часто А) катионов. В работе /55/ отмечается, что при двойном изоморфизме М - катион замещается соседом (М') на ферсмановской диагонали, одновременно Т-катион - близлежащим партнером (Т¹) по периоду (горизонтали) или по диагонали, параплельной основной диагонали (М - М'). Например, от гранатоподобной фазы $Na_4\{Zr_2[S_iO_4]_3\}$ (m:n=2:3, Q=-4)формальной заменой Zr - Sc и Si - V приходим к Sc. V -Na 3 Sc2 (VO4)2 (m:n=2:3, HO Q = -3),гранату при двойном же замещении Zr -- Mg (Sc -- Mg) и Si -- S (V-S) происходит образование каркаса лангбейнита

$K_2Mg_2[SO_4]_3$ (m:n=2:3, Q=-2).

Спедует отметить, что представление о смещенных каркасах явилось тем связующим звеном, которое объединило I и II главы кристаллохимии и, более того, дало теоретической кристаллохимии новое направление - динамическое. По этому поводу В.В. Идюхин делает следующее заключение: "Кристаллохимический анализ взаимопействия крупных и добавочных катионов дает основание говорить о силикатах (фосфатах и т.д.) щелочных (щелочноземельных) катнонов. либо о смешанных Na, Ca = Na, TR =, Na, Zr - силикатах, либо о цинко-, скандий-, титано-, цирконосиликатах (кобальтоарсенатах и т.д.) щелочных катионов. В обоих случаях термины постаточно четко отражают (и дифференцируют) и суммарную, и раздельную роль как крупных, так и средних катнонов" /56/. Для динамической кристалиохимии, как отмечалось выше, характерно своеобразно выраженное "взаимодействие крупных и средних кетионов". Оно, безусловно, отражает в обобщенном виде роль катионов в процессе формирования структуры соединений.

В работе /44/ мы рассматривали динамизм структуры соединений в связи с электронной функцией катионов и его карактерное. проявление связывали с топотаксическими реакциями. Обращая особое внимание на топотаксические реакции, мы старались усмотреть в них причину генетической связи между синтезированными и природными соединениями. Некоторую разрозненность результатов, полученных при этом, следует относить к тому, что, стремясь придать структурам соединений (силикатов) кимическую трактовку, невольно гипертрофировали проявление так называемых направленных связей. В действительности, более плодотворным оказывается кристаллохимический подход, особенно в его динамическом аспекте: взаимосвязь между структурами различных соединений, обусловленная взаимоотношением крупных и средних катионов, позволяет рассмотреть топотаксический механизм реакций как наиболее общий, имеющий преимущественное значение в природных процессах минералообразования. Причем нужно подчеркнуть (на этом более детально остановимся в дальнейшем изложении), что топотаксический механизм реакций имеет особенности, которые зависят от роли катионов (крупные и средние) в структуре соединений.

Изучение "чистых" крупнокатионных силикатов легло в основу Полавы кристалиомими силикатов /16/. Топотаксический механизм реакции, непременно связанный с функцией катионов, обнаруживается в процессах гидратации — дегидратации Са — силикатов, Са — гидросиликатов и Na,Ca — гидросиликатов, являющихся компонентами цементного камня. Прежде всего — кристалиохимический под код наглядно деменстрирует родственность всех кальциевых соединений в системе CaO-SiO₂-Na₂O-H₂O — на основе главного строителя — катиона Са, заселяющего все октаздрические пустоты плотнейшей упаковки из атомов кислорода и гидроксильных групп. Например, структуры СаО и Са(ОН)₂ "можно представить

как укладку плоских слоев из октаздров, сочлененных по ребрам, причем внутри слоя и в общем каркасе легко выделяются бесконечные колонки (или ленты) из Са-октаздров /57/.

В структуре высокотемпературной модификации $d - C_2 S$ отмечается укладка чередующихся слоев, в качестве одного из них выступают Са-колонки ("фрагмент структуры силиката, представляющий соединение Са — полиэдров с 8, 9, 10 и 12 гершинами и сохраняющий код первоначальной СаО"), а в другом слое — смещанная сетка из чередующихся октаздров и тетраздров.

Топотаксическая реакция наблюдается в переходе $\alpha - C_2 S - \alpha - C_2 S$. Здесь наблюдается деформация Са — полиэдров, но

композиция структуры сохраняется. Спедовательно, структурная трансформация в ряде соединений: $\alpha - C_z S - \alpha' - C_z S$,

 $A'C_2S \to \beta - C_2S$, а также $\beta - C_2S \to \gamma - C_2S$ сопровождается изменением в окружении Са в стержне ленты (уменьшение к.ч. до 6) при сохранении последней. Однако в итоге колонка распадается на отдельные блоки, состоящие из 2Ca + 6Si —полиэдров. В связи с сохранением фрагментов структуры интересно рассмотреть сатвердение цемента, происходящее в присутствии щелочесодержащих добавок. При реакции

Ca2SiO4+Na2SO4+H2O-CaNaHSiO4+CaSO4+NaOH

не происходит коренной перестройки исходных структур. "В них, повидимому, происходит расчиенение остова на отдельные блоки-фрагменты смещанных каркасов: чисто Na —слой из Na2SO4 остается и может быть основой формирования кислого гидросиликата, а слой сеток из октаедров и тетраедров сохраняет свое строение с заменой пары (Na+S) на (Ca + Si)", — такова по крайней мере новейшая трактовка затвердения в цементной композиции, отличающаяся от трактовки Ю.С. Черкинского /58/, представляющего этот процесс как гидролиз Ca2SiO4 и полимеризацию Si(OH)4, и

представлений В.Б. Алесковского /45/, объясняющего его на основе деструкционного-эпитаксиального превращения.

Принципиальная схема гидратации C_2S и возникновение высокоосновных гидросиликатов кальция, согласно данной трактовке /57/, выглядят следующим образом. Миграция молекул H_2O внутры A_2S может вызвать расчленение структуры C_2S

на блоки из Са - лент с последующим формированием портландитовых блоков, состоящих из Са - ОН - полиэдров.

Гидротермальный синтез гидросиликатов кальция представляется как соединение цепочек Ca(OH)₂ и C₂S. Точно такой же механизм гидратации характерен и для фазы TSH(3CaO·SiO₂·H₂O); тиллентовые – куспидиновые пенты в процессе гидратации распадаются на сдвоенные колонки из Ca – полиэдров, где анионы кислоророда замещаются расповеликими им группами OH по схеме

 $CaO_6 + CaO_6 = [Ca_1O_{10}]^{-6} - CaO_2(OH)_4 + Ca_2(OH)_4 = [Ca_2O_2(OH)_8]^{8}$ Такая же ситуация имеет место для делианта (фазы Y), она порождается (точно так же, как и для указанных выше структур) единой архитектурной деталью всех трех структур — "стенками" Са(ООН).

Упивительное по изяществу кристаллохимическое объяснение топотаксической реакции С4А3 — С4А3Н3 можно найти в "Очерках по структурной минералогии" Н.В. Белова /16/. С₄А₃ (четыреккальциевый триалюминат) имеет структуру содалита Na₂Al₂Si₂O₁₂), которая представляется как "вязаная" (с алюмокремнекиспородным каркасом) или как укладка ажурных "китайских фонарей" из Si-, Al - тетраэдров. Содалитовый мотив повторен в С4А3. Все тетраэдры заняты А1, в окнах каждого фонаря -Са. в центре фонаря для компенсации валентности вместо клора кислород. При гидратации кубического алюмината до С4А3Н8 = 4CaO · 3A1₂O₂· 3H₂O призматические кристаллы остаются однородными и сохраняют форму, но рентгенометрический анализ обнаруживает многие существенные изменения в дифракционной картине. Топотаксический характер реакции $C_4^{A_3} - C_4^{A_3}^{H_3}$ выражается не только в сохранении формы, но и проекции электронной плотности у $\mathsf{C}_{A}\mathsf{A}_{3}$ и $\mathsf{C}_{A}\mathsf{A}_{3}\mathsf{H}_{3}$ вдоль псевдочетверной оси. Однако существенные изменения структуры дает боковая проекция (на нецентриро-

Структурное рассмотрение $C_4A_3 - C_4A_3H_3$ приводит к модели разрезанных кубооктавдров в $C_4A_3H_3$ плоскостью $\langle 100 \rangle$.

При разрезании фонаря происходит разложение навесовского полиэдра, выполняющего внутреннюю полость китайского фонарика, на четыре октаэдра (все октаэдры пусты, четыре вершины центрального тетраэдра — атомы Са, прочие 12 вершин атомы О). В сухом алюминате четыре октаэдра укладываются в трехмерную фигуру — двухоманный тетраэдр, в гидрате та же четверка становится плоским одноэтажным ромбом. Доказано, что под действием молекул Н₂О

катионы Са "топотаксически" смещаются в более обычные для них "клинкерные" позиции, в октаздры, некогда пустовавшие, когда в половине их вершин были атомы Са. В павесовской четверке все вершины теперь стали чисто анионными (кислородными и гидроксильными). Известно, что плоские одноэтажные слои из Са-октаздров характерны для всех клинкерных Са — соединений, начиная с портландита (гашеная известь Са(ОН) 2) и кончая трехкальциевым

силикатом С₃5 , и по аналогии одноэтажные слои должны карактеризовать также быстро схватывающиеся адюминаты. В /16/ дано также оригинальное объяснение механизма перемешения катионов кальция и разрыва связей в фрагменте [Al2O7], определяющего по существу гидратацию катионов кальция с образованием портланцитовых блоков.

Трансформационные преобразования в структуре соединений (в частности, силикатов) могут быть объяснены "расшеплением" смешанного каркаса с образованием плоских сеток, слоев, колонок и смешанных радикалов. В случае дискретных полиэдров (октаэдров и тетраэдров), согласно /55/, когда расшепление приводит к появлению свободных (висячих) вершин, формула (1.5.1) преобразуется в следующую:

$$\left[\mathsf{M}_{m}\mathsf{T}_{n}\mathsf{X}_{\frac{p,m+q,n}{2}+mp_{2}+ng_{2}}\right]^{m}\left[\mathsf{W}_{m}^{-}\mathsf{W}_{x}(p_{2}+\frac{p_{2}}{2})\right]+n\left[\mathsf{W}_{\tau}^{-}\mathsf{W}_{x}(q_{2}+\frac{q_{1}}{2})\right],$$
(1.5.5)

где P_1 , q_1 число поделенных, P_2 , q_2 – число висячих вершин у M – и T – полиэдров (P = P_1 + P_2 , q = q_1 + q_2). Формула (1.5.5) может быть использована и для случая гомогенных каркасов, когда m = 0. Тогда (1.5.5) приобретает вид

$$\left[T_{n}X_{n(\frac{q_{1}}{2}+q_{2})}\right]^{n\left[W_{T}-W_{X}(q_{2}+\frac{q_{1}}{2})\right]}$$
(1.5.6)

Для известных модификаций кремнезема — нейтральной трехмерной связи из Si — тетраэдров (получаем q = 4, m = 0, W_T = 4, W_T = 2)

В табл. З приведены общие формулы и типы силикатов, получаемые при различных значениях чисел мостиковых ($\mathbf{q_1}$) и висячих ($\mathbf{q_2}$) вершин.

Если учесть еще формулу для ленты $(T_n O_{3n-2})^{(n-2)(W_1-6)}$, то последовательность изменения структурных фрагментов можно представить как

Таблица З. Структурные элементы соединений (силикатов)

Общая формула	Тип силиката	f _{Si}	Структурный фрагмент
q=0, q ₂ = 4 [TO _{4n}] n[W _T -8]	SiO ₄]; моно-	0,250	[SiO ₄] opтогруши в Ca ₂ SiO ₄ ,Ba ₂ SiO
$q_1 = 1; q_2 = 3$ $\begin{bmatrix} T_2O_{3,5n} \end{bmatrix}^n \begin{bmatrix} W_T \end{bmatrix}$	[Si ₂ O ₇] димер -7]	0,286	moprorpymia [Si ₂ O ₇] ⁶⁻ NaBa ₃ [Si ₂ O ₇] (OH).
$q_1 = 2, q_2 = 2$ $[T_n O_{3n}]^{n(W_T - 6)}$	[SiO ₃] n; непре- рывная цепь в одном измерении или кольцо	0,333	[Si ₃ O ₃] ⁶⁻ KONIBHO B & -BaSiO ₃ · · 0,1H ₂ O.
$q_1 = 3; q_2 = 1$ $ [T_n X_{2,5n}]^{n[W_T - 2,5n]}$	[Si ₂ O ₅]; непре- М] рывная в двух измерениях	0,400	[Si ₂ O ₅] ⁴⁻ слой в
TnO2,5n n WT			a.
$q_1 = 4; q_2 = 0$ $ \left[T_n X_{2n} \right]^n \left[W_T - 2 \right]^n $	[SiO ₂] n; непре- рывная в трех W измерениях	0,500	каркас в SiO ₂
$\begin{bmatrix} \mathbf{T_{nO}_{2n}} \end{bmatrix}_{\infty}^{n \begin{bmatrix} \mathbf{W_{T}} - \mathbf{W_{T}} \end{bmatrix}}$			

или каркас — слой — лента — кольцо — двортогруппа — ортогруппа. Причем спедует заметить, что каждый член указанного ряда является целым семейством соединений с характерным строением.

Определяющая (руководящая) роль катиона Са (и вообще крупных катионов) понимается как "изначальность" в построении архитектурного остова структуры /59/, а именно в построении наиболее характерных инкрементов структур силикатов: оливиноподобных и тиллентовых лент конечной ширины и бесконечных сплошных стенок периклазового - портландитового типа. Причина изначальности катионов была выявлена уже в "Спней книге" Н.В. Белова /60/ на основе идей о соотношении функций катисиных и комплексных анионных мотивов, и в этом отношении кристаллохимический подход остается наиболее полным и экспериментально обоснованным. Но руководствуясь идеей приспособления анионных мотивов к катионным, нужно иметь в виду указания Н.В. Белова: "Формально кристаллохимия рентгеноструктурный анализ - дает лишь статическую характеристику соединений, однако структуру, полученную для твердого соединения, мы приписываем тому же соединению и в динамической обстановке физической химии" /16/. В свете этого представления учет динамической обстановки означает определение динамических структурных единиц, как например уголковой "молекулы" Si потенциальными связями /16/ или двуядерных динамических единиц тина Si₂O₃(OH)₂, Si₂O₃F₂ /61/. Кроме того, по-видимому, не менее интересно поведение катионов, например Са, по отношению к киспороду, которое подчиняется статистическим законам движения, с одной стороны, и ионному характеру связи, с другой. Ионный характер связи, например в СаО, обусловливает высокую температуру ее плавления: до высокой температуры сохраняется типичная для кристаллической структуры координация атомов кислорода вокруг

кальняя, о чем свидетельствует высокая энергия атомизации (Z A = O = 253,5 ккал/моль) и энергия образования пары деффектов Шоттки

(Е т = 55 ккад/моль) /62/. Высокой температурой плавления обусовлена определенная особенность реакционной способности окисных исиных соединений. Здесь более важно, что вследствие высокой координирующей способности крупные катисны постоянно организуют или сохраняют структуру, но это не значит, что они "намертво" удерживают окружающие их анисны или анисные группировки. В динамическом отношении друг к другу находятся поэтому как катионы, так и анисны, но вследствие того, что катионы постоянно находятся в окружении аниснов (число которых, как известно, определяется зарядом и размером катионов), то относительная подвижность их несравненно ниже, чем динамических единиц структуры. Очевидно, в расплавных системах с участием окислов их реакционная способность будет обусловлена ионами кислорода, котя руководящая

роль в ностроении структур остается за крупными катконами. Наоборот, в твердых соединениях, когда анконы связаны друг с другом в группировки, например в кремне— или алюмокислородные, катконы проявляют значительно большую подвижность (на этом как раз основана топотаксическая реакция $C_4A_3 - C_4A_3H_3$).

Сохранение кода первоначальной окиси кальдия, как отмечалось выше, в системе CaO — SiO объясняется прежде всего соотношением Ca: O: Si: от него зависит переход от бесконечных сплоиных стенок периклазовопортландитового типа через тиллентовые ленты к оливиноподобным лентам конечной ширины. Если в системе имеет место избыток окиси кальдия (или гомогенные анионные группировки О², OH), то сохраняются кальдий-кислородные инкременты структур. В тех случаях, когда начинают преобладать кремекислородные анионные группировки, структура соединений формируется на уровне конкуренции за обладание анионом кислорода. Здесь возможно образование ненасыщенных динамических единиц типа обладание высоном кислорода. Здесь или Si 2O3 (OH) 2, Si 2O3 F 2, последние после насыщения связей

или Si₂O₃(OH)₂, Si₂O₃F₂, последние после насышения связей оседают в виде диортогрупп во всех соединениях с инкрементом типлеитовой лентой из Ca - октаздров.

Топотаксический механизм реакции, который обычно поступируется в данном случае на основе определяющей роля Са, обусловливается избытком анионов кислорода, благодаря которому при гидратации и дегитратации цементных минерапов сохраняются постройки из Са-полиэдров (ленты в C_2 S, слои в CS, Ca - мотив в C_4 A $_3$ H $_3$ и т.д.).

Степень связывания кислорода в расплавах в зависимости от содержания в них кальция рассмотрена нами по диаграмме состояния системы CaO - Al₂O₃-SiO₂ /63/. Проведя прямую линию через вершину CaO диаграммы состояния и, например, точку состава геленита до пересечения со стороной Al₂O₃-SiO₂.

получим геометрическое место точек составов, соответствующих равным отношениям компонентов Al_2O_3 и SiO_2 . На стороне Al_2O_3 — SiO_2 диаграммы получается точка, эквивалентная составу силиманита (Al_2O_3 : SiO_2 = 65 : 35).

Рассмотрим пути кристаниизации в расплавах составов, соответствующих фигуративным точкам 1-9 в полях кристаниязации различных соединений, начиная от корунда до окиси кальция, и сравним составы исходных расплавов с составами жидкой фазы, находящейся в равновески с твердыми фазами в конце пути кристалиизации (в ионвариантных точках диаграммы) (табл. 4).

Для наглядности изобразим отклонения составов исходных рас-

110

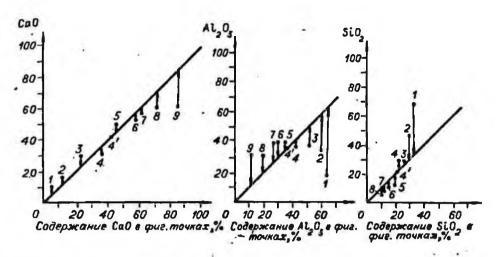


Рис. 9. Отклонения составов исходных расплавов от состава жид-кой фазы в ноивариантных точках.

плавов от составов жидкой фазы в нонвариантных точках (по компонентам) в виде стрелок (рис. 9). Графики рис. 9 точкой 4', соответствующей составу гелевита, разделяются на две части. Расплавы, составы которых соответствуют фигуративным точкам 1-4', в процессе кристаллизации обедняются окисью апоминия, обогащаясь в то же время кремнеземом. Наблюдается также небольшое обогащение расплавов окисью кальция. В этой области диаграммы происходит кристаллизация анортита, корунда, муллита и геленита. Расплавы, составы которых соответствуют фигуративным точкам 4' - 9, в конце пути кристаллизации карактеризуются пониженными содержаниями окиси кальция и кремнезема и повышением содержания глинозема. Эта область диаграммы связана с кристаллизацией геленита, «- волластонита, окиси кальция и кальциевых алюминатов.

Анализ приведенных данных показывает, что: а) для кристалинзащии соединений алюминия (для превращения Al^{3+} в $[AlO_4]$ - ионы) необходимо сравнительно небольшое количество окиси кальция;
б) в то же время для образования ортосиликатной структуры (в α - C_2 S и C_3 S) требуется значительное ее количество; в) в гелените как бы балансируются катионная и анионная функции алюминия (здесь следует ожидать образования Al - O - Al и Al - O - Si — группировок).

В расплавах окись кальция, как известно, диссоциирует с обравованием нонов Ca^{2+} и O^{2-} . Исны кислорода участвуют в формировании [AI-O]-и[Si-O]- группировок. Роль катионов кальция
до конца не выяснена. Отмечается, что катионы Ca^{2+} нейтрализуют
заряды анионных группировок /64/ или разрушают полимерные ани-

Таблица 5. Свойства и характеристика структуры фаз трехком

Фаза	Плотность, У "г/см ³	Коэффициент линейного расширения d·10 ⁶	Средний по- казатель пре- ломления N ср
CaO $\alpha = Al_2O_3$	3,3 6 3, 99	12,9 5,7	1,837 1,765
CaO -6A1203	3,54-3,9	-	(1,608)
CaO. 2Al ₂ O ₃	3,05 '	4,5	1,634
CaO. Al ₂ O ₃	2,98	6,8	1,654
3CaO-Al ₂ O ₃	3,04	10,3	1,710
SiO2 (B-KBapy)	2,65	12,3	1,547
SiO (d-TPudum)	2,23	. .	(1,48)
d - CaO · SiO2	2,91	11,3	1,625
a - 2CaO·SiO2	3,07	_	1,722
$3 = 2CaO \cdot SiO_2$	3,28	-	1,723
3CaO. SIO2	3,21	12,9	1,715p.
2Al2O3. SIO2 (KEAHET)	3,67	9,8	1,723
2Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (андалузит)	3,21 ,	15,5	1,634
3A1203- 2SiO2	3,18	6,2	1,647
2CaO. Al2O3. SIO2	3,05	8,6	1,665
CaO-Al203- 25102	2,76	6,1	1,582

онные группировки в распларах /65/. Установлено, что катионы $^{2^+}$ значительно ускоряют процесс кристалиизации соединений /66/. Известно, что конденсация окиси кальция из ионов имеет очень большую энергию (H = 821 ккал/моль) /66/. Учет этой энергии позволяет объяснить кажущееся несоответствие между высокой температурой плавления СаО и энергией атомизации ($^{\Delta}Z_{O}^{A} = 253,5$ ккал/моль). Энергия конденсации различна для ионных, атомных и гетеродесмических кристалиюв. В окислах щелочных и щелочноземельных металиюв, для которых характерна невысокая энергия атомизации, при плавлении должна быть преодолена энергия конденсации, имеющая, вероятно, ионную природу. В атомных же и гетеродесмических кристалиах значительную долю энергии кристалиической

	,	4 3	2 .00,	
Температура плавления, Т _{пл} . К	Теплота плавления L _{пл} (или ΔН пр)	∆ Z 298° ккал/моль	Кристалии— ческая ре- шетка	Тип
2898 2316	12,0 28,3	144,4 378	Кубическ. Гексагон.	NaCl Корунда
Ин. 2123	-	(2405,5)	•	B - Al203
1993	_	(901,6)	MOHORIL.	2 3
1873	-	528	•	
Ин. 1808	-	815,3	Кубическ.	
Пр. 846	Пр.0,29	204,8	Гексагон.	_
Пр. 1743	-	-		_
1817	13,4	369,96	Триклин.	* <u>-</u> 5.4
2403	13,0	-	Гексагон.	d-H2SO4
Пр. 973	Пр. 0,44	-	Моноклин.	
Ниже 1523 Ин. 2343	-	665,5	Триклин.	=
-	190_	585,9	•	-
	_	584,70	Ромбич.	-0 ÷
2123	(102,4)	1538,3		-
1863	-	904,57	Тетрагон.	Мелилит.
1826	-	-	Триклин.	Полевого

решетки составляет энергия связи ковалентного характера, обусловливающая образование устойчивых атомных группировок. При плавлении эти группировки, как показано в ряде работ /67/, разрушаются в меньшей степени, и поэтому кристалиы, особенно с гетеродесмическими связями, имеют сравнительно невысокую температуру плавления. Следовательно, в системах с участием шелочных в шелочноземельных окислов целесообразно учитывать преимущественно не координирующую, а конденсирующую роль катионов.

Кристалиизация кальциевых соединений в системе CaO -Alog - SiO2 по конденсационному механизму, допускающему плотнейшую упаковку анмонов кислорода, наиболее четко проявляется при достаточно больших концентрациях катионов кальция в расплаве. Так, в

Фаза	Параме	тры элеме	нтариой	ячейки	Парикаль-
	a _o , Å	b _{o'} Å	c _o .Å	v _o , ų	ность кно порода ук. г/см
CaO a Al ₂ O ₃	4,810 4,753	-	12,991	111,3 254,8	0,96 1,88
CaO · 6A12O3	5,54	-	21,83	579,6	1,74
CaO 2A1203	12,89	8,88	5,45	596,4	1,32
CaO Al ₂ O ₃	8,69	8,09	15,21	1069,3	1,21
3CaO·Al ₂ O ₃	7,62	_	-	442,2	1,08
SiO ₂ (A - KBAPI)	4,903	-	5,394	112,2	1,41
SiO2 (& - TPHAHM)	5,03	-	8,22	179,9	1,18
∠ -CaO · SiO₂	6,82	6,82	19,65	797,0	1,20
≪-2CaO·SiO2	(5,09)	_	(7,01)	(157,1)	1,14
β-2CaO·SiO2	5,48	6,76	9,28	342,7	1,22
3CaO. SiO.	12,19	7,104	25,096	2174,9	1,13
2A1203-SIO2 HHT)	7,123	7,848	5,572	293,3	1,81
2A1 ₂ O ₃ · SiO ₂ (анда	7,795	7,900	5,558	342,3	1,55
3A1203 2SiO2	7,584	7,693	2,890	168,6	1,55
2CaO A1203 SIO	7,69	` -	5,07	299,8	1,23
CaO.Al203 25102	_		8,165	1336,8	1,27
ряду соединений фА Al ₂ O ₃ -3CaO·Al ₂ O ₃	1,0,-C	BO·6Al ₂ C	D ₃ - Ce	ю • 2Al ₂ C держания	3 - СаО
имя свойства и струк структуре корунда ил соединение СаО • 6A	и окиси	кальция (7	габл. 5).	К копуни	у близко
часть [Al — O] — гру группировками, и эде окиси кальция сохран группировки. Поэтом	шировок сь, по-ві яются ше структу	непосредо адимому, с стикоорди гра СаО	ственно о ва счет и нировани бА1,0	СВЯЗАНА С МАЛОГО СОД БИЕ АЛЮМИ	[Al - O] цержания побретает
характер искаженной	структур	ы корунда	B coep	ринении 30	CaO-Al
вспедствие избытка и можно образование с	онов кал	N RHILL	ИСЛОРОна	HO-DWAY	·

лимерных Al - O - Al — связей до мономерных аннонов $\begin{bmatrix} AlO_4 \end{bmatrix}$. Примечательно, что деполимеризация полуторной окиси алюминия под действием окиси кальция до цементного минерала C_3A происходит от структуры глинозема с этажами из Al — октаздров через соделитовый мотив в C_4A_3 до одноэтажных Ca— октаздров, карактерных для всех клинкерных Ca — соединений. Это соединение ($3CaO - Al_2O_3$) подобно окиси кальдия, образует кубическую кристаллическую решетку.

В силикатных соединениях кальния системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ($\alpha-CaO-SiO_2$, $\alpha-2CaO-SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$) влияние конденсационного механизма кристалиизации проявляется в формировании прежде всего кристалиических структур с различным координационным числом кальция. Например, $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ обладает структурой типа оливина с координационным числом нона кальция, равным 6. В $\beta-2CaO-SiO_2$ ионы кальция имеют координационные числа 6 и 8, в $\alpha-$ форме 9 и 10 (тип H_2SO_4). В соответствии с координационными числами иона кальция находится и парциальные плотности кислорода (r/cm^3): для $\gamma-2CaO \cdot SiO_2-1.10$; $\beta-2CaO \cdot SiO_2-1.22$; $\alpha-$ 2CaO·SiO_2-1.23; $\alpha-$ 2CaO·SiO_2-1.14 /69/, а также изменения объема модификации при температурных превращениях.

В структуре ортосиликата кальния (вследствие предельной деструкции Si — O — Si связей в расилаве) кремнекиспородные группировки находятся в виде изолированных тетраэдров [SiO₄]. Судя по диаграмме состояния системы CaO — SiO₂, в расилаве состава, соответствующего 2CaO · SiO₂, не должно быть большого избытка катионов кальния и ионов кислорода. Поэтому, как указывалось выше, в с — С₂ отмечается укладка чередующихся слоев из Ca — колонок и смещанных сеток чередующихся октаэдров и тетраэдров. В случае существенного избытка ионов кальция и кислорода в расплаве возможна кристалиизация соединения 3CaO х х SiO₂, в котором катионы кальция координируются не только с [SiO₄] — тетраэдрами, но и со свободными анионами кислорода.

В топотаксических реакциях гидратации Са — соединений, особенно клинкерных минералов, важной особенностью является формирование портландитовых блоков, состоящих из Са — ОН — полиздров. Зависимость структур гидросиликатных соединений от целочек Са(ОН)2 проявляется, как указывалось выше, в процессе их гидротермального синтеза: в процессе гидратации первичная структура распадает-

на колонки из Са - полиздров, где анионы кислорода замещают ся равновеликими или группами ОН с образованием [Са,О,(ОН) фрагмента. Однако, принимая во внимание прежде всего "удобство" в расположении Са - полиэдров в исходных структурах для подобного типа реакций, необходимо учитывать отличие реакционной способности 02- и ОН - ионов. Конечно, не случайно в реакции С А -C₄A₃H₃молекулы H₂O "сталкивают" катионы Са в "клинкерные" позиции. Естественно, не последнюю роль в этих реакциях играют возможность миграции молекул Н2О внутрь соединений, а также наличне пустых катионных позиций, допускающих перемещение катионов кальция в процессе гидратачии. Но главное заключается в том, что образование Са(ОН), и сохранение портландитовых блоков в . гипросиликатах кальлия обусловливаются влиянием гидроксильных групп. Причем портландитовые блоки сохраняют устойчивое сходство с Са(ОН), почти во всех гидросиликатах кальция. При изучении Са(ОН), осажденного из раствора, электронографически показано наличие только одного диффузного отражения около 3,0А /70/. Электронограммы с агрегатов CaO. SiO, H2O (I) (HESKO-

температурные разновидности тоберморита) содержат переменное количество отражений от базодентрированной тоберморитовой псевдоячейки. Эти отражения изменяются от более или менее диффузного рефлекса около 3,0 Å или двух рефлексов 3,0 и 1,8 Å до четко выраженных отражений 3,05; 2,79; 1,83; 1,66; 1,53; 1,40; 1,19; 1,11 и 1,07 А. При исследованиях тоберморита замечено, что в закристаплизованном видэ он исключительно похож на глинистые минералы типа вермикулита или монтмориллонита /71/, т.е. как • ксонотлит и гидраты волластонито-фошагито-гиллебрандитовой группы проявляет структурно-морфологические особенности споистых минералов. Низкотемпературные разновидности тоберморита (фазы CSH) появляются в продуктах гидратации 3CaO · SiO или в портландпементе в виде деформированных или свернутых пленок. Подобные фазы были найдены в тесте также из β -2CaO·SiO; подобные или трубчатые частицы в них похожи по форме на кристалпы трежкальциевого силиката. Интересно, что на поверхности частиц β-C₂S и C₂S не обнаруживалась какая-либо видимая оболочка

из гидратированных частип, но между тем наблюдались очевидные признаки топотаксических реакций, котя авторы, очевидно, по традиции относили их к так называемой внутренней топохимической гидратации, и поэтому структурно-морфологические сходства исходных и конечных соединений рассматривались как случайное явление.

Микродифракционные электронограммы агрегатов волокнистых частиц обычно показывают диффузный рефлекс в пределах 3,1 -

-2.8 Å и четкий рефлекс около 1,81 Å. Изолированные волокнистые частицы, особенно в тесте в-С₂S , дают лауэграмму, состоящую из шести диффузных пятен около 3,0 Å, расположенных почти гексатонально, и резкую полосу отражения на 1,80-1,82 Å. Эти рефлексы соответствуют отражениям 400, 220 и 220 (диффузные) пятна и 040 (полоса) для тоберморита. Грудемо /70/ на больших количествах образдов теста установил, что микродифракционная электронограмма от произвольных частиц геля обычно содержит только диффузное кольдо 2,8-3,1 Å. Если же в выбранной области присутствовала волокнистая структура, то обычно можно найти четко выраженный рефлекс 1,81 Å от слабой до средней интенсивности.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные указывают на образование внутриструктурных комплексов (диффузные рефлексы гидрата окиси кальция), возникающих в первую очередь в твердеющих системах. И не менее важно, что топотаксические реакции подтверждаются сохранением в продуктах реакции структурноморфологических особенностей, карактерных для слоистой текстуры Ca(OH)2.

Родственные отношения в рядах соединений системы CaO — SiO₂ — H₂O, исходящие из структурных особенностей группировки Ca — O(OH) являются основой топотаксических реакций и выражаются в сохренении межьядерных расстояний между атомами калыция и кислорода в структуре как исходных соединений, так и продуктов реакций: CaO(Ca — O = 2,398 Å) — Ca(OH)₂(Ca—OH =

=2,371 Å) — β = $C_2S(Ca_1 - O = 2,24 - 2,69 Å; Ca_{II} - O = 2,35-2,69 Å) - <math>\alpha \phi \delta u \wedge u \wedge t (Ca - O = 2,39; Ca - OH = 2,44 Å)$ — куспидин (Ca - O = 2,22 - 2,59 Å).

Тей юром /71/ отмечено, что в процессах дегидратации гидросиликатов кальция, происходящих при температуре 650°C и выше. обычно преобладает тенденция к сохранению структурных элементов Са - О. Это хорошо видно на примере дегидратации ксонотлита. Структура ксонотлита и В - волластонита, который образуется при дегидратации, можно рассматривать как состоящие из деформированных октардрических листов, похожих на такие же листы в структуре Са(ОН)2. Интересно, что ориентации элементов (группы Са-0) в структуре исходного соединения и продукта претерпевают лишь небольшие изменения. Более глубокие изменения в таких же условиях происходят в пространстве между листами, где неходятся атомы кремния и те атомы киспорода, которые не связаны непосредственно с кальшием. Предполагается, что при высоких температурах не является, как обычно считают, стабильным тетраэдр SiO это относительно лабильный структурный элемент. Это подтверждают исследования процесса дегидратации силикатов, содержащих исны других металлов, например Mg²⁺/71/. Механизм превращения ксонотлита, основанный на миграции ионных групп кремния относительно более стабильных групп Са — О, проверялся на примере превращений фошагита и родонита, и каждый раз подтверждалась гипотеза о миграции атомов кремния.

Политипы у гидросиликатов кальция образуются, как правило, в гидротермальных условиях. По Тейлору /72/, тоберморит 11 Å может превращаться в ксонотлит. При различных условиях топотаксические реакции позволяют получить ряд продуктов, содержащих трехкратные цепочки, включая ксонотлит, фошагит и тоберморитоподобные продукты, а также килхоанит или близкий к нему продукт.

Теоретически представляют интерес взаимные превращения водных и неводных соединений, так как они находятся также в русле топотаксических реакций (это важно прежде всего с позиций установления общих закономерностей гидрогермального и расплавного синтеза соединений). Например, несмотря на то, что структуры ксонотлита, фошагита и гиллебрандита имеют много общих черт (параметры ячейки ксонотлита а, b, c, у фошагита те же b и с, а у гиллебрандита те же a и b), они распадаются при высокой температуре по-разному. Для термического поведения фошагита характерно образование волластонита:

$$Ca_8[Si_6O_{17}](OH)_6 - 6CaSiO_3 + 2CaO + 3H_2O.$$
 (1.5.7)

Известно, что в фошагите структура получается введением в ксонотлит Ca(OH)₂:

$$Ca_{6}[S_{16}O_{17}](OH)_{2} + 2Ca(OH)_{2} = Ca_{8}[S_{16}O_{17}](OH)_{6}, (1.5.8)$$

но добавочное количество $Ca(OH)_2$ минимально, как отмечается в /16/. Внедрение добавочных Ca — октаэдров между ксонотлитовыми лентами увеличивает размер a, и сплошная стенка из Ca — полиэдров в ксонотлите распадается на ленты с тремя колонками из Ca — октаэдров подобно тому, как это происходит в волластоните.

Другое дело – гиллебрандит, он образуется как бы в результате сочетания двух "молекул" ксонотлита благодаря "молекуле" Ca (OH),

$$Ca_{12}[Si_6O_{17}](OH)_4 + 12 Ca(OH)_2 =$$

= $12 \cdot 2 Ca O \cdot SiO_2 \cdot H_2O + 2 H_2O$ (1.5.9)

EJE Ca Ca Ca Ca
$$Si_6O_{17}$$
 Si_6O_{17} Si_6O_{17} Si_6O_{17} Si_6O_{17} Si_6O_{17}

Гиллебрандит при прокадивании дает не волластонит, а. Са — ортосиликат, причем распад его идет в две ступени: в первой ступени происходит реакция при 500°C:

$$Ca_{12}[Si_6O_{17}]_2(OH)_4 - 12 Ca(OH)_2 -$$

 $\rightarrow Ca_{12}[Si_6O_{17}](OH)_4 + 12 CaO + 12 H_2,$ (1.5.10)

а при более высокой температуре вместо волластонитовых волокон образуются неориентированные зерна Са – ортосинката:

Из этого примера достаточно короно видно, что для получения ортосиликатной структуры необходим какой-то "избыток" СаО, и в количественном отношении существенно N(CaO/SiO₂), так как данное мольное отношение карактеризует образование данной дина-

(1.5.11) выразится так, что образующаяся при распаде CaO приводит к образованию динамической структурной единицы, которая приспосабливается к Ca — полиэдрам. Очевидно, выделение CaO в реакции (1.5.10) способствует распаду при высокой температуре ксоноглита (такая же ситуация не исключается, даже наиболее вероятна при твердофазном синтезе Ca₂SiO₄ в системе CaO — —SiO₂). Обратно, при гидратации ортосиликата происходит его

распад с присоединением к Ca — полиэдрам гидроксильных групп и динамических структурных единиц типа $Si_2O_3^{(OH)}_2$, которые, насыщаясь, дают диортогруппы $\begin{bmatrix} Si_2O_7 \end{bmatrix}$. Благодаря этому в

гиллебрандите, наиболее просто синтезирующемся цементном силикате, повторяются структурно-морфологические особенности Ca(OH)₂

и, вообще, слоистых минералов /44/. Таким образом, как в водных, так и в неводных системах $CaO-SiO_2$; $CaO-SiO_2-H_2O$, $CaO-SiO_2-H_2O$ /73/

в формировании структуры соединений подчеркивается роль крупных катионов, особенно катионов Са. Прежде всего ведущая роль

проявляется в высокоосновной части системы, к которой приурочено образование основной массы Са и Са, Na — силикатов и гидросиликатов. Роль Na в высокоосновной части системы заключается в катализирующем (минерализирующем) его действии /73/, в низкоосновной части системы — в качестве напарника Са в построении
остова структур. Спедует отметить, что в указанных простых системах как будто само собой разумеется приспособление динамических
структурных единиц к катионным полиздрам. При рассмотрении сложных систем вопрос неизмеримо усложняется тем, что необходимо
выяснять прежде всего катионную или анионную функцию атомов, от
которой зависит характер динамической структурной единицы. Ясно,
что в силикатных системах, какой бы сложности они ни были, динамические структурные единицы поставляет SiO₂ и силикатные
соединения. В других же случаях, например в системах с GeO₂

/74/, проявление анионной или катионной функции определяется местом элемента в Периодической системе. Но так или иначе в гидротермальных условиях влияние воды и других растворителей представляется вполне определенным: они большей частью способствуют образованию динамических структурных единиц. Что же касается роли катионов А и М в смешанных каркасных структурах, выражае-

мых общей формулой $A_{\kappa}[M_{m}T_{n}X_{pm+qn}]^{Q}$, то в каждом отдель-

ном случае приходится решать, к какому из катионов группы А и М приспосабливается динамическая структурная единица, т.е. необходимо в принципе определять руководящую роль не просто того или иного катиона, а катионных группировок в построении конкретных структур. А это очень важная и принципнальная запача. решение которой расширяет прежде всего представления динамической кристалиохимии и возможности в какой-то степени прогнозирования структуры соединений и ее изменения в химических процессах. Когда же мы рассматривали структуры на основе катионов кальния и взаимные превращения водных и неводных силикатных соединений кальния, то постоянно подчеркивали сохранение катионных полиэдров в виде стенок или лент, т.е. во всяком случае в виде связанных пруг с другом Са -полиэдров. В смещанных каркасных структурах, как отмечалось выше, карактерны дискретные сочетания в полиэдрах катионов, а, значит, катионы не соединяются друг с другом непосредственно, как например в Са - полиэдрах. В гидротермальных условиях, как показано в ряде работ /74-77/, каркасы смешанного типа образуются, как правило, при высоких температурах, а соединения, содержащие компоненты растворителя, в тех же самых системах обычно синтезируются при более низком температурном интервале. Причем, характерно, что при переходе к высокотемпературным областям эти соединения не сохраняются. Безводные соединения, синтезируемые в условиях гидротермального синтеза, ничем не отличаются от соединений, кристалиизующихся в расплавных системах. Естественно получается так, что, имея соединение, особенно с каркасной структурой, невозможно сказать, в каких же именно условиях оно образовалось, т.е. соединение как бы полностью теряет свою предысторию. Может быть, для целей синтеза это не столь важно, но знание предыстории в изучении природных минеральных парагенезисов имеет большое значение.

 Значение конвергенции октаэдрической координации атомов алюминия в минералообразовании

В данной работе не ставили задачу восстановления предыстории тех или иных соединений, а стремились показать природу довольно распространенных конвергентных ситуаций /44/. Если в соединениях типа $A_{\kappa}[M_{m}T_{n}O_{pm+9n}]^{Q}$ в качестве динамической структурной единицы принять TO_{2} , то остается рассмотреть поведение A— и M— катионных группировок в различных условиях, в процессах гидротермального или расплавного синтеза.

Следует отметить, что главной предпосылкой решения поставленной задачи является тенденция к сохранению в гидротермальных условиях связанных друг с другом катионных полиэдров. Причем эта тенденция реализуется постоянно, как заксномерность, при сохранении большей частью октаэдрической (а в некоторых случаях тетраедрической) координации катионов. Характерная координация катионов берет свое начало от аква-, гидроксокомплексов и гидроокисных соединений, в которых образуются характерные электронные конфигурации (за счет, например, $P - P\pi$, $Pd\pi$ — гибридных орбиталей). Комплексообразование в растворах, как известно, относится к разряду сложных процессов, в которых специфические взаимодействия ионов проявляются не только в стадии сольватации, но и большей частью в дальнейшей полимеризации. Для некоторых ионов существование полиядерных гидроксокомплексов в растворах доказано вполне определенно /см., например, /78/): $\text{Be}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Mg}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Cd}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Hg}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Cu}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Al}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Sc}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{V}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Hg}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Cu}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Al}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Sc}(\underline{\mathbb{I}})$, $\text{Hf}[\underline{\mathbb{V}}]$

Th (IV) (VI) и др. Гидроокисные соединения металлов представляют собой предельно насыщенные гидратные формы. Особенности химических связей в гидроокисях металлов придают этим соединениям характерную кристаллическую структуру, определяющую слоистую морфологию кристаллов (табл. 6).

Как показано нами в работе /44/, металлкиспородгидроксильные фрагменты обнаруживаются в более сложных соединениях. Например, в природе часто встречаются силикатные минералы с гидраргиллитовым (диоктаэдрическим) и бруситовым (триоктаэдрическим) мотивами.

К силикатам с диоктаэдрическим мотивом относятся минералы групп каолинита: каолинит, диккит, накрит - Al2(OH),[Si, O5]; галлуазит — $AL_2(0H)_4[Si_2O_5]\cdot 2H_2O_5$ пирофилинт – $AL_2(0H)_4[Si_4O_{10}]_5$; мусковит - KAL2(OH)2[ALSi3O10]; маргарит - Ca AL2(OH)2[AL,Si,O10]; хлоритоид - Fe2+AL2(OH); [AL2Si2O10]; POMYCKOBET - (K, H3O) AL2(OH)2[(ALSi)4010].n H2O; монтмориллонит = $(Al, Mg)_2(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$; бейделит - $(R_2H_3O)AL_2(OH)_2[ALSi_3O_{10}] \cdot nH_2O(R=K,N_0);$ rpymna хлоритов (табл.7). К минералам с бруситовым (триоктаэдрическим) мотивом относятся: тальк - Mg3(OH)2[Si4 O10]; серпентин - $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5];$ флогопит - К Mg3(OH, Fe)2 [AL Si3 O10]; глауконит K(Fe3; AL, Fe2; Mg)2(OH)2[AgS13010]. nH20; пеннит -(Mg, Fe), Al (OH), [ALSi3010] (табл. 8) /79/. Как видно на табл. 7 и 8, как гидраргиплитовая основа диоктаэдрических минералов, так и бруситовая основа триоктаэдрических слоистых минералов определяют идентичность внутри каждой группы морфологических характеристик и близость физических свойств. В общем-то, в структуре каждого из указанных минералов Al(OH),

Mg(OH) , как таковые не сохраняются, большей частью их симметрия и параметры решетки подчиняются кремнекислородному мотиву с непрерывными слоями тетраэдров. Однако механизм трансформационных превращений одних минералов в другие, широко изучаемый в настоящее время (см., например, /80/), а также политилии достаточно определенно доказывают руководящую роль металлиислородгидроксильных группировок. В частности, наследование политипииобразование при одинаковых Р-, Т -параметрах по 2M₁ , но каолиниту ^{1M} и метагаллуазиту 2Md слюд - объясняется происходящим за счет трансформационного превращения при Al-OH, OH-O M Si-O временном и обратимом разрыве связей /80/. Таким образом, металлкислородгидроксильный слой можно считать наследственным структурным элементом, определяющим генетические особенности минералов, образующихся при непременном участии молекул воды.

При изучении природных алюминийсодержащих силикатных минералов обнаруживаются такие минералы, которые, как и слоистые, сохраняют связанные октаэдрические, но только, алюминийкислородные группировки. Эти минералы образуются в основном в метаморфических условиях (при достаточно больших значениях Р- и Т- параметров). В структурном отношении, по-видимому, их можно считать как промежуточные между слоистыми и смещанными каркасами. В безводных минералах сохраняется октаэдрическая координация атомов алюминия, но в отличие от гидроксилсодержащих алюмокислород-

Таблица 6. Структурные характеристики гидроокисей металлов

Гидроокись	Сингония	Пер	аметры	Параметры решетки, А	Иониый	Число Расстов	Paccros-	Расстоя-Эффектив-	Расстоя-
	,	ø	U	c/ a	г. А	рованных ОН – групп	ткон -	пиус ОН-ОР	он-он А
Ca(OH),	Гексагон.	3,58	4,90	1,36	1,04	9	2,33	1,68	3,36
Mq(OH),		3,12	4,74	1,52	0,74	9	2,08	1,61	3,22
4-Mn(OH)	•	3,34	4,68	1,40	0,91	9	2,19	1,59	3,18
B-Co(OH)	•	3,18	4,65	1,46	0,78	9	2,10	1,57	3,14
Ni(OH),	٠	3,11	4,60	1,48	0,74	9	2,06	1,55	3,10
Fe(OH),		3,24	4,47	1,38	0,80	9.	2,11	1,53	3,06
Cu(OH)	Ромбич.	2,95	5,26	B=10,58	0,80	9	2,0	1,50	3,0
B-Cd(OH),	Гексагон.	3,47	4,64	1,35	66'0	9	2,27	1,49	2,98
(HO)uz- 3	Ромбич.	5,17	4,93	8-8,55	0,83	4	1,95	1,41	2,82
y -AI(OH)	Моноклин.	8,64	9,72	B=5,07	0,57	9	1,89	1,39	2,78
y -FeOOH	Ромбич.	3,87	3,06	B=12,53	0,67	9	1,97	1,35	2,70
d -Croon	Гексагон.	2,98	13,40	4,49	0,64	9	1	1,28	2,55

Минерал	Сингония, вид симмет- рии и прост- ранственная группа	Параметры решетки, «А	Показатели свето-преломления	Твердость	Спайность	Удельный вес
1	2	3	4	5	6	7
Гидрергиллит А1(ОН) _З	Моноклинная, L ² pcp ² /n	a ₀ =8,64 b=5,07 c=9,72 β=94 ⁰ 34	Ng =1,587 N _m =1,566 N _p =1,566	2,5-3,5	Весьма со- вершенная по {001}	2,43
Kaoment Al ₂ (OH) ₄ [Si ₂ O ₅]	Моноклинная, р с	b =8,90 c =14,45	N _g =1,566 N _m =1,565 N _p =1,560 2V =24,50	1	Весьма со- вершенная по { 001}	2,58- 2,60
Саллуазит Al ₂ (ОН) ₄ [Si ₂ O ₅]	Моноклинная, диэдрический безосный с	3	Ng = 1,547- -1,550	1-2	по (ОО1)	2,0 <u>-</u> 2,2

	Пирофилинт	Моноклинная	a =5,14	$N_g = 1,600$		Совершенная	2,66-
	Al ₂ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	c ² /c	b =8,90	N =1,588	1	по {001}	2,90
	*		c =18,55	N _p =1,552			
	4		β =99°55′	P			
		Моноклинная	a =5,18	$N_g = 1,588 -$	2,76-3,10	Весьма со-	2,76-
	KAI2(OH2)[AISi3010]	L ² pc	b = 9.02	-1,615		вершенная	3,10
		c ² /c	c =20,04	N _m =1,582-		по {001}	
			β =95°30'	-1,611			
				N _p =1,552-			
				-1,572			
	Маргарит	Моноклинная,	a =5,12	Ng =1,645	3,5-5,5	То же	2,99-
	CaAl2(OH)2[Al2Si2O10	призматичео-	b =8,90	$N_{m} = 1,643$			3,08
		кий,	c =19,46	$N_{p} = 1,632$			
	P	p ² /m(G ₂ pc)	$\beta = 100^{\circ}48'$				
	Монтмориллонит	Моноклинная	a =5,17	Ng =1,50-		•	
	$(Al,Mg)_2(OH)_2$		b =8,094	1,64	1,5-2,5	•	2,2-2,9
	[Si4010] n H20		c =15,2	N _m =1,50-			
	L-4°10J ····2°		β =90°	1,64			
	344			N _p =1,50-			
125				1,64			

1	2	8	4	co Co	9	
						t
Проклорит	Моноклинная	тная в ≂5,2-5,3	N _m = 1,59-1,61 1,5-2	1,5-2		2,78
(Mg.Fe). Al.	p2/m (G.	/m (G, b=9.2-9.3				
4,5 I,5				1		
	pc)	c =28,3-				,
(OH) ₈ [Al _{1,5} S _{2,5} 0 ₁₀]		-28,6	Z Z			
٠		8 =96°50	=0,004-0,010			

ные слок в них резко менают свою . ориентацию в решетке. В изменении пространственного сочленения октаздров, как будет показано ниже. большое значение имеет окислительно-восстановительная обстановка синтеза минералов. Так, например, анализ экспериментальных данных по дегидратации гидраргиллита и карботермическому восстановлению алюмината натрия /81, 82/ показывает, что особенности коорпинации атомов алюминия в структуре корунда обусловливаются восстановлением алюминия. Реакции восстановления алюминия при образовании корунда ограничиваются лишь переориентацией алюмокислородных октаэдров. Поэтому кристаллохимические преобразования, ведушие к структуре X -A1,03 , не изменяют межатомного расстояния А1-О (1.93 Å) проходят через ряд промежуточных фаз, в которых параметры элементерных ячеек, типы решеток изменяются по мере уплотнения структуры (табл.9).

В восстановительной среде реконструкция координации атомов апюминия имеет, по-видимому, донорно-акцепторную природу, на которую впервые обратил внимание Н.В. Белов при расшифровке структуры корунда /83/. Донорно-акцепторное взаимодействие атомов алюминия и кислорода обусловливает своеобразное сочленение октаэдров Al - O по граням и предполагает как бы повышение кратности связей между атомами и тем самым предопределяет возможность электрофильно-нуклеофильных реакций. Однако координационное насыщение атомов алюминия может происходить не топько при внутренней перестройке структур, как в корунде, но и при взаимодействии окиси алюминия с другими соединениями - донорами кислорода. В этом случае трехокись алюминия выступает как киспотный агент, а сам процесс синтеза соединений алюминия

может быть рассмотрен как кислотно-основная реакция, в результате которой снимается кратность связей между алюминием и кислородом и повышается роль 6 —связей. Весьма интересны в этом отношении структуры шпинели, дистена, силиманита и андалузита.

По сравнению со структурой корунда связи алюмокислородных октаэпров в шпинели приобретают иную ориентацию. Элементарная ячейка шпинели состоит из четырех слоев, в каждом из которых октаэдры соединяются друг с другом в ориентированные целочки при помощи Mg-O - тетраэдров. В шлинели окись магния как бы вкодит в структуру корунда, исправляя взаимное расположение А1 - Ооктаэдров относительно друг друга. Однако, несмотря на то, что в структуре шпинели наследуются фрагменты корунда и периклаза, свойства шпинели не аддитивны по отношению к ним. Предположения о том, что структура шпинели строится на основе структуры корунда, подтверждаются характером твердофазных реакций синтеза шпинели, требующих высокой энергии активации (около 41 ккал/моль /68/), и протекают при поверхностной и объемной диффузии магния. Преимущественная роль. А! - О -связей в формировании структуры шпинели сказывается также в том, что атомы магния не могут полностью насыщать свои координации за счет атомов кислорода. Поэтому Mg - O - группировки в шпинели приобретают хислотные (акцепторные) свойства. В связи с этим не случайно разложение шпинели в гидротермальных условиях на брусит и диаспор /84/. Точно так, как и при превращении гидраргиллита в корунд, перестройка трехокиси алюминия в системе MgO - Al₂O₃ происходит не сразу: при 88-98% Al₂O₃ (2073-2273 K) образуется фаза, близкая по структуре к δ – модификации ${\rm Al}_2{\rm O}_3$. Уже затем при достаточно высоких содержаниях окиси магния (до 30%) возникают кристаллы шпинели. Из расплавов в системе MgO - Al₂O₃ каких других стехиометрических соединений, кроме шпинели, не образуется. Увеличение содержания окиси магния в системе МдО приводит к сегрегации периклаза /85/. В природных MgAl₂O₄ образуется в магнезкальных скарусловиях шлинель нах в магматической стадии совместно с форстеритом, диопсидом, периклазом. В постмагматической стадии она замещается флогопитом и сопровождается минералами группы гумита, паргаситом, бруситом и гипогенными боратами.

Структуру дистена (по характеру проявления химических связей) можно рассматривать как промежуточную между структурами корунда и шпинели. В ней сохраняются структурные фрагменты корунда, которые характеризуются сочленением отдельных октаздров по граням. Цепочки из Al — октаздров соединяются между собой атомами алюминия в шестерной координации. В то же время, как и в шпинели, соединяющие Al — октаздры сочленяются друг с другом при помощи [SiO₄] — тетраздров. Атомы кислорода в структуре дис-

L	_
r	_
	•
Г	u
Ξ	

Минерал	сингония, вид симметрии и пространст- венная группа		аметры етки,	Показа прелом	теми свето-	Твердость	Спайность	Удельный вес
Брусит Mg(OH) ₂	Тригональная C3m (G ₃ ⁶ 3G ₂ 3pc	b	=3,12 =4,76 a=1,52	_	= 1,580 = 1,559	2,5	Совершен- ная по (ООО1)	2,3-2,4
Серпентин Mg(OH) ₄ [Si ₂ O ₅]	Моноклинная		=14,55 =9,19	Иg	= 1,511- 1,571	2,5–3,5	Совершен- ная по	2,5-2,7
		с ß	=5,30 =92,32	N _m	1,502- 1,570		(001)	
				N _P	= 1,490- 1,560			
Гальк Mg ₃ (OH) ₂ [Si ₄ O ₁₀]	Моноклинная p 2/m c2/c	a b	=5,26 =9,10	Ng	= 1,575 - 1,590	1	То же	2,7-2,8
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		c ß	=18,81 =1000	'n	= 1,538- 1,545			

9	Флоголит	Моноклинная	a	=5,32	Ng	$= N_m =$	2-3	Совершен-	2,70-2,85
7	$KMg_3(OH, F)_2$	2/m	b	=9,21	=1,5	65-1,606		ная по	
A. 1	[ALSi3010]	c ^{2/c}	C	≈20,48				(001)	
Никифоров			ß	=100°12′	Np	=1,535_			
ogo						1,562			
B	Глауконит	Моноклинная	a	=5,24	Ng	=1,586-	2-3	Редко по	2,2-2,9
	K(Fe ³⁺ , Al,		b	=9,07		1,638		(001)	
	Fe^{2+} , $Mg)_2(OH)_2$			=20,03	Nm	=1, 582 -			
	[AISi3010] · n H20		ß	=95°00′		1,630		10.0	
	[3 101 2			,	Np	=1,559=			
						1,602		•	
	Пеннин	Моноклинная	۵	-5,2-5,3	Ng	-1,57 -	2-2,5	Весьма со-	2,60-2,85
	$(Mg, Fe)_5Al(OH)_8$	P 2/ m	þ			1,58	•	вершенная	-,
	[Alsi ₃ 0 ₁₀]	c ^{2/c}	C	=28,6	Nm	=1,57-		по (001)	
	, 3 101		B	=96°50′		1,58		•	
,					Np	-1,57	•		

таблица 9. Кристаллохимические характеристики фаз глинозема /68/ О

фаза	Кристалли-	Тип	Пр.		Параметр	Параметры элементарной ячейки	ной ячейк	×
	ческая решетка	решетки	группа	8°, Å	ь°, ф	°∢ .o°	νο, Α3	Паршальная плотность кислорода, г/см ³
1-A1203	Кубическ.	Штяель	20 h	7,95	t	1	502,5	1,73
8-A1203	Тетрагов	Деформи- рованная шпинель	1	7,943	r ·	23,50	1482,6	1,72
0 - A1,03	Моноклин.	То же	င်ဒ	11,24	5,72	11,74	734,4	1,74
x-ALO	Гексагон.	,	i !	5,56	ı	13,44	359,4	1,77
U - A1,0,		8 - Ga,O,	٦,	9,71	1	17,8	1451,7	1,75
x - A1,03	Тригов.	Корунд		4,753	1	12,991	254,8	1,88
0 1	(корунд)		De Jad			,		

тена находятся в положениях, соответствующих плотнейшей упаковке, так как в основе структуры, несмотря на кажущуюся неправилыную форму элементарной ячейки, лежит кубическая гранецентрированная решетка /86/.

Фрагментарное разделение химических связей в структуре пистена (кианита) важно при объяснении структурных особенностей соединений в системе Al₂O₂ - SiO₂ и их физико-химических свойств. Имен такое представление о структуре дистена, можно прийти к выводу, что с переходом от дистена к андалузиту и силинманиту доля "шпинельной" части увеличивается. При этом существенные изменения происходят не только в "шпинельной" части, но и в "корунловой". Здесь за счет кислорода, принадлежащего [SiO]тетразпрам. А! - октазпры распрямляются, однако при общем дефиците кислорода в элементарной ячейке в "шпинельной" части созпаются его вакансии: небольшие вакансии кислорода в андалузите и значительные в силлиманите. Эти вакансии не восполняются кислородом, принадлежащим [SiO_A] - тетраздрам, так как последние формируют еще октаэдо "корундовой" части. Поэтому в силлиманите октаэдо с вакансиями кислорода, по-видимому, перестраивается в тетраэдр. Расстояние А1 - О в силлиманите для атомов алюминия в четверной координации 1.77 А: в пятерной коорлиналии (анлалузит) - 1,84 А; в шестерной координации - 1,91 (силлименит). 1,90 (андалузит) и 1,91 (дистен). Средние длины связей Si - O в тетраздрах [SiO₄] составляют 1,62 в силлиманите, 1,63 в кнаните и 1.63 А в андалузите. Столь сильное сокращение расстояния А1 - О в силлиманите (от 1.91 по 1,77 А) объяснить трудно. так как в нитриде алюминия AIN (типичном ковалентном соединении, имеющем алмазоподобную структуру) биржайшее расстояние между ионами алюминия и азота, рассчитанное для а = 3,111 и =4,978 Å, составляет по оси о 1,922 Å, а в трех других направлениях 1,883 Å /87/. Известно, что при образовании алмазо-подобных структур типа А" В атом элемента В с электронной претерпевает превращение $S^2p^3 - Sp^4$ конфигурацией 5^2p^3 sp³ и р -электрона, →Sp3+p с образованием групп который передается атому A . Электронная конфигурация s²pA) при образовании соединений превращается в sp2 спедняя после принятия Р - электрона превращается в конфигурацию /88/. Для атомов азота возможны как sp³, так и s²p⁶-конфигурации. Для кислорода в большей степени, чем для азота, характерен захват электронов и достройка р - уровня. По-- конфигураций при переходе от этому статистический вес sp3 азота к кислороду должен понижаться, а s²p⁶ - конфиградий -

Таблипа 10. Некоторые		млюхимические	кристалнохимические характеристики минералов, содержащих аломпний	манералов, сод	ержаших алом	MENA
Минерел	Объем влемен- тарной ячейки, A	Объем фор- мульной еди- ниды, КЗ	Рентгеновская плотность 7, г/см	Коляч, анно- нов в объеме 10000 Å ³ минерала	Паршнальная плотность кислорода З	Общее колич. атомов в 10000 A ³ минерала
Корунд	85	42,5	3,98	705,9	1,88	1176,4
Корунд	•	1	3,66	648,15	1,73	
Шинель	532	66,5	3,55	601,5	1,61	1052,6
Дистен	288,7	72,2	3,73	692,7	1,81	1108,3
CALIMMARKT	324,7	81,2	3,31	616,0	1,60	985,5
Анделузит	343.2	85.8	3.14	582.7	1.55	932.4

повышаться. В связи с этим должна возрастать и ионность связи в А1 - О группировках по сравнению с А1 - N . Повидимому, сокращение длины связи А1 - О в силлиманите следует объяснять не возрастанием доли ковалентности за - конфигураций, а увеличением доли нонности связей, или в терминах модели кристаллического поля-перерождением октаздрического поля в тетраэдрическое. В соответствии с приведенными данными находятся кристаллохимеческие жарактеристики этих минералов (табл. 10).

Приведенные структурнокристаллохимические данные находятся в хорошем согласии с представлениями об условиях образования в природе рассмотренных минералов, и в них подчеркивается именно происхождение той конвергентности, о которой говорилось выше.

 Образуется устойчивый корунд в условиях регионального метаморфизма. Это не случайно. Структура корунда предполагает устойчивость этого минерала при высоких давлениях, т.е. высокое всестороннее давление не меняет взаимного расположения октаэдров в пространстве; корунд выделяется из изверженных пород при их контактовом взаимодействии с породами, поня жающими кислородный потенциал магмы (контактово-метасоматические месторождения корунда), так как основным условием образования корунда является недостаток кислорода, что происходит за счет разложения известняка с образованием окиси кальния и углекислого газа, который может разпагаться в восстановительных условиях до СО или С; корунд образуется при воздействии пневматолитических агентов на глиноземные осадочные породы при высоких температурах, и ок, действительно, высокотемпературный минерал.

11. Дистен, несуший в себе корундовые фрагменты, устойчив при высоких давлениях, и он является типичным минералом кристалии—ческих сланцев, образуется в процессе метаморфизма богатых глино—земом пород. Очевидно, высокое давление больше необходимо для сохранения структуры в богатых киспородом условиях, в тех же случаях, когда имеет место недостаток киспорода, он может образоваться наряду с силиманитом и андалузитом при более высоких температурах. Поэтому для образования дистена характерен широкий диапазон Ре, Т — условий.

Среди минералов, в которых сохраняются связанные алкомокислородные октаздры, следует отметить также ортит (Ca, TR) $_2$ (Al, Fe $^{2+}$, Fe $^{3+}$) $_3$ [SiO $_4$][Si $_2$ O $_7$] O (OH), эпидот Ca $_2$ (Fe, Al) $_3$ [SiO $_4$][Si $_2$ O $_7$] O (OH) и ставролит Fe х Al $_4$ Si $_2$ O $_{10}$ (OH) $_2$. Основой структуры ортита служат колонки Al — октаздров двух типов, вытянутые вдоль оси b . К колонкам Al $_1$ — октаздров примыкают Fe — октаздры, к колон-кам Al $_1$ — октаздров ТR — Са— октаздры. Al — колонки соединены одиночными тетраздрами, диортогруппами Si $_2$ O $_7$ и

Са — полиэдрами. Ортит как акцессорный минерал встречается в изверженных горных породах, в эффузивах (трахитах, игнимбритах) и установлен во многих метаморфических породах. Эпидот характерен для метаморфических пород амфиболитовой зеленоспанцевой фации и альбит — эпидот — амфиболитовой субфации, а также наблюдается как продукт гидротермального изменения некоторых пегматитов — полевых шпатов, биотита, ортита и др. Ставролит представляет собой упорядоченное чередование в направлении оси b (в пределах кубической плотнейшей упаковки атомов О) слоев кнанитовой структуры — цепочек из Al — О — октаздров, соединенных друг с другом одиночными Si — О — тетраздрами и Al — О — октаздрами, и слоев AlFe₂O₃ (OH), построенных из соединенных вершина—

ми Fe — О — тетраэдров и Al — О — октаэдров. Ставролит — типичный минерал гнейсов и кристаллических сланцев, образовавших-ся при региональном и контактовом метаморфизме. Известен в контактовых зонах гранитов.

Как видно из примеров, приведенных выше, при высоких температурах и давлениях, если даже полностью удалиются гидроксильные группы из решетки минералов, алюмокислородные связи до конца не разрушаются. Разрушающее действие в этих условиях оказывают окислы таких элементов, сродство которых кислороду сопоставимо со сродством алюминия кислороду. При высоких давлениях и температурах, однако, эти окислы все равно до конца не разрушают цели алюмокислородных октаэдров: разрушение в этом случае может доходить до образования изолированных октаэдров, как в гранатах. Следовательно, структуру граната можно отнести к смещанным каркасам, в котором А1 (М) имеет шестерную координацию. Если же расматривать гранаты как алюмосиликаты, синтезируемые в гидротермальных условиях, то нужно представить, что в комплексном [А1 (ОН)] 3— ионе гидроксильные группы полностью замещены [SiO4] — лигандами /58/. Нужно сказать, что в гранатах также наследуются характерные особенности комплексообразователей, но в отличие от слонстых минералов, в которых металикислородиидроксильные фрагменты сохраняют полимерное состояние, в них алюмокислородные октаздры разобшены. Причем сохранение шестерной координации алюминия в дискретных октаздрах обязано, по-видимому,

роксильные фрагменты сохраняют полимерное состояние, в нах алюмокислородные октаэдры разобщены. Причем сохранение шестерной
координации алюминия в дискретных октаэдрах обязано, по-видимому,
влиянию высокого давления и глубокой восстановительной среды,
Особенно большое значение имеет, очевидно, последний фактор, ибо,
как мы видели в случаях с силиманитом и андалузитом, при избытке кислорода шестерная координация А1 перестраивается в четверную. Об этом свидетельствуют и условия синтеза минералов
группы граната: либо высокая температура и высокое давление, либо
высокая температура и восстановительная атмосфера.

В тех же случаях, когда не выполняются указанные условия, в присутствии окислителя происходит разрушение связанных алюмокислородных октаэдров с разупорядочиванием A1 — О — связей и при этом атомы алюминия приобретают четверную координацию. Такое явление наблюдается в структурах муллита, силлиманита, фельдшлатондов и полевых шлатов. Смешанные каркасы получаются уже другого типа.

5.4. Chotembi
$$A_pO_g - M_xO_y - T_nO_m - H_2O$$

Сохранение алюмокислородных фрагментов в структуре минералов не представляет собой исключительного явления, характерного только для алюминия. Напротив, для алюминия (вследствие его близости по химическим свойствам к кремнию) эта фрагментация структуры требует, как мы видели выше, особых условий (высокое давление, восстановительная среда). Установление (прогнозирование) общих закономерностей в формировании структуры соединений в тех или иных процессах становится возможным только тогда, когда учитывается полностью взаимаюе влияние всех компонентов системы, участвующих в химических реакциях. Интересную предпосытку дает анализ экспериментальных материалов по гидротермальному синтезу соединений в системах $A_p O_g - M_x O_y - T_n O_m - H_2 O$ (или $M_x O_y - T_n O_m - H_2 O$ (или $M_x O_y - T_n O_m - H_2 O$ (или $M_x O_y - T_n O_m - H_2 O$), где $M_x O_y - T_n O_m - H_2 O$ (или $M_x O_y - M_x O_y - M_x$

K)OH; (Li, Na, K)Cl, KF; M-Pb, Cd, Fe, Co, Ni, Mn, Sc, In, Al, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Yb, Pr, Dy, Er, Lu, Tm, Zr, Hf, Ca, Ba, Sr; T - Si, Ge

/74–77/. Анализ значительно облегчается тем, что изучение конкретных систем завершается составлением фазовых диаграмм кристалиизации в координатах: $C_{\mathbf{R}}$ (концентрация растворителя) –

 $N(M_{x}O_{y}/T_{n}O_{m})$. Фазовые диаграммы строятся при постоянных Р-, Т - параметрах. При построении этих диаграмм привлекается довольно обширный ряд методов исследования (морфологический, дифференциально-термический, рентгенографический, ИКспектроскопический). Некоторые новые соединения были подвергнуты полному рентгеноструктурному исследованию. Добротность полученного экспериментального материала позволяет использовать фазовые диаграммы не только для решения задач по синтезу соединений и выращиванию монокристалиов, но и для получения некоторых обших кристаллохимических закономерностей, что очень важно в деле прогнозирования структурных и вообще кристалложимических характеристик. Но прежде всего необходимо уточнить, какое значение в структурном отношении имеют N и $C_{\mathbf{p}}$ (особенно N) и как они влияют на структуру конкретных соединений. На наш вэгляд, для обобщающего анализа экспериментальных данных представляет интерес разрушение Тро - группировок, дающих динамические струк-

турные единицы, и $M_{\mathbf{x}}^{\mathbf{O}}_{\mathbf{y}}$ – катионных группировок при взаимо-действии их между собой и под действием растворителей (их катионов). В таком случае отношения $M_{\mathbf{x}}^{\mathbf{O}}_{\mathbf{y}}/T_{\mathbf{n}}^{\mathbf{O}}_{\mathbf{m}}$; $A_{\mathbf{p}}^{\mathbf{O}}_{\mathbf{g}}/T_{\mathbf{n}}^{\mathbf{O}}_{\mathbf{m}}$;

 $M_{\rm x} O_{\rm y/A_{\rm p}} O_{\rm q}$ по существу отражают активность катиона каждого окисла (в числителе) относительно соответствующего окисла (в знаменателе).

1. В системах $A_pO_g-M_xO_y-T_nO_m-H_2O$ роль каждого катиона сводится к построению или архитектурного остова или трехмерного каркаса. В построении трехмерного каркаса участвуют динамические структурные единицы, поставляемые в основном T_nO_m -группировками. Согласно динамической кристалнохимии, определяющей основную руководящую роль в строительстве архитектурного остова за крупными катионами, группировки A_pO_g в указанной системе (в зависимости от их концентрации) могут входить в сложные соединения, включающие группировки M_xO_y или образовывать самостоятельные соединения совместно с группировками T_nO_m . Выполняя функцию растворителя в гидротермальных условиях, комнюченты A_pO_g взаимодействуют с M_xO_y и T_nO_m . Взаимо-

действие A O с T O , например в силикатных системах, можно представить как "отрывание" агрессивными шелочными катионами A⁺(Li⁺, Na⁺, K⁺, Pb⁺ Cs⁺) молекул" SiO₂ и образование временных комплексов, строение которых зависит от состава системы. Взаимодействие же A PO₂ с M₂ C образованием различных гидратных комплексов, строение которых зависит от концентрации растворителя. Например, если предположить возможную форму существования катиона M²⁺(M³⁺, M⁴⁺) в разбавленных растворах в виде комплексов [M(H₂O)_{6-p}(OH)_p] ^{2-p} (p=O + 6), то перестройку комплекса при увеличении концентрации растворов (возрастание концентрации аниона L и катиона A растворителя, а также собственной концентрации катиона M) можно представить в виде следующей схемы:

$$[M(H_2O)_{6-p}(OH)_p]^{2-p} \frac{AL}{A_{n-2}} [M(H_2O)_{4-n}(OH)_p L_p]$$

$$(p+g=n, n \leq 4).$$

Уменьшение координации катиона М²⁺ в связи с увеличением концентрации САОН в системах, например МО - GeO, -AOH--Н2О доказано экспериментельно, и объясняется это явление пропессом десольватации комплекса, образованного М2+, под действнем катионов A^+ (K^+ — Na^+ — Li^+) /75/. Поэтому при повышенных концентрациях гидратных комплексов (A (OH) $_n$) агрео-А может привлечь в виде строительного материасивный катион ла не только чистый кремнезем, но и смешанные группировки $\{M^{2+}\}$ + Si⁴⁺} 20(OH)_п. которые, насыщая свои потенциальные связи, об- M^{2+} и Si⁴⁺ - полиэдров. разуют ажурный, но прочный каркас из Партнерами в соответствии с принципом соразмерности по диортогруппе выступают Zn, Co, Ni, Mg, Mn, Fe структуры встречаются в силикатных и германатных системах переходных металлов типа $MeO-GeO_2(SiO_2)-AOH-H_2O$ HERMAN A2MGeO4(Li2FeGeO4, LiCOGeO4, Na2FeGeO4, Na, CoGeO4).

Вернее представить в роли переносимой группы на асимметричную диортогруппу $(M^{2+}, B)_2 O(OH)_n$, но симметричную скобу T_{X_4} , которая реализуется в структурах многих фосфатов, арсенатов, сульфатов при M^{2+} =Mn,Ni,Mg,Cu и T = P, As, S и т.д. /55/.

Таким образом, взаимодействие в системе A O — М O — P g — ж у — ТпО — Н2 О крупных шелочных катиснов со средними катионами Zn. Co, Ni, Mg, Mn, Fe приводит к силикатам, фосфатам, арсенатам и сульфатам шелочных металлов, т.е. к соединениям типа А2 МТО 4. Относящимся к структурному типу Li3 PO 4. Все эти соединения характеризуются наличием изолированных ортогрупп [ТО.].

2. В смещанных Na, Ca −, Na, TR −, Na, Zr − силикатах оба катиона на равных участвуют в построении структуры: на первом этапе более подвижный Na строит каркас, который стабилизируется катионом Са, на втором этапе более крупный Са диктует поведение молекулам SiO2. При диагональном изоморфизме Са — TR (в паре Na + TR 3 + стехнометрия сохраняется) каждый 3+

из катионов одинаково строит архитектурный остов, причем катион TR полностью сохраняет определяющую роль Ca 2+. Редкие земли Sc, Y-подгруппы, имея некоторое сходство с Al, проявляют тенденцию к симметричному шестерному окружению. Для элементов же Ge подгруппы наблюдается наибольшее сходство с Ca. Смещанные Na, Ti, Na, Zr —силикаты наблюдаются при избытке в указанной системе молекул SiO₂. Добавочный средний катион (Ti

или Zr) вынужденно, как отмечается в /55/, выполняет роль напарника крупного катиона (рамзаит, нептунит, тинаксит, ломоносовит и др.). Следует отметить, что, котя средние катионы выступают
в обоих случаях в катионной роли, структура образующихся соединений различна. В Na + TR – паре образуется, например, морфотропный ряд NaTRSiO₄-NaTRGeO₄, а в паре Na+Ti(Na+Zr) –

анионная группа представляет уже не оргогруппу, а метасиликатную цепочку. Приведенная ситуация полностью отвечает концепции обобщенных кислот и оснований (ЖМКО): (Na+TR) пара — сильная кислота (по Льюксу) дает соединение с сильным основанием (ортогруппа в структуре); (Na+Ti) или (Na + Zr)в структуре ре слабая кислота образует соединение со слабым основанием — (Si₂O₆) . Следовательно, добавочный катион в одном слу-

чае усиливает катиснные (кислотные) свойства, в другом случае — наоборот, способствует их ослаблению. Концепция ЖМКО подтвер— ждается также для ситуации, когда (Na, K): ТR нарушается в пользу первых. Редкоземельный катисн (Sc, Y — подгруппа) выступает в подчиненной роли и подобно Zn, Al наравне с Si образует единый трехмерный каркас. Катионы Sc, Y — подгруппы стабилизируют в целом шелочное соединение, иваче устойчивого соединения, по-видимому, не существовало бы, так как шелочные синикаты (при высоких концентрациях Na (K) — катионов) полностью перекодят в раствор. Конщенция ЖМКО остается в силе и при изоморфных замещениях добавочных катионов в щелочных сали-

катах. Например, при гетеровалентной замене Sc^{3+} - Zr^{4+} (по диагонали Ферсмана) равноправным партнером Si становится Zr, и он может заменять в трехмерном каркасе диот огруппу $[Si_2O_7]$. Каркас при этом называется дирксичево-кремнекиспородным, так мы получаем цинко-, скандий-, титано-, ширконосиликаты (кобальто-арсенаты и т.п.) шелочных метадлов.

3. Если в качестве добавочных в системах АрО -Т 0 -Н 0 выступают крупные катионы шелочноземельных ме-Tamos Ca, Sr, Ba, то руководящая роль в построении архитектурного остова переходит к этим крупным катионам. В силикатных системах катионы калия, как правило, не входят в структуру новообразований, в то время как Na активно участвует в образовании фаз, но порядок смены радикалов, несмотря на указанное различие, с изменением переменных параметров (CKOH, NOOH) M_0/SiO_2) аналогичен. Например, в системе $BaO-SiO_2-NaOH$ эта последовательная смена такова: [Si₄O₁₀]--H,0 [82] слой (в ВаSi2Os) - [Si6O16] - лента (в Ва, Si, Og) --- [Si, O9] - кольцо (в d - Ba SiO, · O, 1 H2O) -- [Si2O7]пиортогруппа (в Na Ba 3 [Si, O,] (OH)). В калиевой системе эта зависимость дополняется $\left[SiO_{4}\right]$ - ортогруппой в $Ba_{2}SiO_{4}$.

Стабильность в природе санборнита BaSi₂O₅ общеизвестна. Строительной основой его структуры являются стенки из Ва - полиэдров, обычных семивершинников (тригональная призма + полуок таэдр). Согласно табл. 3 ($g_1 = 3$; $g_2 = 1$), соотношение BaO/SiO_2 соответствует $Si_2O_5 = 1$ слою, что на самом деле и наблюдается в структуре BaSi₂O₅. Вообще, как отмечалось выше (см. табл. 3), силикатные соединения Ва почти идеально отвечают значениям f_{Si}(Si : O), т.е. степени деполямеризации кремнекислородного каркаса под действием окислов металлов. Спедует подчеркнуть, что, различая те атомы киспорода, которые непосредственно связаны с силоксановой цепью, можно определить из общего отношения M_xO_y/SiO₂ (M_xO_y/TO₂ число атомов кислорода, образующих М-О - группы. В свою очередь, число атомов кислорода, связанных в М - О - группы, сависит от полиризующей способности катионов М, отвечающей в целом принципу ЖМКО. Например, чем жестче кислота Льюиса в М О ТО, тем меньше требуется ее концентрация для СИСТЕМЕ образования соединения с ортогруппой. И наоборот, чем мягче катион, тем слабее он удерживает вокруг себя динамические структурные единицы, и при этом образуются соединения с наиболее конденсированными кремнекиспородными группами. Соответственно увеличению мягкости в ряду ${\rm Mg}^{2+}$ — ${\rm Ca}^{2+}$ — ${\rm Ba}^{2+}$ сопутствуют нанболее типичные силикаты этих элементов: форстерит ${\rm Mg}_2{\rm SiO}_4$ —волиастонит ${\rm Ca}_2{\rm Si}_2{\rm O}_6$ —санборнит ${\rm Ba}_2{\rm Si}_4{\rm O}_{10}$, в которых поспедовательно увеличивается конденсация анионного радикала. К тому же ряду примеров относится образование в системах ${\rm FeO}$ — ${\rm GeO}_2$, ${\rm FeO}$ — ${\rm GeO}_2$ — ${\rm NaOH-H}_2{\rm O}$ монокристациов ${\rm Fe}_2{\rm GeO}_4$ и ${\rm Na}_2{\rm FeGeO}_4$, а также при избытке одного из компонентов-акцессорных кристалиических фаз: ${\rm GeO}_2$, ${\rm Na}_4{\rm Ge}_9{\rm O}_{20}$, ${\rm Na}_2{\rm GeO}_3$ ${\rm H}_2{\rm O}$, ${\rm Fe}_3{\rm O}_4$ и ${\rm Fe}({\rm OH})_2$ /79/.

x x x

Итак, первая часть данной работы по существу оказалась посвященной основным закономерностям природных процессов, в частности процессов минералообразования. Правомерность такого подхода к теоретическим основам технологии минерального сырыя вытекает из следующего. Прежде всего, как указывалось выше, многовековая традиционная технология все менее способна удовлетворить растушие потребности народного хозяйства.

Широко практикуемое сейчас в экспериментальной минералогии моделирование природных процессов минералообразования способно представить технологии весьма ценный информационный материал. Однако спедует заметить, что при всем совершенстве природных моделей использование их в технологии дело не простое. Поэтому для получения реальных предпосылок их использования приходится обращаться к самым общим законам природы — законам сохранения. Осознание важности этих законов, с другой стороны, обусловлено методологическим принципом симметрии, современное понимание которого непосредственно связано с идеями инвариантности, сохранения и теоретико-групповыми методами. В принципе симметрии движение и сохранение представляются как взаимодополняемые, взаимоспределяемые моменты.

Симметрия как принцип теоретического знания довольно детально обсуждается в трудах известного советского философа Н.Ф. Овининкова (см., например, /89/). Здесь уместно привести его высказывания по этому поводу: Единство сохранения и изменения позволяет подойти к понятию симметрии как бы с другой стороны: можно идти не от данной нам устойчивой вещи или геометрической формы и затем искать, в каких движениях она сохраняется, но, наоборот, отправляясь от данного нам движения, предпринимать поиски сохраняющихся моментов этого движения или, лучше сказать, исследуемого явления. Успехи в познании закономерностей природных явлений определяются возможностями обнаружить или теоретически сконструировать инварианты движения... /89/. Строгой теорией, в которой движение рассматривается как неотьемлемое

свойство материи, является теория многих частиц А.А. Власова /6/. Введение в статистику особой функции распределения (f — функции) позволило придать законам сохранения динамический смысл, а математический анпарат позволил расшепить вводимое понятие на два фрагмента — метрический, показывающий сохранение движения, и топологический, утверждающий связность точек континуума, происхождения. При немеханических решениях статистических урагнений получаются по одним и тем же правилам максвелл-больцмановское и гиббсово распределения, что свидетельствует об универсальности функции распределения по импульсам, вид которой не зависит от природы частиц и от сил взаимодействия между частицами. Универсальность функции распределения обеспечивается ее симметрией в скоростях, и, спедовательно, инвариант движения характеризуется именно этой симметрией, обусловливающей пространственно однородное распределение частиц.

Топологическая природа новой функции распределения характеризует связь каждой частицы со всем множеством, и благодаря этому в свойствах систем (независимо от их агрегатного состояния) устанавливается определенная генетическая связь, которая конкретно выявляется при анализе и решении задачи о стационарных состояниях. Принятый нами прием решения интегральных уравнений позволил наглядно представить условия устойчивого существования системы в области пространственно однородного и периодического решений · /12/. Причем генетическая связь между газовым и кристалличеоким состояниями подтверждается, с одной стороны, слиянием в критической точке обоих решений (из приближения линейной теории) и доказывается, с другой стороны, в нелинейной теории кристалла, исходя из теории ветвления, а именно тем, что в ряде Фурье для плотности вероятности пребывания частиц в пространстве существует постоянный член, соответствующий равномерному распределению частиц в кристалле. Поэтому пространственно однородное распределение частиц можно считать инвариантом движения, который осуществляет общую идею сохранения. В то же время пространственно опнородное распределение предопределяет через потенциалы взаимодействия в зависимости от инотности и температуры системы возникновение периодических решений, критерий существования которых выражается формулой:

 $4\pi\lambda\rho'\int_{0}^{\infty}K^{*}(S)\frac{\sin KS}{KS}S^{2}dS=1.$

Ядро К* (S), действуя на функцию распределения, при опредепенных значениях температуры и плотности частиц дает периодическое решение с характеристиками, зависящими от потенциальной энергии. Роль ядра в инерционном процессе роста кристаллов выполняет специализированный тензор С.

Сохранение пространственно однородного распределения в кристалических структурах выявляет особенности, позволяющие рассмат-

ривать их как динамические системы, развивающиеся по принципам петерминированности и случайности. В этом отношении при молекупярно-силовых взаимодействиях генетическая связь между различными агрегатными состояниями переходит в более определению категорию - наследственность, инвариант которой в биологии связан с общей симметрией молекулы ДНК, ее спиралевилной формой. Наследственность как общее явление природы обусловливает закономенность образования определенной структуры, основанную на инварианте движения, от которого зависит симметрия этой структуры и ее динамизм по отношению к внешней срепе. С этой точки зрения проблема наследственности в генетической минералогии уже не представляется искусственной. Для решения основной ее задачи - изучения общих закономерностей природного минералообразования - привлекается сначала общий, принципиальный подход, не затрагивающий запач частного порядка (геогенетического, исторического, эволюдионного, кристелломорфологического и др.). Он основан, как было сформулировано выше, на том, что периодические решения, или кристалинческие структуры, возникают из пространственно однородного решения по определенному закону, подчиняющемуся функционалу с япром К* (S), и пространственно однородное распределение сохранкется в кристалиических структурах и определжет тенлению к формированно структуры с максимумом симметрии. Ядро функционала К* (S), названное нами ядром наследственности, определяет периодическую структуру, а значит, пространственную группу симметрии Е.С. Федорова. Оно же регулирует внешнюю симметрию растущего кристапла. Если задан тензор С (аналогично заданию внешних или самосогласованных сил), ограничивающий метрику пространства - времени Г , можно найти программу образования. по крайней мере, роста кристалла. Однако ввиду исключительной сложности и неразработанности качественного метода приходится сейчас довольствоваться качественным уровнем, принимая за основу обсуждения категорию наследственности. Наиболее важен вывод, сдепанный при качественном рассмотрении, связанный со статистическим распределением атомов в кристаллах, что функционально взаимоувязывает кристаллы с внешней средой и определяет (в зависимости от типов химической связи) направленность их реакционного изменения. В принципе, в теоретической кристаллографии дело обстояло так, что из плотнейшей упаковки шаров (спедствие статистического распределения) необходимо было по какому-то закону отбора (запрета) построить конкретный структурный тип. Наследственность в панном случае выступает именно в этом законе запрета и выражается через функционал с ядром К* (S). Таким образом, случайность и детерминированность в категории наследственности являются практически неразделимыми факторами. Однако в связи с тем же методологическим принципом симметрии, который был применен в

данной работе, мы старались усмотреть в законах сохранения их ограничительный харахтер ("запрет"), т.е., условно разделяя противоположности (дозволение и запрет, случайность и детерминированность, сохранение и изменение), рассматривать их взаимную связь и взаимообусловленность. В соответствии с тем же принципом симметрии можно выделить два типа физических параметров, характеризующих термодинамическое состояние системы в целом: масса, объем, заряд — параметры экстенсивности; давление, потенциал, температура — параметры интенсивности. Уяснение разделения параметров и их действия в развитии природных (открытых) систем является новым и важным шагом вперед в термодинамике, и в этом огромная заслуга принадлежит Д.С. Коржинскому.

Введение в правила фаз экстенсивного параметра равновесия и понятия о вполне подвижных и инертных компонентах с точки зрения классической термодинамики представляется, действительно, необычным. Но разделение функций системы на две части, отвечающие, с одной стороны, за сохранение системы, и ее изменение, с другой, придают системе нехарактерный для классической термодинамики динамизм, который в рамках равновесной термодинамики требует нового параметра равновесия — параметра экстенсивности.

Нельзя не отметить парадоксальности того долгого неприятия теории Коржинского со стороны некоторых исследователей, хотя термодинамика необратимых процессов И. Пригожина была встречена без особых возражений. При достаточно подробном анализе выясняется, что дело оказывается не в принципиально различном подходе, а больше в предметах исследования. В химической термодинамике, как известно, все термодинамические характеристики связаны с некомпенсированной теплотой dQ¹, вернее с разностью работ в необратимом и обратимом процессах. При делении же компонентов на инертные и вполне подвижные в термодинамике Коржинского, как указывалось нами, поизтие некомпенсированной теплоты значительно расшириется и как бы в качестве шлаты за разделение в характеристические функции для открытых систем входит энергетический член

 $\sum_{i=1}^{K} N_{i} d_{i} M_{i}$, задаваемый для вполне подвижных компонен-

тов (что достаточно строго выражается через преобразования Лежандра). Анализ термодинамики открытых систем по теории векторно-броуновских процессов приводит к псиятию несамопроизвольно обратимых процессов, определяющих по существу в условиях функционального разделения компенентов формирование равновесных минеральных ассопиаций. Для пояснения псиятия некомпенсированной теплоты отметим, что в системе при "благоприятных условиях" (в живой системе всегда) выделяется энергия, которая разделяется на векторизуемую и броуновскую части и направляется как бы против этой некомпенсированной теплоты, стремясь возвратить систему к равновесию. И как уже указывалось, если система далеко ушла от равновесия ($\triangle Q$ велика по значению), то при наличии векторной (направленной) энергии в системе образуются пространственные или

пространственно-временные структуры, охватывающие, как правило, большой объем. Если же, наоборот, $\triangle Q'$ невелика по значению, то в системе происходит просто перераспределение компонентов с выравниванием химических потенциалов (это касается, очевидно, больше вполне подвижных компонентов).

Спедует отметить, что термодинамика открытых систем находится в полном согласии с идеей сохранения, с ее динамическим аспектом — наследственностью: необратимые природные продессы приводят к равновесным минеральным парагенезисам за счет изменения химических потенциалов инертных компонентов (при постоянстве их масс, или мольных количеств в системе) и изменения масс, или мольных количеств, вполне подвижных компонентов (при постоянстве их химических потенциалов).

Очевидно, если исходить из той же теории векторно-броуновских процессов, понятие несамопроизвольно обратимых процессов можно распространить на атомно-молекулирный уровень образования твердых веществ. Причем, как указывалось выше, полный гамильтоннан функции $\Delta H_V = \Delta \Pi + \Delta K$ можно представить (аналогично уравнению Гиббса-Гельмгольца $\Delta U = \Delta F + \Delta G$), состоящим из векторизуемой потенциальной энергии $\Delta \Pi$ и броуновской – кинетической составляющей ΔK . Соответственно этому, по-видимому, можно считать, что внутренная энергия вещества состоит из энергии электронного взаимодействия (преимущественно ковалентной составляющей) и энергии тешювого (статистического) движения атомов, и в связи с этим внутреннюю энергию можно ашпроксимировать ках энергию атомизации в эвристической форме /62/ в виде

$$E = E_{u} + E_{\kappa} = \varepsilon^{2} U + (1 - \varepsilon^{2})^{\frac{1}{2}} \sum_{\Delta} H_{\alpha \tau},$$

$$E = \varepsilon^{2} U + (1 - \frac{\varepsilon^{2}}{2}) \sum_{\Delta} H_{\alpha \tau}, \text{ или}$$

$$E = \varepsilon^{2} (U + \frac{\sum_{\Delta} H_{\alpha \tau}}{2}) - \sum_{\Delta} H_{\alpha \tau},$$

где E_u — эффективная новная энергия; E_k — ковалентный вклад в энергию атомизации; U^* — энергия кристаллической решетки; $\triangle H_{GT}$ — теплота образования атома из элемента в стандартном состоянии; \mathcal{E} — степень новности связи.

Судя по данной ашпроксимации, при образовании кристалического твердого вещества выделяется энергия, эквивалентная сумме ковалентной (направленной) и исиной (броуновской) энергий. Поэтому природа матричного синтеза, состоящая в принудительной (направленной) затрате энергии, связана с образованием преимущественно ковалентной связи. Статистическая сущность взаимодействия между иснами обеспечивает в большинстве простых соединений /62/ преобладающий вклад в энергию атомизации иснной составляющей энергии, и в таких случаях заксномерно структурные типы кристаллов соответствуют плотнейшей кубической или гексагональной упаковке атомов. Она выражается также в корреляции между температурами плавления соединений и значениями энергии кристалической решетки (U/ $T_{\Pi\Lambda}$), энергии атомизации (E / $T_{\Pi\Lambda}$) или (E / $T_{\Pi\Lambda}$) /62/.

Важно отметить, что статистическая природа взаимодействия межиу ионами в тверпых веществах приволит, согласно молели Я.И. Френкеля /90/, к позиционному разупорядочению кристалла, вы--метре инфертительном метревером инфертительной метрементору учетность подраждения подражд тов Шоттки или Френкеля. С другой стороны, эта квазикристаллическая (или ячеечная) модель расплава, предусматривающая сохранение блюжнего порядка в расположении атомов в кристалле, как нельзя лучше отвечает представлениям о генетической срязи между кристаллическим и жидким состояниями. Очевидно, особенности свойств твердых веществ, например устойчивость к термическим воздействиям, можно объяснить не только электростатическим характером взаимодействия нонов, во и в значительной мере топологической связанностью частии, обусловленной закономерностью их движения. Поэтому наилучшим образом энергия сцепления коррелирует с температурой плавления в том случае, когда учитывается в более или менее чистом вине ионная составляющая энергии (в сложных соединениях. например. Е! / Тпл /62/).

Согласно формуле $\Delta U = \Delta F + T \Delta S$ Гиббса-Гельмгольца (1,4,53), любое изменение внутренней внергии системы сопровождается изменением свободной (векторизуемой) и связанной (броуновской) энергий. Но поскольку свободная энергия Δ F имеет направлежный характер, ее умейьшение связано в основном с измене- . нием энергия ковалентной связи, к действию же энергии больше причастны относительно свободные частицы, например ноны. Этим объясняется автоматический процесс самоорганизации, наблюдений при росте кристаллов. Отбор частиц в энергетическом отношении зависит от вклада в свободную энергию, вносимого взаимодействием частицы с матрицей (AU < 0 к AU >0). Вследствие этого рост кристалла представляет собой взаимодействие поли кристалиа (вдра наследственности) с внешним полем, при котором лоле кристалиа сортирует частицы как бы по своему усмотрению: либо с уменьшением внутренней внергии ($\Delta U < 0$) при организации ковапентной связи, либо с увеличением внутренней энергии (\(U > 0 \) при случайном распределении частиц. Непременным условием в обоих случаях является уменьшение свободной энергии ($\Delta F < 0$).

По-видимому, атомы, образующие ковалентную связь, требуют большего вилада в векторизуемую энергию со стороны внутренней энергии, чему соответствуют особые условия, в частности особая

организация матрицы (нелинейные, неравновесные системы), высокие значения давления и температуры. Как указывалось выше, случай $\Delta F = \Delta U - T \Delta S(1.4.51) -$ источником свободной энергии является внутренняя энергия системы — подходит к образованию ковалентных кристалиюв, а случай $\Delta F = T \Delta S - \Delta U$ (1.4.52) — источником свободной энергии является энергия среды, часть которой преобразуется также в $\Delta U(\Delta U > 0)$, — подходит к образованию ионных кристалиюв.

Интересен, по-видимому, как бы промежуточный случай, когда образуются кристапны координационных сложных соединений (силикаты, алюмосиликаты и др.). Здесь, пожалуй, больше подходит !!! класс процессов, когда $\Delta U < 0$: $\Delta S > 0$: $\Delta F < 0$ (по условию). $\Delta F =$ ■ △U+T△S. В этом случае для уменьшения свободной энергии мобилизуются как внутренняя энергия, уменьшение которой указывает на образование направленной связи, так и энергия среды ТАS, броунизирующая систему (Δ S > 0). Являясь по структурным признакам промежуточными образованиями, координационные соединения сохраняют свойства как новиых, так и ковалентных соепинений. Ковалентные двух-, трехмерные периодические структуры, образование которых возможно в особых условиях, например, при матричном синтезе, вполне реализуются в процессе кристалинзации сложных гетеродесмических соединений. В координационных твердых соединениях значительную долю энергии атомизации занимает ионная составляющая (см., например, табл. 8 в /62/), и они, как правило, не образуют стекла.

Руководящая рэль крупных и средних катионов проявляется прежде всего в зародышеобразовании, по крайней мере в образовании карактерных группировок, благодаря сочетанию которых образуются
различные типы структур, Формирование архитектурного остова, как
и в целом структуры соединений, носит динамический карактер; если
катионы в растворе или расплаве находятся в относительно свободном состоянии, то аннонные динамические структурные единицы создаются за счет деполимеризации сложных анионных группировок. Поэтому сложные аннонные постройки, встречающиеся в кристалинчеоких соединениях, обязаны своим происхождением и особенностью
строения (цепочки, ленты, слои и каркасы) катионам.

Исследование роли катиснов, их взаимодействия в процессе формирования структуры соединений входит, как отмечалось выше, в компетсицию диналической кристалиохимии. Нужно отметить, что в основных законах динамической кристалиохимии, как и традиционной имеет место "ужесточение" химических связей катионов с анионным окружением, например через поступирование различного рода полиздров. Но катионы, являясь наиболее простой структурной единицей (потому и наиболее подвижной), обеспечивают, равносильно матрицам, энергетическую выгодность пространственного распределения всех влементов структуры, отвечающего определенному типу пространственной группы симметрии. С другой стороны, равномерное распределение катионов в структуре соединений приводит естественным

образом к тому, что любое внешнее воздайствие отражается прежде всего на катион и через катионы, и это обстоятельство наиболее ярко выражается в толотаксических реакциях. Существенный вклад ковалентной связи в энергию взаимодействия катионов с окружающими их анионами обусловливает устойчивость группировок в характерных реакциях, что является одной из интереснейших особенностей твердофазовых реакций.

Сохранение фрагментов структуры минералов имеет преимущественное значение практически во всех природных процессах минералообразования, и этим обусловливается закономерная направленность химических реакций, выражающаяся в механизме обменного и окиолительно-восстановительного взаимодействий. Однако природные процессы минералообразования (вследствие их протекания близко и равновесию) имеют особенности, которые не всегда учитываются в синтетической практике и вообще в технологии переработки минерального сырья. Не случайно, что в природе встречено всего лишь 2000—2500 минеральных видов. Считают, что главные причины столь резкой ограниченности числа минералов связаны прежде всего с изоморфизмом элементов и действием принципа ЖМКО /62/.

Обычно обращается большее внимание на факты изоморфного замещения атомов в кристалиах и действие концепции обобщенных кислот и оснований, в то же время причины (движущие мотивы) этих широко распространенных явлений остаются как бы в тени. Несколько формальный подход, например в отношении действия принципа ЖМКО, по-видимому, обусловлен поступированием реакционной способности сложных анионных групп типа Si₃O₆, AlSiO₄,

А1Si₂O₆ и т.д., а также тем, что реакции кислотно-основного обмена достаточно надежно укладываются в схему ЖМКО. Между тем, согласно идеям динамической кристаллохимии, динамические
структурные единицы связаны не с указанными сложными анионами,
а с наиболее простыми группами, которые, сочетаясь, дают в ходе
кристаллизации сложные анионные слои, сетки и каркасы. В этой
связи важное значение как раз и приобретает сохранение катионкислородных группировок, устойчивость которых зависит от степени
ковалентности связи между катионом и кислородом. Насколько прочно прикрепляются к этим группам динамические анионные группы,
настолько устойчиво соединение с ортогруппой или с другими сложными анионными группами; в случае невозможности образования
ортогруппы структурные единицы вынуждены конденсироваться с образованием этих сложных групп.

Энергетические условия природного минералообразования таконы, что существует постоянное стремление к понижению внутренней энергии системы (\triangle U < 0, \triangle F = \triangle U = T \triangle S) за счет усиления ковалентной связи между катионом и окружающими его анионами. С этих позиций можно объяснить многие факты распространения минералов как стабильных сочетаний кислот и оснований и закономерности явления изоморфизма в природном минералообразовании.

Нужно заметить, идея сохранения катион- кислородных фрагментов не противоречит концепции ЖМКО, так как критериями жесткос-

ти нонных радикалов служат потенциалы вида $S = \frac{ZE}{V}$ (первый

моделунговский член, \mathcal{E} — степень ионности). В синтетических условиях более обычны процессы, когда $\Delta U > 0$ (поскольку $\Delta F < 0$), и кристалические соединения характеризуются, как правило, наличием дефектов, и дефектность структуры проявляется как реакция на ограниченность изоморфизма и некоторую жесткость условий синтеза. Очевидно, при превращениях минералов, например в корах выветривания, изменения структуры начинаются с образования дефектов.

Таким образом, для природного минералсобразования в энергетическом отношении более характерно соблюдение равенства $-\Delta F = -\Delta U + T\Delta S$, допускающего уменьшение свободной энергии за счет уменьшения внутренней энергии и выделения тепла в окружающую среду. Реализация процессов при $-\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (т.е. уменьшение свободной энергии возможно в данном случае при увеличении внутренней энергии и поглощении тепла системой из окружающей среды) наиболее вероятна в синтетических условиях.

ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОФБЫ ОБОГАЩЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Установление общих закономерностей природного минералообразования имеет самостоятельное значение не только в геологических
науках, но, как отмечалось выше, без знания их невозможно развитие нового направления в технологии переработки минерального
сырья. Иными словами, зная, как из атомов химических элементов
образуются минералы в природе, можно попытаться выделить атомы
этих элементов для наиболее выгодного использования. Следовательно, ставится задача научного подхода к проблеме создания "...оонов технологии комплексного использования сырья и побочных пропуктов, сберегающих энергетические и трудовые ресурсы, используюших замкнутые технологические шиклы..." (Из проекта ЦК КПСС
к ХХУ1 съезду партии. Основные направления экономического и сошиального развития СССР на 1981—1985 годы и на период до
1990 года. "Правда", № 337(22767), 2 декабря 1980 г., с.2).

Традиционная технология, как известно, предусматривает прежде всего выделение концентратов, в которых преобледает тот или инойминерал, а затем металлургическую или химическую переработку этих концентратов с получением необходимых элементов или их соединений. Однако старая традиционная технология в чистом виде становится малопригодной при переработке сложных и трупнообогатимых руд, не удовлетворяет современным требованиям рапионального к комплексного использования сырья. Между тем для радикального изменения старой технологии и перехода к новой требуется достаточно длительный срок: из-за действия множества экономических факторов необходим определенный период подготовки. Значит новая технология должна быть пригодной и в этот переходный период, т.е. одно из основных требований к ней заключается в возможности использования ее для относительно малого и большого объемов производства. Многообразие самых серьезных требований и новой технологии, определнемых в целом сочетанием экономических и экологических причин, ставит перед наукой комплекс совершенно необычных запач. решение которых возможно только при нетривиальном подходе к технологическим проблемам как к сугубо фундаментальным.

Общие законы сохранения в природных процессах минералообразования преломляются в виде сохранения в реакциях катион-анионных (или, как говорят, катионных) фрагментов и энергетически выражаются в образовании на основе этих фрагментов устойчивых соединений, отвечающих минимуму свободной энергии при уменьшении внутренней энергии системы.

Использование фундаментальных закономерностей природного минералообразования в прикладных задачах широко и многогранно. Одним из главных аспектов является создание технологических процессов, в основе которых лежит не разрушение минералов до химических элементов для получения необходимых соединений, а целевой синтез конечных, по крайней мере промежуточных, соединений с привлечением всех компонентов системы. Здесь технологические процессы как бы продолжают природные процессы минералообразования, но. естественно, в пругих, необычных условиях. Поскольку в этих процессах должна происходить своеобразная сортировка компонентов по соединениям, необходимо создавать условия, выгодные для нее. В таких случаях, конечно, задача вскрытия минералов не отменяется. но она приобретает иное значение: по традиционному пути обычно вскрывают, чтобы перевести тот или иной компонент в раствор для последующего извлечения его электролитически, с помощью ионного обмена или экстракции. Вскрытие же с целью синтеза возможно прежде всего при сохранении тех или иных устойчивых фрагментов структуры и, с другой стороны, экзотермическая природа синтеза сберегает общие энергетические затраты. Такое вскрытие совершенно не исключает получения не конечных, а промежуточных продуктов (по-видимому, это деже неиболее вероятный исход). Этот путь термодинамически оправдан тем, что, как мы видели выше, в синтетических условиях свободная энергия в системе уменьшается за счет увеличения внутренней энергии и поглощения тепла системой из окружающей среды (- Δ F = Δ U-T Δ S). Поэтому промежуточные соединения значительно менее устойчивы, чем исходные минералы, и легко при надобности могут перерабатываться.

Следует отметить, что для каждого ксикретного сырья могут быть предложены свои пути переработки, и указанный подход, конечно, не единственный, но принципиально важно, что исчезают понятия о ценных и попутных компонентах (так как в процесс вовлекаются все без исключения компоненты), и поэтому содержания ценных компонентов не имеют столь существенного значения, как в традиционной технологии. Однако ясно также и то, что возможность широкого применения такого подхода будет зависеть от конкретных экономических предпосылок, среди которых можно выделить следующие: ценность получаемых продуктов, отдаленность предприятий от потребителя, потребность в продуктах внутри страны и на мировом рынке и др. Зато при таком подходе нет ограничений при переработке промежуточных продуктов, выделяемых специально или попутно и храняшихся, как правило, в спецотвалах.

Таким образом, главная задача в новых технологических процессах сводится к синтезу целевых и промежуточных соединений, которые могут быть легко переработаны в последующем. Причем вследствие небольших концентраций компонентов в сырье важное значение имеет выделение соединений в самостоятельные продукты уже в ходе самого синтеза. Технологические схемы в таком случае становятся малооперационными, компактными и легко поддающимися автоматизации, Поиск и исследования в указанном аспекте принимают уже большую целенаправленность, но трудности при этом не уменьшаются: они обусловливаются многокомпонентностью минеральных систем и сложностью превращений (фазовые переходы, химические реакции) минералов в различных условиях, выбранных для технопогических целей. Наибольший интерес в теоретическом отношении представляют сейчас два направления: первое связано с термодинамическим анализом равновесий на ЭВМ (с использованием метода минимизации свободной энергии) /91/, второе представляет собой развитие теории устойчивости систем /92/. Первое направление развивается в русле геологических исследований для изучения необратимой эволюции геохимических систем. Программный комплекс "Селектор-БЭСМ-6" позволяет рассчитывать равновесия в системах с практически неограниченным числом фаз и компонентов.

Как известно, при минимальном значении функции свободной энергии (потенциал Гиббса) мультисистема будет находиться в равновесии. В изобарно-изотермических условиях равновесие мультисистемы определяется выражением

$$G(x) = g'x/RT + x'\ln(x/X) + x'\ln Y.$$
 (2.1)

Здесь G(x)=G/RT, где G – эмпирическая функция, заменяющая неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала Гиббса; g – вектор размерности m (верхний штрих обозначает транспонирование), элемент которого g; ($j \in L$) яв-

ляется изобарно-изотермическим потенциалом одного моля зависимого компонента ј при заданной температуре и давлении и соответствующем выборе стандартного состояния для коэффициента активности χ_{i} этого же зависимого компонента; L — множество

всех зависимых компонентов мультисистемы; \mathcal{V} — вектор размерности n (L).

Обозначают n(Z) как число элементов в любом конечном множестве Z ; x — вектор размерности m = n(L) , элемент которого x_j — мольное количество зависимого компонента j в мультисистеме; $x' = (x_1, \dots, x_2, \dots, x_n(\Phi_S))$ — вектор размерности $n(\Phi_S)$:

$$X_{\alpha} = \sum_{j} x_{j}, j \in L_{\alpha}, \alpha \in \Psi_{S_{0}},$$

$$P_{S_{0}} = \left\{ \frac{\alpha}{\alpha \in \Phi}, n_{o}(l_{d}) > 1 \right\}; \qquad \Phi \quad - \text{ множество}$$

всех фаз мультисистемы; \mathcal{P}_{s_o} – подмножество ($\mathcal{P}_{s_o} \subset \mathcal{P}$) тех

фаз мультисистемы, которые задаются в исходных условиях задачи физико-химического моделирования, например, как фазы раствора, т.е. фазы, содержащие не менее двух зависимых компонентов. Доказано, что функция G (х) выпукла в области ее определения.

Задача физико-химического моделирования формулируется как задача минимизации G(x) при ограничениях x > 0 (мольные количества компонентов не могут быть отрицательными величинами) и в виде системы уравнений баланса масс

$$Ax = b$$
, (2.3) где $A \equiv C_{ij}(i=1,n;j=1,m)$ — матрица коэффициентов, показывающих число молей независимого компонента і в зависимом компоненте j ; b — вектор исходного химического состава системы, элемент которого b , есть число молей і в системе.

Необходимые и достаточные условия для решения задачи минимизации выпуклой функции (2.1) при ограничениях х ≥0 и Ах = b получаются из теоремы Куна-Такера, представляющей обобщение классического метода множителей Лагранжа для определения экстремума при наличии ограничивающих условий. Обобщенная функция Лагранжа имеет вид

$$\Phi(x,U) = G(x) + U'(b-Ax),$$
(2.4)

где $U'=U_i$ (i=1,n) — вектор множителей Лагранжа.

Из условия ортогональности $x'\omega = o(\omega = \frac{\partial \Phi}{\partial x})$ спедует.

что при
$$x_j > 0$$
, $\omega_j = 0$, $j \in L_s$. но если $\omega_j > 0$, то $x_j = 0$, $j \in L_s$.

Если положить $G(x) = x^{*}U$, то после дифференцирования обобщенной функции Лагранжа получим

$$\omega_{j} = c_{j} + \ln(\frac{x_{j}}{x}) - \sum \alpha_{ij} u_{i}, i = 1, ..., n; j \in I_{d}, d \in \Phi_{So},$$

$$\omega_{j} = c_{j} - \sum \alpha_{ij} u_{i}, i = 1, ..., n; j \in I_{d}, d \in \Phi_{Io},$$

rge
$$\Phi_{\mathbf{I}_0} = \left\{ \frac{d}{\alpha' \in \Phi}, n_{\mathbf{I}}(\mathbf{I}_{\alpha'}) = 1 \right\}.$$

Применяя потенцирование и меняя знак на обратный, имеем

$$\begin{cases}
j = \exp[-c_j + \sum a_{i,j} \dot{u}_i] - \frac{x_j}{x_d}, i = 1, ..., n; j \in I_d, d \in \Psi_{S_0}. \\
\text{Суммируя по } j, \text{ получим} \\
\sum f_j = \sum \left[\exp(-c_j + \sum a_{i,j} u_i) \right] - 1 \le 0.
\end{cases}$$
(2.5)

$$f_{\alpha} = \begin{cases} \sum_{j} f_{j} j \in I_{\alpha}, \alpha \in \Phi_{S_{0}}, \\ -\omega_{j}, j \in I_{\alpha}, \alpha \in \Phi_{I_{\alpha}}. \end{cases}$$

По величине $\{a\}$ можно установить присутствие данной фазы в равновесном составе. Если $\{a\}$ для всех a \in Φ , то задача минимизации свободной энергии мультисистемы решена, и уравнение (2.5), отображающее условия равновесия в многокомпонентной системе (мультисистеме), по существу является теоретическим обоснованием программного комплекса "Селектор", поэволяющего решать ряд задач, касающихся, например, расчета равновесного состава, а также фазового состава, химических и стационарных потенциалов компонентов мультисистем /91/.

В отличие от термодинамических моделей, изучающих процессы главным образом в равновесных условиях, предлагается новый подкод, направленный на изучение фазовых превращений в многокомпонентных системах на основе уравнений диффузии взаимодействующих частиц /92/. Модель фазовых превращений построена практически на анализе устойчивости пространственно однородного распределения частиц, и фазовый переход в системе трактуется как нарушение устойчивости решения задачи Коши для уравнений диффузии частиц. Уравнения диффузии, из которых получаются уравнения границ устойчивости, можно легко вывести (в /92/ даются без соответствующих выкладок), если учесть различия химических потенциалов в разных точках системы. Химический потенциал в каждой точке системы можно выразить как

$$\mu_i(\vec{r},t) = \mu_i^0 + RT \ln_i(\vec{r},t) + RT \ln \chi_i(\vec{r},t). \tag{2.6}$$

Поток каждого компонента J_i определяется согласно термодинамике необратимых процессов следующим образом:

$$j_i(\vec{r},t) = -\sum_i L_{ij} \operatorname{grad}_{p_i}(\vec{r},t) \qquad (2.7)$$

или

$$\vec{j}_i(\vec{r},t) = -\sum_i L_{ij} \operatorname{grad}(RT \ln n_j) - \sum_i L_{ij} \operatorname{grad}(RT \ln y).$$
 (2.8)

В зависимости от распределения \mathcal{N}_{i} в системе возможны макропотоки с определенной дрейфовой скоростью

$$U(\vec{r},t) = \sum_{i} \frac{\vec{J}_{i}}{n_{i}}$$
 (2.9)

и микропотоки, которые не переносят частицы в определенном неправлении. Скорость изменения плотности частиц і -го компонента за счет микропотоков может иметь вид

$$\frac{dn_i}{dt} = -\operatorname{div}(\overline{j_i} - n_i U). \tag{2.10}$$

Если не учитывать макропотоки, то легко получить зависимость между коэффициентом диффузии и коэффициентом L;

$$D_{i} \operatorname{grad} n_{i} = \sum L_{ij} \operatorname{grad} \mu_{i}(r,t). \tag{2.11}$$

Отсюда

$$D_i = \frac{L_{ij}RT}{n_l} \left[1 + \frac{\delta \ln v_i}{\delta \ln n_i} \right], \qquad (2.12)$$

и последнее равенство в отсутствие взаимодействия частиц переходит к виду

$$D_i = RT \frac{L_{ii}}{n_i} = RTU_i$$
 (2.13)

Предположив отсутствие взаимовлияния потоков, уравнение (2.8) можно написать:

$$\vec{j} = -D_i \operatorname{grad} n_i - D_i n_i \operatorname{grad} \ln \gamma_i$$
 (2.14)

Дрейфовая скорость при этом будет

$$U(\vec{r},t) = -\sum_{i} \frac{D_{i}}{n_{i}} (\operatorname{grad} n_{i} + n_{i} \operatorname{grad} \ln \gamma_{i}). \qquad (2.15)$$

Общая формула скорости изменения плотности частиц выразится как

$$\frac{dn_i}{dt} = div[D_i \operatorname{grad} n_i + D_i n_i \operatorname{grad} \ln \gamma_i - n_i U(r,t)], \quad (2.16)$$

 $r_{\rm де} U(r,t)$ дается формулой (2.15).

Теперь определим коэффициент активности i из предположения взаимодействия частиц i -го и j -го компонентов.

 $K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)$ — потенциал взаимодействия частицы i —го компонента в точке \vec{r} . $\int K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)n_j dV$ — потенциал взаимодействия частицы i —го компонента в точке \vec{r} со всеми частицами j —го компонента. $\sum \int K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}'|)n_j(\vec{r}',i)dV$ — потенциал взаимодействия одной частицы i —го компонента со всеми частицами i —го компонента. Тогда

grad
$$\sum_{i} K_{ij}(\vec{r} - \vec{r}_{i}) n_{i}(\vec{r}_{i}, t) dV = \text{grad } P = KT \text{grad } n_{i}$$
 (2.17)

$$ln\gamma_{i} = \frac{\sum |K_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|)n_{j}(\vec{r}',t)dV'}{KT}, \qquad (2.18)$$

$$\gamma_{i} = exp\left[\frac{\sum |K_{ij}(|\vec{r} - \vec{r}'|)n_{j}(\vec{r}',t)dV'}{KT}\right]. \qquad (2.19)$$

Следовательно, если имеется взаимодействие между частицами любого сорта, то коэффициент активности не равен 1. Подставляя (2.18) в (2.15) и (2.16), получаем формулу /92/:

$$\frac{dn_{i}}{dt} = div(D_{i}gradn_{i} + \frac{D_{i}n_{i}}{KT}grad\int_{\infty}^{\infty} K_{ij}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \frac{dn_{i}}{dt} = div(D_{i}gradn_{i} + \frac{D_{i}n_{i}}{KT}grad\int_{\infty}^{\infty} K_{ij}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \frac{dn_{i}}{dt} = \sum_{i} \frac{D_{i}}{n_{i}} (gradn_{i} + \frac{n_{i}}{KT}grad\int_{\infty}^{\infty} K_{je}(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \frac{dn_{i}}{dt} = \sum_{i} \frac{D_{i}}{n_{i}} (gradn_{i} + \frac{n_{i}}{KT}grad\int_{\infty}^{\infty} K_{je}(\vec{r} - \vec{r}') n_{e}(\vec{r}', t) dv' + \frac{n_{i}}{KT}grad\int_{\infty}^{\infty} K_{je}(\vec{r} - \vec{r}') n_{e}(\vec{r}', t) dv'$$

$$(2.21)$$

 $(\Phi_{j} = n_{j}^{-1})$, объем одной частицы j—го компонента).

Когда не учитываются макропотоки, формула скорости изменения плотности частиц (2.20) переходит в уравнение диффузии первого типа" /92/:

$$\frac{dn_i}{dt} = \operatorname{div}(D_i \operatorname{grad} n_i + \frac{D_i n_i}{KT} \operatorname{grad} \sum_{i} K_{ij} (i\vec{r} - \vec{r}')) \cdot n_j (\vec{r}, t) (dV'). \tag{2.22}$$

Глава 6

СТАБИЛЬНАЯ ЛИКВАЦИЯ
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ
КАК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРИЕМ
В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ

6.1. Диффузионная модель ликвации

Требованиям селективного выделения целевых или промежуточных продуктов в процессе их синтеза наилучшим образом отвечает ликвация в многокомпонентных системах, которая относится к явлениям, связанным с потерей устойчивости систем. Нужно заметить, что физико-химические основы расслаивания расплавов как природных, так и свитетических систем изучены пока недостаточно. Поэтому особенно в генетических исследованиях горных пород возникают споры в отношении преобладающего влияния ликвационных или метасоматических процессов; немалую сумятицу в этом вопросе вносят микронеоднородности, которые характерны для большей части искусственных и природных расплавов. Естественно, для искусственных расплавов явление стабильной ликвации может быть установлено однозначно, и по крайней мере имеется возможность экспериментальной проверки различных теоретических моделей.

В общем теоретическом плане важно, очевидно, нахождение модели, основанной, с одной стороны, на общих законах природы, и позволяющей, с другой стороны, охватить характерные особенности данного явления: общие законы должны помогать в раскрытии причины и благодаря установлению граничных условий давать критерии существования явления. Таким образом, ашроксимация явления расслаивания расплавов в данной работе будет осуществляться на основе физико-химических и химических закономерностей.

Наиболее удобной моделью следует считать (в соответствии с общей методологической направленностью данной работы) модель нарушения устойчивости решения задачи Коши для уравнений диффузии взаимодействующих частиц. В первой части данной работы мы рассматривали в основном стационарный случай решения уравнений непрерывности, характеризующих законы сохранения на основе функций распределения Власова. Уравнения диффузии первого (2.22) и второго (2.20) типов представляют собой также уравнения непрерывности для функций распределения, первый член в правой части которых отвечает за пространственно однородное распределение, а второй член — за однородное распределение поля. Следовательно, имеем фундаментальные уравнения, отображающие общие законы природы — законы сохранения, остается теперь на основе граничных условий найти критерии устойчивости системы.

Решения уравнений диффузии (2.20) и (2.22) ишутся в бесконечном пространстве, при начальных условиях $n_i(\vec{\Gamma}, 0) = f_i(\vec{\Gamma})$, где $f_i(\vec{\Gamma})$ — известные функции координат. Для получения уравнений для границ устойчивости системы уравнений диффузии (2.20) и (2.22) линеаризуются по отклюнениям локальной плотности частиц от средней плотности. К последним применяется задача Коши и находится ее решение. Условия затужания возмущений в плотности, вытекающее из решения уравнения Вольтерра, отвечают неравенству (в многокомпонентных системах)

$$\underset{K}{\min} \det |T\delta_{ij} + n_i^{\circ} Q_{ij}(\overline{K})| > 0,$$
 (2.6.23) $Q_{ij}(\overline{K}) = \int F_{ij}(\overline{r}) e^{iK\overline{r}} dV$ — Фурье-образы дальнодейст-

вующей части $F_{ij}(\vec{r})$ потенциальной энергии взаимодействия между молекулами i -го и j -го компонентов. Температура фазового перехода в случае уравнений первого типа определяется как наибольший корень уравнения

 $\min_{i} \det |T\delta_{ij} + n_i^{\circ} Q_{ij}(K)| = 0 \qquad (2.6.24)$

относительно Т .

Точно таким же путем получается уравнение границы устойчивости для системы уравнений (2.20):

$$\min_{\vec{K}} \left\{ \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[\det \left\{ (\alpha + D_i) \delta_{ij} + \frac{D_i n_i^2}{T} Q_{ij}(\vec{K}) - n_i^2 (P_j D_j + \sum_{m=1}^{N} P_m D_m \frac{n_m^2}{T} Q_{mj}(\vec{K}) \right] \right\}_{\alpha = 0} = 0. \quad (2.6.25)$$

Величины \mathcal{D}_l являются функциями от T и Фурье-образов корот-кодействующей части межмолекулярных потенциалов \mathcal{P}_{ij} :

$$\mathcal{D}_{i} = \mathcal{D}_{i}^{\circ} \exp\left\{\frac{V_{o}^{ij}}{T} \sum_{j=1}^{N} \Phi_{ij} n_{j}^{\circ}\right\}, \qquad (2.6.26)$$

где V_o - элементарный объем.

Уравнения (2.20) выведены, как видно выше, из учета макропотоков с дрейфовой скоростью $U(\vec{r},t)$. Поэтому в уравнении границ устойчивости (2.6.25) в отличие от уравнения (2.6.23) учитывается параметр, характеризующий направленность диффузии

об в к следовательно, минимальное значение детерминанта устанавливается при нулевом значении об Отсюда, очевидно, вытекает конкретная применимость систем уравнений первого и второго типов для решения различных задач. Вполне справедливо использование системы уравнений первого типа (2.22) для изучения криоталлизации многокомпонентных жидкостей /92/: поверхность ликвидуса достаточно точно, как это показано в /93/, определяется уравнением (2.6.24). Задачи же типа распада твердых растворов и расслоения жидкостей, т.е. задачи, связанные с переносом компонентов, решаются на основе системы уравнений второго типа (2.20), и критерии устойчивости определяются из анализа уравнения (2.6.25). Например, при распаде твердых растворов замкнутость кривых взаимной растворимости трердых веществ выполняется при условиях:

$$D_{1}^{o} \min_{\vec{K}} \left[\frac{Q_{11}(\vec{K})}{\Phi_{1}} - \frac{Q_{12}(\vec{K})}{\Phi_{2}} \right] < D_{2}^{o} \min_{\vec{K}} \left[\frac{Q_{22}(\vec{K})}{\Phi_{2}} - \frac{Q_{21}(\vec{K})}{\Phi_{1}} \right], \quad (2.6.27)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_{22} - \Phi_{12} > 0 \\ \Phi_{11} - \Phi_{21} < 0 \\ \end{array}, \quad N = 2. \quad (2.6.28) \end{array} \right.$$

Рассматривая фазовые переходы как соотношение между двумя процессами: хаотизации, определяемой температурой, и упорядочения, определяемого межмолекуларными взаимодействиями, мы получили по существу уравнения непрерывности, или уточненные уравнения диффузии, и нашли границы устойчивости их решений. Анализируя применимость этих уравнений для исследования конкретных процессов необходимо отметить следующее.

- 1. Принятый метод решения указанных уравнений (метод линеаризеции по отклонениям локальной плотности от средней) позволяет
 рассматривать такие процессы перехода между различными состояниями системы, которые незначительно отличеются друг от друга.
 Например, при фазовом переходе газ-жидкость N компонентная
 газовая смесь описывается как система, содержащая (N + 1)
 тип частиц, т.е. как модель решеточного газа. При изучении криоталлизации многокомпонентных жидкостей используется модель плотной упаковки, которая выполняется лишь приближенно. Распад твердых растворов карактеризуется изменением лишь структурных позиций. Механизм ликвации, котя и находится в рамках данного метода,
 связан в большей мере с диффузией, чем все указанные выше процессы.
- 2. Решение системы уравнений первого типа дает уточненный критерий кристалинаации Власова (см. формулы (2.6.23) и (1.2.25)). В данном случае нарушение границы устойчивости решений означает переход из пространственно однородного распределения частиц в пространственно-периодическое.
- 3. Устойчивость решения системы уравнений второго типа, характеризующей влияние силовых полей на диффузионный перенос частиц, соответствует отсутствию направленного потока частиц. Здесь
 учитываются соотношения короткодействующей и дальнодействующей
 частей межмолекулярных взаимодействий, и важно, что нарушение
 границы устойчивости решения приводит к направленному потоку с
 повышением покальной плотности частиц і -го компонента при выталкивании из системы (или данной области пространства) частиц

другого сорта (например, ј -го компонента). Вообще, следует заметить, что решением задачи Коши, т.е. распределения плотности частиц во времени и в пространстве п (t), являются периодические решения. Поэтому принятый метод решения уравнений диффузи лучше применим к процессу, распада твердых растворов. Что же касается расслаивания жидкостей, при котором направленная диффузия представляет собой макроскопическое явление, то решение задачи Коши применительно к этому процессу будет лишь грубым приближением. Упорядочения, присущего кристалической структуре, здесь, конечно, не получаем, но важно, что благодаря диффузионному процессу при определенных условиях происходит разделение компонентов в жидкостях.

Считается общепризнанной точка зрения Ван-дер-Ваальса, согласно которой взаимная нерастворимость компонентов в жидком состоянии есть следствие значительной разницы в силах межмолекупярного взаимодействия ("внутреннего давления") двух несмешиваюшихся жидкостей. Заметим, что межмолекулярные взаимодействия как раз и были положены в основу вывода уравнений диффузии; прежде всего при учете коэффициентов активности в формуле (2.6) для химических потенциалов нами были введены понятия о потенциалах взаимодействия частицы какого-либо компонента со всеми частицами всех компонентов, градиент которых является градиентом внутреннего давления;

 $grad \sum_{ij} K_{ij} (i\vec{r} - \vec{r}'i) n_j (\vec{r}', t) dv' = grad p = KT grad n$. Условия рассланвания в соответствии с этим можно выразить следующим образом:

$$\sum_{i} K_{ii}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{i}(\vec{r},t)dv' > \\ > \sum_{j} K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{j}(\vec{r},t)dv', \\ \sum_{j} K_{jj}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{j}(\vec{r},t)dv' > \\ > \sum_{j} K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{j}(\vec{r},t)dv' > \\ qrad \sum_{j} K_{ii}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{i}(\vec{r},t)dv' > \\ > qrad \sum_{j} K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{j}(\vec{r},t)dv', \\ qrad \sum_{j} K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{j}(\vec{r},t)dv' > \\ > qrad \sum_{j} K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{j}(\vec{r},t)dv' > \\ > qrad \sum_{j} K_{ij}(|\vec{r}-\vec{r}|)n_{j}(\vec{r},t)dv'.$$
 (2.6.30)

Для ясности следует уточнить, что частицы і —сорта образуют і — молекулы и соответственно частицы ј —сорта — ј —молекулы. Однако ликвация, как и все процессы, подобные фазовым переходам, карактеризуется коллективным взаимодействием. Поэтому различие в межмолекулярных силах взаимодействия, естественно, приводит к образованию молекул разных сортов, но градиент потенциалов или плютностей, создающий потоки, спедует уподоблять градиентам, имеющим место, например, при росте кристалиюв. В этой связи сказывается действенным ядро функционала K_{ij} (K_{ii} или K_{jj}), выполняющее роль ядра наследственности, и приложимо, по-видимому, к процессу ликвации понятие зародыша или ядра. В отличие от кристаллизации энергетические эффекты ликвации, конечно, несравненно малы.

Как направленный процесс ликвация сопровождается уменьшением свободной энергии за счет уменьшения внутренней энергии и выделения тепла в окружающую среду $(-\Delta F = -\Delta U + T\Delta S)$, т.е. как и при распаде твердых растворов обязательным условием ивляется здесь выделение тепла. Стремление к равновесию поиволит внутри несмешивающихся жидкостей к "выталкиванию" частиц другого сорта, точно так, как дефекты выталкиваются кристаллами. Очевидно, те частицы, которые будут способствовать уменьшению свободной энергии системы за счет уменьшения внутренней энергии (-ДР ⇒ △U+T△S), например, при усилении ковалентности химических связей, будут усиливать расслаивание жидкостей. Но динамические факторы в жидкостях, несомненно, выражены сильнее; чем в кристаллических веществах. В связи с этим уместно заметить: когда же речь идет о несмешивающихся жидкостях (например. о нерастворимых друг в друге органических веществах), вопрос о природе расспаивания приобретает как будто чисто физический характер - на первый план выходят такие макроскопические свойства жидкостей. как коэффициенты расширения и сжимаемости, поверхностное натяжение, теплоты испарения и т.д. Другое дело, когда мы рассматриваем динамическую природу расслаивания, например в высокотемпературных расплавных системах, эдесь приходится учитывать не только физические параметры жидкостей, но главным образом их химические свойства. Причем, учитывая в механизме расслаивания зародышеобразование, необходимо определить, вокруг какой жидкости (анионный и катионный ее состав) преимущественно происходит этот процесс.

Попытаемся проанализировать явление стабильной ликвации по данным экспериментальных исследований различных систем: силикатных и несиликатных.

- Явление стабильной ликвации
 по данным экспериментальных исследований систем
- 1. Среди двойных силикатных систем явление стабильной ликва-

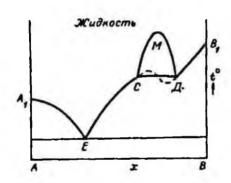


Рис. 10. Схематическая диаграмма плавкости системы с ликвацией.

Впервые теоретическая интерпретация диаграмм плавкости двойных систем с ликвацией была дана Н.С. Курнаковым /95/. При ватвердевании системы с двуми жидкими споями диаграммы плавкости принимают карактерный вид (рис. 10). Бинодальную кривую ДМС можно принять как разрыв в сплошности жидкой фазы. Кривой ДМС линия плавкости компонента В делится на два отрезка ВD и СЕ. На основании принципа непрерывности эти отрезки следует считать принадлежащими одной и той же кривой, причем волнообразный пунктирный участок в области разрыва СД отвечает неустойчивым равновесиям. При охлаждении на горизонтальном участке СД происходит разложение при постоянной температуре слоя, более богатого компонентом В, на кристалиы В и второй слой с меньшим содержанием В. Ветвь СЕ, оканчивающаяся в автектике Е, отвечает нормальным условиям затвердения второго жидкого слоя в смесь кристалиов В и А.

Диаграммы плавкости всех указанных выше двойных систем практически повторяют (на участке ликвании) схематическую лиаграмму Н.С. Курнакова. Ниже горизонтального участка во всех системах выделяется кристобалит и жидкая фаза, являющаяся вторым слоем. В эвтектической точке кристалимуется из этой жилкой фазы соответствующее соединение (компонент А) и кристобалит. Интересно заметить, что соединение, входящее в состав автектики, кристаллизуется, как правило, при более высокой температуре по сравнению с температурой эвтектики. Отсюда можно предположить, что кристалпизации его, по крайней мере судя по горизонтальному участку диаграммы, мешает избыточный кремнезем, и, спедовательно, первый слой в расплаве обогащен кремнеземом, а второй слой обогащен в большей мере катионами металла. Причем это разделение изображается на пиаграмме плавкости смещением поля лыквапии к компоненту В (SiO,) или к компоненту А (MeO), и в целом плошадь поля ликвации определяется взаимной растворимостью компонентов, зависящей в основном от свойств МеО.

Некоторые свойства из областей расслаивания представлены в табл. 10. Полная растворимость компонентов в силикатных системах с ликвалией наблюдается выше критической температуры рас-

слаивания, которая значительно превышает температуру плавления кремнезема. Разрыв между температурами сосуществования Ж.+ +Ж,+ с - кристобалит и эвтектической точкой зависит прежда всего от температуры плавления компонента А(МеО) в от того, образуется или не образуется какое-либо соединение в системе. В случае большого разрыва между указанными температурами эвтектика по существу не может характеризовать процесса расслаивания. В отсутствие полной растворимости, например в системе ZrO, SiO, от температуры плавления ZrO₂ до эвтектики никакого соединения не образуется. На нижней границе сосуществования Ж₁+ Ж₂ + ZrO₂ происходит монотектическая реакция, в результате которой получаются ZrO₂ (тв.р-р) и жидкость. В эвтектике (1675°C) кристал-лизуется практически чистый кремнезем, тогда как во втором слое ликвационного поля концентрируется значительное количество ZrO. К системам с полной нерастворимостью компонентов относится также Nb₂O₅ - SiO₂. Здесь поле ликвалии занимает почти всю плошаль диаграммы плавкости. Поскольку температура плавления (1479°C) существенно ниже температуры плавления (1713°C), первоочередная кристалинзация остается за более тугоплавким компонентом; до плавления пятнокиси ннобия выделяется только кпистобалит.

Из силикатных систем с ликвецией наибольшее распространение имеют системы с ограниченной растворимостью компонентов, в которых происходит также монотектический процесс по уравнению Ж = Ж + твердая фаза, но в точке эвтектики из жидкой фазы кристеллизуется уже не чистый компонент (MeO или SiO2), а химическое соединение. В этях системах, как видно из табл. 10, состав эвтектики находится в пределах состава жидкости второго слоя ж, и большей частью кристалинзуются из эвтектик соединения типа мета- или пиросиликатов. Например, в эвтектических точках систем MeO - SiO2 образуются спедующие соединения: $MgO \sim SiO_2$, M_gSiO_3 (клиноэнстатит), $CaO \sim SiO_2CaSiO_3$ (поевдоволимстонит), Sro-Sio2 SrSio3, Sc203-Sio2 Sc203.2 Sio2, La203-5i0, La203.25i02, Sm203-5i02 Sm203.25i02, н т.д. Однако анионный состав ·Cd,0, -Si0, Cd, 0, ·2Si0, расплава в эвтектике и тем более в поле рассланвания значительно сложнее, чем цепочечные или диортосиликатные группировки. Очевидно, рассмотренные системы отвечают по составу расплавов ани- $Si_{\mathbf{x}}O_{\mathbf{y}}^{\mathbf{z}_{-}}$ из сдвоенных цепочек кремнекислородных тетраздров ($Si_{4}O_{11}^{6-}$) или плоскостей, составленных из них

Таблица 10. Некоторые свойства из области расслаивания точках расслаивания сосуществующих фаз и предель-

Система	Темпера- тура кри- тической точки, °С	Coctab b sprtu- veckoš tovke, bec. %		существования Ж,+Ж,+d -	
		MeO	SiO ₂	кристобалит	
MgO - SiO2	2200	10	90	1695	
CaO - SiO ₂	2100	10	90	1698	
Sr0 - Si0 ₂	1900	12	88	1693	
Sc ₂ O ₃ - SiO ₂	2060	15	85	1700	
La ₂ 0 ₃ - SiO ₂	2050	25	75	1675	
Sm ₂ O ₃ - SlO ₂	2200	30	70	1700	
$2rO_2 - SiO_2$	2430	40	60	2250	
$Nb_2O_5 - SiO_2$	-	40	60	1695	
FeO - SiO ₂		22	7 8 .	1696	

⁽Si₂O₅) /96/. Но в связи с динамическим характером ликващии важное значение имеет образование зародышей, и анионный состав распиавов является в этом случае как бы фоном, на котором развивается весь процесс ликвации.

силикатных расплавов (составы и температуры в кристических ный состав жидкости, богатый окислом — модификатором)

Состав сосуществова-		ний сос-	Темпера- тура эвтек-	Состав ввтек-	
вес. %	Å /62/	тав жид- кости,бо- гатой мо- дификато- ром,% (расч. дав- ные)	°C	MeO	SiO ₂
SiO ₂ MgO	0,86	32,25	1543	35,0	65
SiO ₂ CaO	1,14	24,40	1436	37,0	63,0
SiO ₂ . SrO	1,27	21,74	1358	46,18	53,82
SiO ₂	0,86	17,34	1660	31,7	68,3
SiO ₂	1,22	17	1625	65	35 .
sio ₂ sm ₂ o ₃	1,13	18,2	1650	25	75
SiO ₂ ZrO ₂	0,86	-	1675	6	94
SiO ₂ Nb ₂ O ₅	0,78		1448	5	95
SIO ₂ FeO	0,75	36,2	1178	62	38
	FOL PROCESSION SION SION SION SION SION SION SION	Bec. % Dankyc, A /62/ Bec. % A /62/ A /62/ Bec. % A /62/ Bec. MgO B	рес. % раднус, ный состивости, бо-гатой мо-дификатором, % (расч. давные) віо 2 п. 14 24,40 сао віо 2 п. 27 21,74 вго віо 2 п. 27 21,74 вго віо 2 п. 22 17 са 20 3 віо 2 п. 22 17 са 20 3 віо 2 п. 13 18,2 віо 2 віо 2 п. 13 18,2 в	так жид- кости, бо- гатой мо- дификато- ром, % (расч. дан- ные) БіО 2 0,86 32,25 1543 МдО БіО 2 1,14 24,40 1436 БіО 2 1,27 21,74 1358 БіО 2 0,86 17,34 1660 БіО 2 0,86 17,34 1660 БіО 2 0,86 17,34 1650 БіО 2 1,22 17 1625 БіО 2 1,13 18,2 1650 БіО 2 0,86 - 1675 БіО 2 0,78 - 1448 БіО 2 0,75 36,2 1178	THERE, TH

Ведущая роль в процессе ликвации, как и в процессе кристаллизации, остается, как отмечается во многих работах (см., например, обзор /96/), преимущественно за крупными и средними катнонами. Качественное объяснение причины образования несмешиваю— 163 шихся жидкостей обычно связывается с различием в внергии взаимодействия ионов в силикатных расплавах. Считается, например, что если при растворении МеО в SiO₂ силы взаимодействия катиона с кислородом слабее сил взаимодействия кременя с кислородом, то все ионы кислорода от МеО перейдут к SiO₂. Расплав в таком случае состоит из ионов металла и Si O^{2—}, и расслаивания не произойлет.

Такое явление наблюдается в расплавах, где радкус катнова больше радкуса кислорода (Pb^{2+} : r=1.82 Å), или заряд его меньше заряда $O^{2-}(Li^+: r = 0.78 Å, Na^+: r = 0.98 Å,$ K⁺: r = 1,33Å). Расслаивания не будет также в силикатах бериллия $(Be^{2}; r = 0.34 \text{ Å})$, arrowring $(Al^{3}; r = 0.57 \text{ Å})$, fora (В³⁺: г = 0,24 Å) вспедствие близости сил взаимодействия этих алементов и кремния с кислородом. Кремнезем и окись металла в этом случае могут взаимно заменить друг друга и образовывать с кислородом общие группы. При сильном взаимодействии катиона с нислородом, как это наблюдается в силикатах магния (Mg²⁺:r= = 0,83 Å), $Fe(Fe^{2+}: r=0.83 Å)$, $Zn(Zn^{2+}: r=0.83 Å)$, $Mn(Mn^{2+}: r = 0.91 \text{ Å}), Co(Co^{2+}: r = 0.73 \text{ Å}), Ni(Ni^{+}: r = 0.73 \text{ Å})$:r=0,78 Å), Ca(Ca²⁺:r=1,06 Å), Sr(Sr²⁺:r=1,27 Å), только небольшая часть новов кислорода переходит к SiO2 : основная же масса их окружает катнон, образуя обособленные группы разного состава (близкие MeO и SiO,); при этом жидкость становится микрогетерогенной и расслаивается.

В двойных силикатных системах в области расслаивания обычно принимают, что первоначально образуются капельки жидкости, обогашенной кремнеземом, а сатем уже появляется горизонтальная гранила разделения жидких фаз. По дваграмме состояния систем жидкая фаза Ж, постоянно обогащается кремнеземом по мере ожлаждения и можно было бы принять, что жидкость Ж, постоянно очищается от окисного компонента (А), пока на горизонтальном участке СД (см. рис. 10) не превратится (для многих расслаивающихся силикатных систем) почти в чистую кремнеземистую жидкость, дающую кристобалит. Из этого можно предположить, что одним из главных условий образования жидкости Ж, а следовательно всего процесса ликващи, является возникновение (или сохранение) координационно-насыщенных ковалентными связями структур с малым количеством разорванных концевых групп.

Механизм расслаивания в таком понимании представляется как состоящий из этапов образования зародышей и их роста с подпитыванием динамическими структурными единицами. Однако такой под-

ход к механизму ликвации имеет серьезные противоречия. Прежде всего экспериментельно показано /97/ на примере системы СаО-BaO - SiO, , что одно стеклю, более кислое (кремнеземистое),

отличается повышенной вязкостью и поэтому после закалки остается прозрачным. Другое стекло - более основное, текучее, вследствие чего его трудно закалить без образования в нем очень мелких крноталликов. Под микроскопом образны из области расслаивания выгляпят как шарики основного стекла, расселные в кислом стекле. Точно такая же картина получена в /96/ при изучении ликвании в сно-Temax Y2O3-Al2O3-SIO2 # Y203-Nb205-SiO2. этих данных невозможно представить, что происходит рост капелек

(зародышей) жидкости ж. за счет подвижных структурных кремнекислородных групп, которые не могут образовываться в вязкой жидкости. Поэтому наиболее вероятен другой механизм расслаивания. SiO, , о которых говорилось выше Конечно, группы MeO n

/96/, можно считать обособленными группами, но они образуются уже в ходе расслаивания. Мы отмечали, что расслаивание (в частности, образование зародьшей) осуществляется на фоне анконного состава расплава.

MeO - SiO, При взаимодействии в системе происходит в той или иной степени разрыв связей Si - O-Si, так что в расплаве имеются анионные группировки различной сложности. При пережоде через критическую точку расспаивания и поспедующем охлаждении расплава анионные группировки начинают соединаться друг с другом, при этом подвижность этих частиц резко понижается. В этих условиях наиболее подвижны будут простые частицы: катноны металлов, анионы кислорода и простые кремнекислородные (Si --O-Si, Me-O-Si) группировки. Образование катионных группаровок, с одной стороны, и сетчатых, малоподвижных, структур с другой, создает градженты потенциалов, и оказывается здесь действенным ядро функционала Кіі (Кіі) . Образование сетчатых структур в расплаве, близких по прочности к твердым телам, обу-Сповливает изменение химического потенциала кремнезема, частнцы которого все больше и больше присоединяются к сеткам. В соответствии с условиями устойчивости по отношению к диффузии происходит выталкивание

3h1/9x2 0 NUM 3h1/9x1/0 из сетчатых структур второго компонента. Согласно тому же условию, в истинном равновесии двух слоев должны выполняться ра-BEHCTBA:

$$M_{4} = M_{4}^{"} \quad M_{2} = M_{2}^{"} \qquad (2.6.31)$$

$$M_{1} = M_{1}^{"} + RT \ln x_{1}^{"} + \alpha (1 - x_{1}^{"})^{2} = M_{2}^{"} + RT \ln x_{1}^{"} + \alpha (1 - x_{1}^{"})^{2};$$

$$M_{2}^{"} + RT \ln (1 - x_{1}^{"}) + \alpha (x_{1}^{"})^{2} = M_{2}^{"} + RT \ln (1 - x_{1}^{"}) + \alpha (x_{1}^{"})^{2};$$

$$165$$

Функции M_3° и M_2° равны химическим потенциалам чистых компонентов 1 и 2. Если система распадается на два слоя, то M_4° имеет одно и то же значение в обоих слоях, и это же справедливо по отношению M_2° . Из равенств (2.6.32) функции M° взаимно уничтожаются, и если

 $x_1'' = 1 - x_1', (2.6.33)$

уравнения (2.6.32) становятся тождественными. Поэтому можно выбрать одно из этих уравнений. Исключив x_i^* , получим

$$RT\ln(1-x_1) + \alpha(x_1)^2 = RT\ln x_1 + \alpha(1-x_1)^2, \quad (2.6.34)$$

откуда

$$T = 2Tc \frac{1-x'}{\ln\{(1-x'_1)/x'_1\}}$$
 (2.6.35)

Таким образом, получаем кривую сосуществования двух слоев в истичном равновесий. Теперь становится понятным характер бинодальной кривой, указывающей на обогащение жидкости \mathcal{K}_{\bullet} компонентом В (SiO_2). Процессы выравнивания химических потенциалов компонентов в слоях продолжаются вплоть до затвердевания эвтектики. Когда на горизонтальном участке СД (см. рис. 10) по монотектической реакции \mathcal{K}_{1} кристобалит + \mathcal{K}_{2} выгружается из жидкости \mathcal{K}_{1} часть кремнезема в виде кристобалита, частицы кремнезема из жидкости \mathcal{K}_{2} устремляются в сетку, происходит и дальше выгрузка кремнезема. Катионные группировки, имея уже зародыши для образования кристалиюв, кристалиизуются в эвтектике в виде соединения.

Следует учитывать, что процесс расслаивания идет с уменьшением свободной энергии при понижении внутренней энергии системы. Вследствие этого изменения в жидкой фазе Ж₁ происходят в сторону усиления ковалентной связи, т.е. по мере понижения температуры структура кремнеземистого слоя более или менее упорядочивается, стремясь образовать координационно-насыщенные структуры с малым количеством разорванных связей. Этот фактор как раз и служит условием для кристаллизации кристобалита. При добавлении третьего компонента, способного разорвать ковалентные связи Si - O - Si с образованием смещанных ионно-ковалентных групп (Ме - O - Si), область расслаивания значительно сокращается, а в некоторых случаях (в присутствии таких агрессивных катионов, как K⁺, Na⁺, Li⁺ и др.) вовсе исчезает. Наоборот, область расслаивания намного расширяется при добавлении компонентов, усиливающих связь Ме - О.

2. Большой интерес как в теоретическом, так и в практическом отношении представляет обзор И.Н. Беляева /98/, в котором рассмотрено расслаивание в более 100 неорганических системах, которые систематизированы как относящиеся к системам АХ-ВҮ.АХ-ВХ и АХ-ВУ. Системы АХ-ВУ делятся на пве группы. К группа (а) относятся системы с расспанванием вследствие взаимной нераствогнмости компонентов АХ и ВУ в жилком состоянии. В равновесии с тверпой фазой (более тугоплавкого компонента) нахолятся пве жилкости, состоящие в основном одна из компонента АХ, пругая из компонента ВУ. Группу (б) составляют системы с расслаиванием за счет того, что один из компонентов, например ВУ, разлагается при плавлении; один из образующихся продуктов разложения и компонент АХ взаимно не смешиваются в жидком состоянии. В этих системах в равновесни с твердой фазой находятся две жидкие фазы, состоящие в основном одна из компонента АХ, пругая из продукта разложения компонента ВУ . К системам 1а (80 систем) относятся системы, представляющие стабильные пары соединений соответствующих тройных взаимных систем А, В // Х // . составленных из простых соединений типа галогенидов, окислов, сульфидов и т.п., а также парой простых соединений - галогенидов, окислов, сульфидов и т.д. и парой сложных солей - нитратов, карбонатов, сульфетов и т.п. превмущественно щелочных метаплов (табл. см. в /98/). Основные условия расслаивания, по работе /98/, следующие: в системах АХ-ВУ один из компонентов должен быть обязательно простым, малополярным соединением - это или галогенид, окисел, сульфид и т.п. метапла, дающего каткон с внешней электронной оболочкой, отличной от строения внешней электронной оболочки благородного газа (свинец, таллий, серебро и т.п.), или и т.п., другой же ангидрит кислоты В₂О₃, ТіО₂, V₂О₅ компонент - типичная соль - галогенид, сульфат, нитрат, карбонат и т.п. преимущественно щелочного металла.

Системы 16 (известно только 10) расслаиваются, как указывалось выше, за счет того, что один из компонентов, например ВУ $(Na_2B_4O_7, PbTiO_3, PbZrO_3)$, под влиянием компонента АХ плавится с разложением. Продукт разложения B_2O_3 . PbO не смешивается с компонентом АХ в жидком состоянии (АХ = NaF, Na2MoO4, K_2MoO_4 , $K_2^{CO}_3$, $Na_2^{CO}_3$).

Системы АХ-ВХ составлены парами соединений, из которых одно (ВХ) малополярное, образованное трех- или четырехзарядным катионом (В — А1, Si; В, Sb), другое соединение — типичная соль или основной окисел одно- и двухзарядного мене — типичная соль или основной окисел одно- и двухзарядного метапла. В большинстве систем наряду с расслаиванием имеет место образование соединений типа пАХ мВХ. Расслаивание в большинстве этих систем является следствием полной или частичной взаимной нерастворимости соединения компонентов пАХ мВХ взаимной нерастворимости соединения компонентов пАХ мВХ с менее полярным компонентом (ВХ). Считается, что при тем-

пературе расслаивания комплексное соединение не диссоциировано на компоненты, поэтому одна из жидких фаз представляет собой в основном расплавленное комплексное соединение. Здесь в равновески с двумя жидкими фазами находится твердая фаза: или соединения если температура его плавления выше температуры плавления компонента ВХ, или твердая фаза компонента ВХ , если температура его плавления выше температуры плавле-Среди систем АХ-ВХ $B_m \times_{nm} J$. ния соединения существуют и такие, в которых образующиеся комплексы разлагаются при плавлении на две несмешивающиеся жидкости. При этом опна содержит в основном компонент ВХ другая представлена другим комплексным соединением или компонентом АХ . если этот компонент малополярен.

К системам AX = AY могут быть отнесены 17 систем, из которых в двух системах $HCl-H_2O$, $HBr = H_2O$ расслаивание имеет ту же природу, что и в системах AX = BX. Остальные 15 систем составлены из типичных солей натрия и калия с различными анионами. Причем во всех системах одна соль — силикат, титанат или тетраборат (например, $KCl = K_2B_4O_7$, $Na_2SO_4 = Na_2B_4O_7$, $K_2WO_4 = K_2SiO_3$, $KCl = K_2TiO_3$, $K_2WO_4 = K_2TiO_3$, $Na_2MoO_4 = Na_2SiO_3$ и т.п.) Ясво,

что оба компонента систем АХ — АУ с расслаиванием, являясь солямя одного и того же щелочного метапла, не благоприятствуют возникновению расслаивания, но расслаивание в системах имеет место. Наиболее вероятная причина расслаивания заключается в том, что рассматриваемые системы представляют собой нестабильные сечения более сложных систем, один из компонентов которых не смешвается с компонентом АХ . Это подтверждается тем, что один из компонентов — титанат, силикат или тетраборат при сплавлении с другими солями переходит в другие более кислые или более основные формы. Например, системы NaCl — Na₂TiO₃ и КСl —

-K₂TiO₃ являются нестабильными элементами тройных взаимных систем Na(K), Ti || Cl, O.

Таким образом, общие положения, касающиеся условий расслаивания в системах AX – BY, AX – BX и AX – AY сводятся к следующему:

- а) для всех указанных систем расслаивание может возникнуть, когда оба компонента представляют собой малополярные соединения (галогениды, сульфиды, окислы и т.д.);
- б) для тех же систем АХ ВУ, АХ ВХ и АХ-АУ при одеом компоненте типичной соли или солеобразном соединении расслаивание возникает только при определенных катионных и анионных составах расслаивающихся расплавов, а также при условии, что один из компонентов является простым малополярным соединением.

3. В связи с рассмотреннем силикатных и несиликатных систем с расслаиванием подчеркнем еще одну важную особенность процесса ликвации, на которую, как правило, обращают мало внимания. Эта особенность наиболее ярко проявляется в системах АХ-ВХ и АХ-АУ , т.е. в таких системах, в которых образуются химические соединения. Она связана с зародышами для образования кристалиов. Выше, когда мы рассматривали силикатные системы, отмечали, что катионные группировки дают соединения лишь в эвтектике, а на горизонтальном участке по монотектической реакции (Ж1 → кристобалит + Ж2) "выгружается" кристобалит. Кристалиизация же кристобалита связывалась с усилением ковалентной связи и усовершенствованием структуры кремнеземистого слоя.

В других системах несиликатного типа, например AlBr. - МВг. в которых, наряду с расслаиванием, имеет место комплексообразование, в монотектическом равновесии с пвумя жилкостями нахолятся кристаллы химического соединения или малополярного компонента (ВХ) в зависимости от их температуры плавления. Это значит, что в механизме ликвании решающее значение имеет не только образование развитой ковалентной или координационной структуры, относящейся к анконным группировкам малополирного компонента, но и зародышеобразование кристалнического соединения. Зародыши кристаллов в ходе расслаивания, очевидно, не проявляют себя в тех СИСТЕМАХ, КОМПОНЕНТЫ КОТОРЫХ представляют малополярные соединения; здесь структурирование как бы подавляет зародышеобразование. Оно, как и весь процесс кристаллизации, приобретает исключительное значение особенно в системах АХ - АУ, одним из компонентов которых являются простые соли (например, Na,50, - Na, B,07, K2WO4 - K2SiO3, K2WO4 - K2TiO3, Na, MOO4 - Na, TiO3, и пр.), т.е. в системах, используемых Na, MoO, - Na, 5103 в практике меташтургического обогашения.

Кристалиизация простых солей в окрестности горизонтального участка СД диаграммы плавкости системы AX-AY (AX – малополярный компонент) (см. рис. 10) искусственно расширяет область ликвации. Это происходит в соответствии с теми же условиями диффузионной устойчивости ($3\mu_1/\partial x_1 < 0$, $3\mu_1/\partial x_2 < 0$),

. О которых говорилось выше. Выгрузка кристаллов из расплава в монотектике влечет за собой постоянное понижение химического потенциала компонента АУ (соли) во втором слое, что в свою очередь способствует усилению ликвационного процесса.

Из диаграмм плавкости систем с рассланванием можно заметить, что "анионная" выгрузка (например, соединений типа SiO₂, B₂O₃ и т.п.) обычно происходит экономно и тинется вплоть до эвтектики, а "катионная" (простых солей) осуществляется, как правило, сразу, на горизонтальном участке, что чрезвычайно важно для практичеокого вспользования ликвалионного процесса в металлургических переделах.

169

Практическое использование процесса ликвации для облагораживания силикатных шлаков сильно затруднено в связи с тем, что более основное стекло содержится внутри кремнеземистого стекла в виде включений мельчайших капелек. Кроме того, в эмульсии находятся крупные капли основного стекла, в свою очередь заключающие в себе мелкие капельки кислого кремнеземистого стекла. Такая картина наблюдается при исследовании, например, шлаков, получающихся при выплавке ферромолибдена силикотермическим методом (63,96—78,82% SiO₂, 2,50—15,72% CaO, 12,25—26,95% FeO) /99/.

Внутри крупных капель этой шлаковой эмульсии кристализуется кристобалит вследствие присутствия кислой жидкости и пироксен вследствие наличия более основной жидкости. При полном развитии кристализации следы эмульсионной структуры могут или сохраниться в той или вной степени, или быть полностью замаскированы. По оптическим карактеристикам стекол найдено, что в шлаке четыре структурные разновидности стекла принадлежат по своему составу к двум жидким фазам: стекло с N = 1,460-1,487 и стекло с N = 1,580. По диаграмме Грейга для поля ликвации в системе СаО - MgO -SiO₂ получается следующий состав этих двух жидкостей в шлаке: менее кремнеземистое стекло - SiO₂ 71%; СаО 21%; MgO 8% и более кремнеземистое стекло SiO₂ 99,3%, СаО+

+ MgO 0,7%. Однако вспедствие того, что шлаки обычно вылеваются при высокой температуре и ликвационный процесс в них не доходит до равновесия, состав стекол в области расслаивания значительно отличается от теоретического. Например, в сферолитовом ферромолибденовом шлаке содержание кремнезема в основной массе и сферолитах, состоящих из кристобалита (β – формы) и стекла, составляет соответственно 81,83 и 79,46%. Причем в шлаках кристобалит, как правило, выделяется в крупных каплах более основного стекла, тогда как в условиях равновесной ликвации (по диаграмме состояния системы) он должен кристаллизоваться из кислого кремнеземистого слоя расплава.

Область несмесимости значительно расширяется в некоторых фосфорсодержащих системах (к примеру, Fe O -Ca (F) (PO 4) 3 Na 2O · 2.7 SiO 2), относящихся к тройной системе CaO-P 2O 5 SiO 2, что хорошо согласуется с представлением о ликевший в системах, где один из компонентов представлением гростая соль. Рассмотрены шлаки от возгонки фосфора в электролечи /99/, Исследуемый шлак состоял на 91,76% из CaO, SiO 1 P 2O 5 кроме того, содержал заметные количества глинозема, шелючей и фтора. На диаграмме состояния системы CaO-P 2O 5 SiO 2 фигуративная точка состава шлака располагается в поле кристатин-защии CaSiO 1 и находится одновременно в треугольнике составов: СаSiO 3 Са 3 Р 2О 8 — SiO 2

три фазы должны быть конечными продуктами кристаллизации. Однако в связи с более сложным составом плака, в частности с наличием в нем фтора, первым выделяется псевдоволластовит, в промежутках между крупными зернами псевдоволластовита наблюдаются более
мелкие выделения второй генерации этого минерала, идиоморфные
кристаллики апатита и эмульсия из двух стекол: одно из них (преобпадающее) — в виде мелких шариков с низким светопреломлением
(ниже, чем 1,49), погружено во второе более основное стекло со
значительно более высоким светопреломлением.

Кристаллизация апатита идет, как установлено в /99/, в основном уже в период существования расплава в виде эмульсии из двух жидкостей. Но прежде расплав постепенно освобождается от СаО и SiO₂ в виде псевдоволластонита, который начинает кристалиизоваться в гомогенном расплаве. Разделение расплава на две несмешивающиеся жидкости наступает после выделения главной массы псевдоволластонита.

Следует заметить, что составы основного стекла на диаграмме состояния $CaO = P_2O_5 = SiO_2$ колеблются в весьма широких пределах. В /99/ приводятся такие цифры (в %):

P2O5	3	10	15	25	40	57
SiO ₂	70	64	60	50	36	20
CaO	27	26	25	25	24	23

По составу основных стекол можно судить, что кристаллизация апатита и расширение области ликвации благодаря действию фтора приводят все к большему удержанию СаО и Р205 в несмешивающихся жидкостях. Поэтому исследователи /100/ не случайно наблюдения над несмесимостью в фосфатных шлаках связывают с возможными способами образования "апатитовой магмы" и нефелиноапатитовых пород.

4. Усиление ликвеплонного взаимодействия в силикатных системах в присутствии примесных компонентов (хлор, фтор, вода, углекислота и т.п.), как сейчас надежно установлено путем экспериментальных методов, связано с образованием простых солей /101, 102/. Даже многолетний спор о структурном положении фтора, считавшегося наиболее активным компонентом, способным в силикатных расплавах разрушать связи Si - O - Si, разрешился в пользу того, что фтор преимущественно связывается с катионами натрия, а не с кремнием /101/. Структурное положение фтора принципиально не меняется и в более сложных алюмосиликатных системах, как это отмечается в исследованиях авторов работы /101/. Существование широких областей расслаивания в системе нефеляна NaF, альбит — NaF, гранит — NaF и др. свидетельствует о том, что фтор не разрушает алюмокремнекислородные комплексы, а образует собственные сиботаксические грушировки со шелочными катионами.

Фтор образует ионные грушпировки и с катионами повышенной основности, что является причикой, например, глушения фторидно-силккатных стекол. Здесь образуются преимущественно фториды щелочных в шелочноземельных металлов, а не оксикремнефториды.

В настоящее время в проблеме дифференциации магматического расплава исключительное внимание уделиется изучению простых и сложных свликатно-солевых систем как "сухих", так и содержащих волу. Показано, например, что образование апатитовых месторождений Хибин вызвано расслоением йолитуртитовой магмы на последних этапах ее дифференциации in situ. Экспериментально установлено, что расплав в момент расслоения во всем объеме приходит во вращательное движение с образованием усадочной ракосины /102/, причем расслоение расплава на равновесные жидкие фазы или массовое одновременное выделение кристалической фазы приводят, кроме вращательного движения, к распределению жидких фаз в соответствии с их плотностью и поверхностным натежением. Отсюда можно предположить, что одним из возможных механизмов образования кольцевых интрузий может быть расслоение в жидком состоянии.

Таким образом, высказанное нами предположение об усилении ликвации расплавов в системах, одним из компонентов которых является простая соль, подтверждается как непосредственными экспериментами, так и наблюдениями за природными процессами магматической дифференциации.

В практике металлургических производств ликвационные процессы особенно в силикатно-солевых системах могут быть использованы гораздо шире, чем это имеет место в настоящее время. Первой и. пожалуй, главной областью их применения может быть извлечение (обогащение) регкоземельных элементов и редких металлов. Учитывая близость некоторых редкоземельных элементов к кальнию. можно, по-видимому, концентрировать их с помощью диквадии, например: в фосфатных солях. Если сейчас больше ориентируются на источники редкоземельных элементов - минералы монацит (Се.La... ...)РО, понарит (Ce, Na, Ca) (Ti, Nb) O (Се, La) F (СО3) и родственные ему фторкарбонаты, а также ксенотим (YPO₄), эвксенит (Y, Ce, Ca, ...) (Nb, та, ті) 306, перит (Ca, Y, Pr, ...) 2Si 2O7 H2O и др., имеющие промышленное значение, то в будущем, судя по кларковому составу редкоземельных элементов в земной коре, основным источником станут нефелиновые снениты и шелочные разновидности гранитов.

Одним из первых примеров использования ликвации на стадии первичной металиургии вольфрама является получение вольфрамата натрия из шеслитовых концентратов методом сплавления их с содой и кремнеземом /103/. При расслаивании в жидком состоянии выделяются два слоя: верхний — силикатный шлак и нижний — синтези-

рованный в ходе процесса вольфрамат натряя. В производственных условиях раздельный слив расплавов шлака и вольфрамата натрия позволит уже на стадии пирометаллургического передела освободиться от большей части примесей, что значительно упростит гидрометаллургическую стадию передела. Исследованиями установлено, что из компонентов шлака в вольфрамат натрия переходит в основном окись кальция и очень небольшое количество кремнезема, которые находятся в виде Na₂Ca₂Si₃O₉ и Na₂Ca₃Si₆O₁₆. В вольфрамате натрия несиликатная составляющая представлена вторичным шеелитом, образование которого в искусственной смеси свидетельствует об отсутствии химического равновесия шлаков с расплавом вольфрамата натрия. Однако рассмотрение взаимодействия:

$$NaWO_4 + CaSiO_3 = CaWO_4 + Na_2SiO_3$$
,
 $\Delta Z = 1300 - 5,5T$.

показывает, что реакция сдвинута в сторону образования вольфрамата натрия, причем константа равновесия этой реакции при температурах процесса оценивается весьма низкими значениями (0,25 + +0,32). Но поскольку процесс образования вторичного шеслита имеет место на границе шлак-вольфрамат натрия и константа равновесия вполне соответствует этому, то она определяет малые равновесные концентрации окиси кальция (шеслита) в расплаве вольфрамата натрия. Очевидно, заметные концентрации СаО (шеслита) в вольфрамате натрия обусловлены увеличением соотношения CaSiO₃: Na₂WO₄. При недостатке окиси натрия в шлаке, а также при увеличении содержания окислов кремния и кальция в шихте увеличевается соотношение CaSiO₃: Na₂WO₄ и указанная реакция сдвигается в сторону образования шеслита. Образующийся на границе раздела фаз вторичный шеслит распределяется по закону Нериста-Шилова между шлаком и вольфраматом натрия:

 $K_{CaWO_4} = \frac{(WO_3)}{[WO_3]},$

где (WO₃) – содержание трехокиси вольфрама в шлаке; [WO₃] – содержание трехокиси вольфрама в нижнем слое; К_{СаWO₄} – коэфиниент распределения шеслита.

Для технологических исследований использовался шеслитовый концентрат следующего состава (в %): WO₃ - 47.5, MoO₃ - 7.98, CaO -31.58, Al₂O₃ - 1.38, SiO₂ - 2.98, MgO - 1.09, S - 0.49, п.п.п. - 0.25. Установлено, что для наиболее полного расслоения и наибольшего извлечения вольфрама в вольфрамат натрия необходим избыток соды, равный 60 + 65%. Оптимальное соотношение CaO: SiO₂ равно 1.35. Степень извлечения вольфрама при этом находится на уровне 98.2-99.0.

Минералогический анализ продуктов сплавления показывает, что основная минеральная составляющая шлака — двукальциевый силикаталаркит — Ca_2SiO_4 . Кроме паркита, в шлаке присутствуют соединения $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$. Минеральными составляющими вольфраматного слоя также являются соединения $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ и $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$. Оптимальная температура получения вольфрамата натрия $1300\text{-}1350^{\circ}\text{C}$.

6.3. Методы количественной оденки ликвации

Количественная оценка самой ликвации и реакций, ведущих к образованию несмешивающихся жидкостей, касается пока определения предельного состава, или границ областей ликвации, а также кинетических характеристик. Все расчеты производятся на феноменологической основе, без учета приведенных выше уравнений диффузии /96, 103/.

Предельный состав областей ликвации некоторых систем (см. табл. 10) рассчитан кислородно-объемным методом. Для расчета этим способом принимают во внимание ионные радиусы кислорода и катиона-модификатора, объем, занимаемый атомом кислорода в плотной упаковке, и тип координации. Допускается связь двух кати-онов-модификаторов с одним и тем же кислородом в кремнекислородном тетраздре. Расстояние катионов-модификаторов в такой координации находится по формуле.

$$S(A) = 2(r_{02} + r_{ju} r_{1}),$$
 (2.6.36)

где год – ионный радиус кислорода; год – ионный радиус катиона-модификатора.

Куб катионного расстояния (S³) соответствует объему стекла, отнесенному к одному иону-модификатору. Объем, занимаемый атомом кислорода в плотной упаковке, принимается за 17Å³. Объем катиона-модификатора относится к объему, занимаемому кислородом, как кубы соответствующих радиусов:

$$\frac{\sqrt{k}-M}{17} = \frac{r_M^3 n_f}{r_{o^2}^3}, \qquad (2.6.37)$$

откуда

$$V_{K-M} = r_{Mn+}^3 \cdot \frac{17}{r_{02-}^3}$$

Число кислородных атомов ($N_{_{\mbox{\scriptsize O}}}$), соединенных с одним кати-

$$N_o = \frac{S^3 - (r_{M^0}^3, \frac{17}{r_{O^2}^3})}{17}, \qquad (2.6.38)$$

где S³ - объем стекла, приходящийся на один катнон-модификатор.

Зная число кислородных атомов, получаем формулы для предельного состава.

Для одновалентных катионов эта формула примет вид

$$R_2 0 \frac{N_o^{-\frac{1}{2}}}{2} SiO_2;$$
 (2,6,39)

для двухвалентных
$$R0 \frac{N_0-1}{2} S(0_2;$$
 (2.6.40)

для трехвелентных
$$R_2 O_3 \frac{2 N_0 - 1}{2} SiO_2$$
. (2.6.41)

Относительный процент отклонения от эксперимента составляет довольно большую величину (от 17 до 24), но для приблеженной оценки данная модель вполне пригодна.

Для оценки кинетики процесса, в котором ликвация играет ведущую роль, используется метод Ерофеева-Колмогорова, разработанный для исследования кинетики топохимических реакций. Корректность использования данного метода, конечно, не бесспорна. Однако идея этого метода вполне согласуется с тем представлением, которое было положено в основу рассмотрения ликвации в системах с простыми солями. Особые значения в этих системах придавались зародышеобразованию кристаллического соединения.

Метод Ерофеева основан на статистическом рассмотрении роста вдер, число которых увеличивается с постоянной скоростью /104/.

Скорость образования ядер постоянна, в этом случае число ядер, образующихся в интервале t = T и t = T + dT, равно dN = KN, dT. Объем этих ядер к моменту t составляет

$$d = \frac{4}{3} \pi K N_o K_g^3 (t - \tau)^3 d\tau, \qquad (2.6.42)$$

$$= \frac{4}{3} \pi K N_o K_g^3 (t - \tau)^3 d\tau = \frac{4}{3} \pi K_g^3 K N_o (\frac{t^4}{4}) = \frac{1}{3} \pi K N_o K_g^3 t^4 \cdot \mu \frac{dd}{dt} = \frac{4}{3} \pi K N_o K_g^3 t^3.$$

С учетом перекрывания ядер в поглощения ядрами зародышей скорость изменения объема всех ядер можно выразить:

$$\frac{dd}{dt} = \frac{4}{3} \pi K N_o K_g^3 t^3 (1 - \alpha),$$

$$\frac{dd}{1 - \alpha} = \frac{4}{3} \pi K N_o K_g^3 t^3 dt; -\ln(1 - \alpha) V_o^2 = \frac{1}{3} \pi K N_o K_g^3 t^4;$$

$$\alpha = 1 - \exp\left[-\frac{1}{3} \pi K K_g^3 N t^4\right]. \qquad (2.6.43)$$

Собственно уравнение Ерофеева выволится, если использовать закон образования ядер, полученный Багдасарыяном, согласно которому образование активно растушего ядра происходит на потенциальном центре за счет В последовательных элементарных пропессов или стадий, вероятности которых одинаковы и равны Кт. Число активно растуших ядер, образующихся ко времени t . пропоримонально $\mathbf{t}^{\mathbf{\beta}}$. По Багдасарьяну, если все $\mathbf{N}_{\mathbf{0}}$ зародышей ядер в момент времени t = О имеют одинаковую величину, то число активно раступих ядер в момент t равно числу зародышей ядер, которые присоединили по Р атомов продукта каждый. Следовательно. распределение ядер по размерам в момент времени останется зародышами, п, ядер присоединили одному атому продукта, п ядер - по два атома продукта и т.д., атомов продукта. Скорость измеядер присоединили по і ј можно записать в виде выражения нения числа растущих ядер $\frac{dn_j}{dt} = K_{j-1} n_{j-1} - K_j n_j,$

где К п - число атомов Р присоединившихся в единицу вре-

мени к ядрам класса j , $\frac{dn_{\bullet}}{dt} = -K_{\bullet}n_{\bullet}$;

dn. = K.n. - Kin, H T.A.

При предположении K; = K, = const уравнение (2.6.44)

$$\frac{dn_j}{dt} = K_{\underline{I}}(n_{j-1} - n_j), \qquad (2.6.45)$$

$$\frac{dn_o}{dt} = -K_{\underline{i}}n_o, \quad n_o = N_o \exp(-K_{\underline{i}}t),$$

$$\frac{dn_i}{dt} = K_{\underline{i}}(n_o - n_i), \quad n_i = K_i N_o t \exp(-K_i t),$$

$$\frac{dn_z}{dt} = K_i(n_i - n_z), \quad n_z = N_o \frac{(K_{\underline{i}}t)^2}{2} \exp(-K_{\underline{i}}t),$$

$$\frac{dn_3}{dt} = K_{\bar{i}} (n_2 - n_3), \ n_3 = N_o \frac{(K_i t)^3}{3} \exp(-K_i t),$$

$$\frac{dn_i}{dt} = K_{\bar{i}} (n_{i-1} - n_i), \ n_i = N_o \frac{(K_i t)^4}{i!} \exp(-K_i t). \tag{2.6.46}$$

Общее число активно растуших ядер, спедовательно, будет:

$$n = N_o - \sum_{i=0}^{p-1} n_i = N_o (1 - \exp(-K_i t) \sum_{i=0}^{p-1} \frac{(K_i t)^i}{i!}). \tag{2.6.47}$$

Скорость образования активно растуших ядер, следовательно, будет:

$$\frac{dN}{d\tilde{i}} = \frac{K_1 K_2 \dots K_6 N_0 \tilde{i}^{6-1}}{(6-1)!},$$
 (2.6.48)

где — число последовательных стадий, необходимых для превращения какого—либо одного из N_{o} зародышей в активно растущее ядро; K_{1} , K_{2} , ... — частотные константы. Максимально возможное число ядер в момент $\mathcal T$:

$$N = \frac{K_1 K_2 \dots K_6 N_6 7^6}{6!}$$
 (2.6.49)

Объем ядер, образовавшихся в интервале без учета перекрывания ядер и поглощения зародышей к моменту t:

$$dd = \frac{4}{3} \frac{\pi N_o K_1 K_2 ... K_6 K_7^3}{(6-1)!} \tilde{\tau}^{6-1} (t-\tilde{\tau})^3 d\tilde{\tau}, \qquad (2.6.50)$$

где $K_g > K_I$ относится к стадии нормального роста ядер. Общий объем всех ядер к моменту t составляет

всех ядер к моменту
$$C$$
 составляет $d = \frac{4}{3} \frac{\pi N_0 K_1 K_2 ... K_6 K_9}{(6-1)!} \int_{0}^{6-1} (t-\tau)^3 d\tau = \frac{8\pi N_0 K_1 K_2 ... K_6 K_9}{(6+3)!} \int_{0}^{6+3} (t-\tau)^3 d\tau = \frac{8\pi N_0 K_1 K_2 ... K_6 K_9}{(6+3)!}$

$$N \frac{dd}{dt} = \frac{8\pi N_0 K_1 K_2 ... K_6 K_9}{(6+2)!} 7^{6+2}$$
 (2.6.52)

Учитывая перекрывание ядер и поглощение ими зародышей, по-

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{8\pi N_0 K_1 K_2 ... K_6 K_7^3}{(6+2)!} \sqrt{6+2} (1-\alpha). \qquad (2.6.53)$$

Отсюда приходям путем интегрирования к уравнению Ерофеева:

$$\alpha = 1 - e \times p \left[-\frac{8\pi N_0 K_1 K_2 ... K_6 K_2^2}{(G+3)!} \right]^{\frac{1}{2}} = (2.6.54)$$

$$= 1 - e \times p \left(- K^{\frac{1}{2}} \right),$$

KID

$$-\ln(1-\alpha) = Kt^n$$
. (2.6.55)

При представлении уравнения (2.6.55) в виде ln[-ln(i-d)] – -lnT получается динейная зависимость.

В работе /103/ сплавление шеелита с содой и кремнеземом описано уравнением Ерофеева по стадиям:

$$d = \begin{cases}
1 - \exp(-K_1 T^{n_1}), T \in [0, \frac{n_2}{K_2}], \\
1 - \exp(-\frac{K_1}{K_2} T^{(n_1 - n_2)}, T \in [\frac{n_2}{K_2}, \frac{n_3}{K_3}], \\
1 - \exp(-\frac{K_1}{K_2 K_3} T^{(n_1 - n_2 - n_3)}, T \in [\frac{n_3}{K_3}, 3600],
\end{cases}$$
(2.6.56)

где $K_i = n K_i^{\frac{1}{n}}$ (уравнение Саковича) – константа скорости

l—го элементарного процесса, α — доля прореагировавшего к моменту α — вещества, α и α — постоянные, которые определяются по уравнению (2.6.56) в логарифмической форме (по зависимости $\ln [-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln \alpha$).

Глава 7

СИНТЕЗ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ В ЦЕЛЯХ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

Концентраты, промпродукты и особенно исходное минеральное сырье можно представить как многокомпонентную систему, в которой каждый из минералов представляет собой устойчивую самостоятельную фазу, образованную в природных условиях. Эта, по существу, сумма минералов становится по-настоящему физико-химической системой в том случае, когда к ней добавляется такой компонент и создаются такие условия, при которых этот компонент реагирует со всеми минералами данной суммы. В новой уже системе устанавливаются присущие ей условия равновесия. Составление систем в

целевом направлении находит неибольшее распространение в химической технологии цемента, керемным и стехла, а также во многих отрасиях металиургии. Например, получение цементного клинкера из сырьевой смеси (система CaO - SiO₂-Al₂O₃ - Fe₂O₃) сыязано с синтезом двужкальщиевого силиката β - 2CaO \cdot SiO $_2$, кальциевого алюмината ЗСаО. АІ2О3 и четырежкальциевого 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ . Главный цементный минеапомоферрита рал, в котором концентрируется весь кремнезем, в клинкере β --2CaO. SiO2. Целевой синтез осуществляется также при получении глинозема из нефелина: эдесь синтезируются моноалюминат нати двухкальциовый сишкат β -2CaO.SiO, O. IA O. Buq (белит). В металиургии область использования синтеза в многокомпонентных системах настолько широка, что трудно даже определить границы ее распространения. Но наибольший интерес представляет такой синтез, в результате которого получаются соединения, характеризующиеся повышенной реакционной способностью. Синтез в таком случае имеет своей целью получечие неустойчивых соединений, способных в определенных условиях изменяться в заданном направлении; так, пементные минералы превращаются в искусственный камень, состоящий из гидросиликатов, гидроалюминатов кальция, моноалюминат натрия через ряд превращений дает глинозем и т.д. Белит, или отпичается по структудвужкальниевый силикат β -2CoO·SiO, ре и свойствам от природного аналога-ларнита, имеющего такой же состав. Очевидно, из всех направлений синтеза с целевым назначением самым интересным как в практическом, так и в теоретическом отношении является синтез, в результате которого достигается разделение компонентов по соответствующим соединениям.

7.1. Синтез с селективным выделением изоморфных элементов. "Минальное" разложение алюмосилькатов

Особое место в этой проблеме занимает селективное выделение элементов, входящих изоморфно как в анконные, так и в катионные группировки сложных по составу минералов. Большую перспективу в этом отношении имеет технология редкоземельных, редкометальных и рассеянных элементов. Например, известно, что отдельные пантаноиды более широко распространены в земной коре, чем сереблентаноиды более широко распространены в земной коре, чем серебро, сурьма, платина и ртуть, а лантан, церий, неодим и иттрий по своим кларкам превосходят бор, свинец, мышьяк, молибден, вольфрам. Неисчерпаемый источник лантаноидов находится в нефелиновых фрам. Неисчерпаемый источник лантаноидов следовательно, засиенитах и шелочных разновидностях гранитов. Следовательно, задача, относящаяся к данной проблеме, формулируется как селективного дача, относящаяся к данной проблеме, формулируется как селективного дача.

ное выделение (разделение) изоморфно замещающих элементов путем направленного синтеза соединений в мкогокомпонентных системах. По существу, эта задача выяется обратной задаче синтеза твердых растворов, и она приобретает значительную сложность для изоморфизма элементов, входящих в анхонные группировки (Al³⁺ - Si⁴⁺ в полевых шпатах и других алюмосиликатах; Al³⁺ - Ga³⁺ в алюминиевых минералах; Al³⁺ - Sn²⁺ в хризоберилле; As⁵⁺ - P⁵⁺ в арсенатах, фосфатах, апатитах и монащитах; Cr³⁺ - V³⁺ в гранатах, Cr³⁺ - Ti³⁺ в титаномагнетитах; Ge⁴⁺ - Si⁴⁺ в силикатах; Mo⁶⁺ - W⁶⁺ в повелиитах, шеслитах; P⁵⁺ - S⁶⁺ (PO³ - SO⁴) в апатитах, скородите; Sc³⁺ - Zr в пирконе, Sc³⁺ - Ln³⁺ в минералах ТR и т.д. /105/.

Изоморфизм атомог в кристалиах — закономерное кристалиохимическое явление, определающее устойчивость природных минералов,
в то же время он, как геохимический процесс, отвечающий за гомогелное вовлечение атомов примесей в кристалиическую структуру
минерала — хозянна, накладывается на любой природный процесс
минералообразования — магматический, метаморфический, метасоматический, гидротермальный, осадочный и т.д. Изоморфизм — универсальный природный процесс, и поэтому любой процесс, направленный
на разделение изоморфных атомов, требует дополнительных энергетических затрат. Однако эти затраты могут быть скомпенсированы
в какой-то степени при сочетании разрушения структуры кристаллов и синтеза новых соединений.

В минералах с изоморфизмом в катионных или анионных группировках атомы примесей занимают структурно идентичные положения по отношению к атомам минерала-хозяина. В связи с этим денить или структурных исследованиях с трудом удается корректно вырелить их кристаллографические позиции. Но, несмотря на это, остается главное — различие в электронных стррениях атомов, замещеющих друг друга, которое в определенных условиях предопределяет различную функцию атомов в построении структуры. Выделение атомов примесей из катионных или анионных позиций возможно, оченидно, за счет трансформации их катионных или анионных функций, которая может быть осуществлена благодаря окислительно-восстановительным реакциям и взаимодействию, согласно динамической кристаллохимии, между средними и крупными катионами, участвующими на равных правах в построении архитектурного остова структуры.

Обычно анионные и катионные функции атомов определяют в "застывшей" кристаллической постройке: если катион входит в состав устойчивого каркаса, то можно говорить об его анионообразующей функции, имея в виду отрицательный заряд М-Т-Х комп-

пекса. Когда же рассматриваются изменения или превращения структуры, приходится в каждом отдельном случае решать, к какому из катионов группы. А или М присоединяется динамическая структурная единица. Поэтому формальный химический подход (например, на основе концепций ЖМКО) дает пишь приближенную, статическую картину взаимодействия катионов и аннонов в структуре соединений. Согласно концепциям ЖМКО, установлен следующий ряд повышения жесткости кремне— и алюмовислородных анконов—оснований:

 $SiO_{s}^{4} < Si_{2}O_{s}^{5} < Si_{3}O_{s}^{6} < SiO_{s}^{3} < Si_{s}O_{s}^{6} < Si_{2}O_{s}^{6} < ALSi_{2}O_{s}^{6} < ALSi_{2}O_{s}^{6}$

Соответственно этому ряду должны находиться по жесткости кислоты (катионы), взаимодействующие с указанными основаниями. Если, например, анионы $AlSi_3O_8$ или $AlSi_2O_6$ превращаются в жоде реакции в $AlSiO_4$ — анион, то ему должна соответствовать или жесткая кислота, как Ca^{2+} , или менее жесткие кислоты, как K^+ и Na^+ , но при непременном усилении структурной роли Al^{3+}

Интересен с этой точки эрения гетеровалентный изоморфизм Si^{4+} + Na^{4-} Al^{3+} + Ca^{2+} , который обеспечивает равноправное существование в земной коре анортита $CaAl_2Si_2O_8$ и альбита $NaAlSi_3O_8$. Известно, что в идеальном анортите, как и в цельзине, каждый SiO_4 окружен четырымя AlO_4 и наоборот, т.е. анортит (плагиоклаз № 100), по данным H.В. Белова /27/, можно считать ортосиликатом с формулой $CaAl_2[SiO_4]_2$, который подобно оливину и нефелину растворяется в слабых кислотах с образованием прозрачной жидкости. Напротив, плагиоклаз № 0 (альбит) весьма стоек к сильным кислотам.

Роль алюминия в структуре фельдинатондов более существенна, чем в структуре полевых инатов: для последних карактерно пренмущественно статистическое распределение атомов алюминия. Если сравнить ряд плагиоклазов от чистого альбита до идеального анортита, то оказывается, что гетеровалентный изоморфизм в своей сущности представляет собой процесс достаточно глубокого изменения структур соединений. Разделению функций атомов в структуре в отмошении приспособляемости к катионам динамических структуры единиц соответствует в какой-то степени разделение структуры твердых растворов на "миналы". Так, гетеровалентному изоморфизму Si + Na + AI + Ca 2+ соответствует выделение "миналов" Na O·n SiO и 4CaO·3Al 2O /27/, сильно отличающихся друг от друга как по составу, так и по свойствам: первый — основной компонент жидкого стекла, не имеет конкретной формулы, а второй—фаза с точной формулой 4CaO·3Al 2O 3 . кубические крио-

таллы которых быстро реагируют с водой. "Миналами" в нефелинах являются Na₂O·nSiO₂ и Na₂O·Al₂O₃. В четырехкальциевом триалюминате (4CaO · 3Al₂O₃) полностью повторяется содалитовый (нефелиновый) мотив:

3NaAlSiO₄·Na(Cl, OH) = Na₄Al₃O₁₂(Cl, OH)
$$\rightarrow$$
 Ca₄Al₅O₁₂·O c заменой 4Na \rightarrow 4Ca; 3Si \rightarrow 3Al в компенсирующая велентность (Cl, OH) \rightarrow 0.

Структура кристаллов разделяется на "миналы", конечно, условно, но важна такая закономерность, которая связана с выделением из структуры при определенных условиях вещества, подобного "миналу". Например, превращение AlSi308 в AlSi04 сопровождается в обязательном порядке выделением Na20·nSi02; оно экспериментально обнаруживается в ряде работ /106-108/.

Манвеляном /106/ показана возможность получения щелочного силиката в результате щелочной автоклавной обработки натриевых (калиевых) алюмосиликатов:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot n SiO_2 + 2(n-2) NaOH \xrightarrow{--} Na_2O \cdot Al_2O_3 \times 2SiO_2 \cdot 2H_2O + (n-2) Na_2SiO_3 + (n-4) H_2O$$
.

При спекании микроклина и кианита с поташем, как это установлено Яковлевым и нами /107, 108/, протекают реакции:

$$2(Al_2O_3 \cdot SiO_2) + 2K_2CO_3 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(K_2O \cdot Al_2O_3) + 2CO_2,$$

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 4K_2CO_3 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4K_2SiO_3 + 4CO_2$$

с образованием искусственного калиофилита и метасиликата калия.

С практической точки зрения данные реакции привлекают к себе внимание больше возможностью выделения кремнезема и получения при этом фельдыпатоидного концентрата, пригодного для дальнейшей переработки. В теоретическом отношении интересны закономерности образования в данных реакциях соединений нефелинового
состава, которые устойчиво образуются как в гидротермальных,
так и в сухих условиях при различных составах нефелиновых сиенитов, кианита, каолинита и других алюмосиликатов. Причем хотя меканизм превращения полевых шпатов в фельдшпатоиды изучен явно
недостаточно, существует установившееся представление о том, что
при взаимодействии калинатровых полевых шпатов с содой и шелочами происходит прямое отшепление кремнезема с образованием
метасиликата натрия или калия.

Устойчивость соединений нефелинового состава в шелочах общеизвестна; дальнейшее же отщепление кремнезема от шелочного алюмосиликата становится возможным только в присутствии окиси каль-

$$Na(K)_2 O \cdot AL_2 O_3 \cdot 2SiO_2 + 4CaO \rightarrow$$

 $\rightarrow Na(K)_2 O \cdot AL_2 O_3 + 2(2CaO \cdot SiO_2).$

На этой реакции, как известно, основана технология глинозема.

Таким образом, в технологии глинозема устанавливается закономерная цепочка превращений от полевого шпата или какого-либо другого алюмосиликата через фельдшпатонды до глинозема:

$$K(Na)_2 0 \cdot Al_2 0_3 \cdot 6 SiO_2 \longrightarrow K(Na)_2 0 \cdot Al_2 0_3 \cdot 2 SiO_2 \longrightarrow$$

 $Na(K)_2 0 \cdot Al_2 0_3 \longrightarrow Al(OH)_3 \longrightarrow \alpha - Al_2 O_3.$

Особенностью этой цепочки является сохранение во всех соединениях алюмокислородных связей и усложнение их от изолированных тетраэдров до полимерных Al = O = Al группировок.

Эти точно установленные экспериментальные факты: с одной стороны, отшепление кремнезема и образование нефелина (калиофилита) на основе сохраняющихся Al — О — связей, с другой стороны, — свидетельствуют о "минальном" распаде полевых шпатов при их вза-имодействии с шелочами. Следовательно, условными миналами полевых шпатов являются: K(Na)₂O·Al₂O₃·2SiO₂ (эдесь учитывается схожесть мотивов нефелинов с четырехкальшиевым триалюминатом—"миналом" анортита) и (SiO₂)_п, выделяющийся в виде метасиликатов (Na, K)₂O·nSiO₂.

Указанные соединения, строго говоря, не совсем соответствуют миналам в том понятии, какое принято сейчас. Поэтому "минальный" распед полевых шпатов нельзя считать, собственно, распедом твердых растворов, но по аналогии с ним и ликвацией он может быть описан уравнениями диффузии. Однако диффузия в данном случае твердофазного взаимодействия полевых шпатов с реагентами подчиняется реакциям, происходящим на поверхности зерен. Причем сохранение Al-O —связей в матрице полевых шпатов выпуждает рассматривать диффузию алюминия и кремния на основе "качельного" механизма, впервые введенного в кристалиохимию H.B. Беловым /27/. При объяснении механизма топотаксической реакции С4А3

ТОЧНО СВОООДНО (пусть при несколько повышенной температуре) перемещаться, перескакивать через общее кислородное ребро в соседний пустой тетраэдр. Этот механизм наилучшим образом отвежает трансформации структурных положений Al (из статистически распределенных в полевых шпатах в упорядоченные, вытянутые цепочки в алюминатах и окиси алюминия).

Пустые тетраэдры создаются в первую очередь на поверхности

зерен за счет отрыва агрессивными катпонами К⁺, Na⁺ кремнекислородных групп (SiO2"молекул") и выноса их в капельно-жидкий расплав соды или поташа. Алюминий диффундирует в матрице полевых шлатов (или других алюмосиликатов), приводя к разрыхлению структуры и ее разрушению в последующем. Синтез происходит, повидимому, уже по разрушенной структуре полевых шпатов. Зародышами будуших кристаллов новообразований являются алюмокислородные группы с катионами калия или натрия, принадлежащими полевым шпатам. К этим зародышам диффундируют динамические структурные единицы типа K+(Na+)·SiO2. Повторяется та же ситуация, которая рассматривалась выше; практически здесь имеем систему $A_p O_g - Me_x O_y - T_n O_m - (H_2 O)$, в которой $A_p O_g (A_p O_g \times H_2 O - Me_x O_y - Me_x O_g \times H_2 O - Me_x O_y - Me_x O_g \times H_2 O - Me_x O_g \times H_2 O$ в гидротермальных условиях) служат растворителями TO2(SiO2)динамическая структурная единица, переносимая шелочными катионами, а крупные катионы совместно с Аl (средний катион) строят структуру новообразований. Поэтому полученные кристаллики нефелина или калиофилита характеризуются тонкой дисперсностью и связываются между собой щелочным силикатом K(Na), O · nSiO, который служит в данном случае в качестве цемента.

Устойчивость алюмокислородных связей, обусловленная существенным вкладом ковалентности, способствует образованию в нефелине или калиофилите структуры, подобной ортосинкатной, которая отмечалась нами в той же самой системе $A_p \circ_g - Me_o \circ_p - T_o \circ_p - Me_o \circ_p - T_o \circ_p - Me_o \circ_p -$

Структурная взаимосвязь крупных катионов (Na и K) с алюминием обусловливает устойчивость тетраэдрической координации атомов алюминия и характерную каркасность структур (полевые шпаты, нефелины, группы содалита и цеолитов). Причем в зависимости от условий образования, начиная от полевых шпатов и кончая цеолитами, алюмосиликатный каркас изменяется в сторону все большего увеличения полостей: полевыя шпаты обладают компактными структурами, ионы Na, Са и К располагаются в сравнительно небольших полостях; фельдшпатонды обладают несколько более открытым алюмосиликатным каркасом, и ионы Na, Са и К располагаются в более крупных сообщающихся полостях.

Таким образом, в фельдипатоидах имеются каналы, в которые могут проникать и из которых могут удаляться катионы, по этим каналам без разрушения каркаса могут перемещаться мелкие молекулы. Для пеолитов характерен сходный алюмосиликатный каркас; однако некоторые из них являются более открытыми по своей струк-

туре и содержат более крупные полости и каналы (удельный вес цеолитов 2-2,3, фельдшпатондов 2,3-2,5, полевых шпатов 2,6-2,7).

В указанной выше цепочке превращений присутствие катионов К и Na также обеспечивает устойчивость тетраэдрической координации атомов алюминия, только в связи с удалением этих ионов, например в $Na(K)_2O \cdot Al_2O_3$, происходит разложение алюминатных растворов в технологии и выделение гидроокиси алюминия в осадок; $Na(K)AlO_2 + H_2O \Longrightarrow Al(OH)_3 + Na(K)OH$:

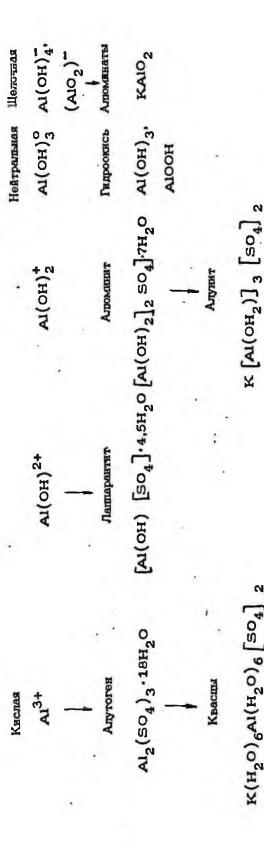
В тех же случаях, когда крупные катионы Na⁺, Ca²⁺и K⁺ структурно не связаны с алюминием, почти всегда атомы алюминия находятся в октаэдрическом окружении атомами кислорода (это минералы группы дистена, каолинита и слод). Поэтому те процессы, в результате которых происходит удаление крупных катионов, соответственно и изменение Al (к.ч. 4) — Al (к.ч. 6), составляют основу второй ветви в цепочке превращений алюмосиликатов, связанную с выветриванием в природных условиях и деалюминированием для различных синтетических целей.

Модифицирование высококремнистых природных и искусственных цеолитов путем воздействия на них минеральных кислот для растворения тетраэдрического алюминия решетки называется деалюминированием. Замечено, что разрушение в решетке тетраэдрического алюминия протекает уже при обработке 0,25 N раствором HCl, т.е. после полного декатионирования, и завершается почти полным деалюминированием при обработке 2,0 N .HCl /109/.

Более сильное разрушение тетраэдрического алюминия наблюдается для ображдов, обработанных 3 N HCl и более концентрированной. В одной из работ показано также, что природные цеолиты, такие как гейландит, клиноптинолит , шабазит, гмелинит и морденит, наряду с синтетическими цеолитами X и Y могут подвергаться деалюминированию по методу сольволиза. Этот новый способ позволяет без потери кристаличности получать новые разновидности термостойких и кислотостойких сверхкремнистых алюмосиликатов, в которых отношение SiO₂: Al₂O₃ может доходить до 50 /110/.

Кстати, сольволиз – способ удаления алюминия из решетки при помощи веществ, образующих с Al³⁺комплексные соединения. Хелатирующими агентами могут быть органические щелочи, содержащие четвертичный аммоний. Используемый, таким образом, способ деалюминирования раскрывает новые резервы в получении из природного сырья не только высококремнистых сорбентов, устойчивых к воздействию температуры и кислот, но и кислых катализаторов или носителей для них.

Деалюминирование, или избирательное кислотное вышелачивание алюминия из различных алюмосиликатных минералов и стекол, изучалось в ряде работ /111-115/ и положено нами в основу технологии переработки сыннырита /116-117/. Для технических целей в указанной выше цепочке превращений полевых шпатов более удоб-



 $K(H_2O)_6Al(H_2O)_6[SO_4]$

но использовать природные или искусственные минералы типа фельдшпатсидов (нефелин, калисилит, калиофилит): эти минералы, как указывалось выше, обладают, наряду с цеолитами, достаточно крупными порами, проницаемыми для кислотных агентов. Вследствие того, что деалюминированию всегда предпествует декатнонирование (K+, Na+, Ca^{2+} обменивается на H^+), важна концентрация H^+ – ионов, и, пожалуй, в самом процессе деалюминирования исключительное значение имеют кислотные остатки, которые дают с алюминием растворимые комплексы. Правомерность такого предположения оправдывается экспериментальными и расчетными методами (по программе "Апунит") /118/. Установлена интересная особенность, заключающаяся в том, что в зависимости от pH и конпентраций SO_A^{2-} образуется ряд минеральных разновидностей, устойчивых в тех или иных пределах рН (см. схему). Обращают на себя внимание сульфокомплексы и R(SO4) (где R - Al³⁺или Fe³⁺), которые толь-RSO₄ ко в кислой области и при высоких значениях ΣSO_4 связывают почти всю массу трехвалентного элемента. При увеличении рН количество их резко падает, что является спедствием уменьшения концентрации конов \mathbb{R}^{3+} , за счет которых формируются эти сульфокомплексы (имеется в виду R³⁺ - свободные, а не комплексы типа Al(OH)²⁺или Al(OH)[†]. Алунитовая структура образуется за счет того, что анноны 50_4^2 связывают в группы каждые три $R(OH)_2^+$ посредством своих атомов кислорода, иначе говоря, образуются промежуточные полиядерные комплексы [R (OH)₂]₃ $[SO_4]^+$ a satem $[R(OH)_2]_3[SO_4]_2^-$; эти комплексные структуры соединяются между собой послойно через одновалентные катионы.

Очевидно, при выщелачивании алюмосиликатов по схеме, соответствующей образованию указанных по стрелке комплексных ионов, разложение тетраздрического алюминия происходит в структуре, т.е. практически осуществляется топотаксическая реакция (в связи с этим не случайна, по-видимому, ассоциация каолинита [Al(OH)₂]₂ [Si₂O₅] и алунита, имеющих общий реагирующий ион Al(OH)₂⁺). В таком случае деалюминирования, как избирательного выщелачивания алюминия, не наблюдается. Алюмокалиевые квасцы образуются в кислой области и при высоких значениях сульфат-нонов. Деалюминирование минералов типа фельщинатоидов в этих условиях дает почти чистый от примесей кремнекислородный остов. Понижение концентраций серной кислоты, как будет подробнее показано далее, сопровождается переходом в раствор, наряду с алюминием, кремния, что связано с гетеролитическим расшеплением Si — O — Si

связи /119/. Реакции расшепления Si — O — Si представляются бимолекулярными (типа S_N2). Они всегда начинаются с координации силоксанового кислорода с электрофильным агентом (протон, кислота Лькиса), являющимся более мощным электроноакцептором, чем кремний, и притягивающим вследствие этого Л —электроны кислорода, захваченные 3d —орбитой кремния. Благодаря этому ослабляется связь Si—O и облегчается ее гетеролитический разрыв. В случае протонных кислот (например, серная кислота) механиям реакции может быть представлен схемой:

$$-S_{i}-O-S_{i}-+H^{+}$$
 $\frac{G_{\text{ыстро}}}{G_{\text{ыстро}}}-S_{i}-O^{+}-S_{i}-O^{+}-S_{i}-O^{+}$
 $-S_{i}-O^{+}-S_{i}-+H\chi$
 $\frac{M_{\text{медленно}}}{M_{\text{едленно}}}-S_{i}-OH^{+}_{+}+\chi-S_{i}-OH^{+}_{+}$
 $S_{i}-OH^{+}_{+}$
 $\frac{G_{\text{ыстро}}}{G_{\text{ыстро}}}-S_{i}-OH+H^{+}$

Пальнейшее разложение квасцов в кислотной ветви технологии глинозема происходит по механизму сохранения алюмокислородных группировок и выделения в виде кристаллов сульфата калия (натрия). Формально здесь реализуется также разделение "миналов", соответствующее концепциям жестких, мягких кислот и оснований (ЖМКО). В настоящее время исследованы два варианта разложения квасцов: прямой термический способ /120/ и автоклавная обработка с послепующим обжигом /121/. Термографическое изучение алюмокалиевых квасцов указывает на стадиальность их разложения: при 30°С фиксируется уделение гигроскопической влаги, при 60℃ - начало дегидратации, при 90°C - плавление соли в своей кристаллизационной воде, а при 150° соль полностью обезвоживается. На термограмме в интервале температур 536-1040° наблюдается эндоэффект, связанный с разложением безводных квасцов и выделением SO. Минимум при 1060° отражает плавление выделившегося сульфата калия. Определение убыти веса, а также химический анализ состава продуктов прокалки квасцов подтверждают стадиальность процесса их обезвоживания.

По данным рентгенофазового анализа устанавливалось изменение фазового состава продуктов прокалки квасцов в зависимости от температуры. Дифрактограммы продукта прокалки при 75° резко отличаются от дифрактограмм исходных образцов, и по анализу эти образцы относятся к квасцам с 4 и 7 молекулами воды. Продукт прокалки при 95° окристаллизован из расплава. Продукты прокалки в интервале 300–800°С мало отличаются друг от друга и соответствуют безводным квасцам. При 900° продукты прокалки слабо окрист

тализованы или мелкодисперсны. Начиная с 1000 и до 1300° на дифрактограммах видны лишь линии α -Al $_2$ O $_3$ и K_2 SO $_4$, а так-же K_2 O·Al $_2$ O $_3$ образование которого, как отмечено в /120/, очень медленю. Данные кристализхимического анализа продуктов прокалки совпадают с рентгеновскими.

Последовательность превращений при термическом разложении алюмокалиевых квасцов представляется в виде следующего ряда /120/:

KAL
$$(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \xrightarrow{60}$$
 KAL $(SO_4)_2 \cdot 7H_2O \xrightarrow{70^{\circ}}$ KAL $(SO_4)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{80^{\circ}}$ KAL $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \xrightarrow{80^{\circ}}$ KAL $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \xrightarrow{80^{\circ}}$ KAL $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \xrightarrow{120^{\circ}}$ KAL $(SO_4)_2 \xrightarrow{120^{\circ}}$ KAL $(SO_4)_2 \xrightarrow{120^{\circ}}$ KAL $(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \xrightarrow{120^{\circ}}$

$$K_{2}SO_{4}$$
 $K_{2}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{3}SO_{4}$
 $K_{4}SO_{4}$
 $K_{5}SO_{4}$
 $K_{5}SO_{4}$

Основными недостатками прямого термического раздожения адомокалиевых квасцов являются: необходимость многократной перекриоталлизации; трудность термического разложения, связанная с процессом плавления их в кристализационной воде; крупные тепловые затраты на упаривание больших количеств воды; громоздкость технологической схемы.

По второму варианту, по которому можно в какой-то степени избежать указанных недостатков, из сернокислых растворов осуществляют кристализацию основных солей алюминия /121/. Установлено, что при добавке сернокислого калия в количестве, отвечающем его содержанию в квасцах, глинозем почти полностью переходит в осадок. Реакция, имеющая место в автоклаве, может быть представлена следующим образом:

Как видно из данного уравнения, в качестве продуктов реакции выделяются серная кислота и основная соль алюминия, поведение которой при термической обработке совершенно другое, чем алюмо-калиевых квасцов. Основные квасцы посла отделения раствора серной кислоты промывают и подвергают обжигу при температуре не менее 1000°С. Разложение основных квасцов при этом происходит по реакции:

$$K_2 50_4 \cdot 3AL_2 0_3 \cdot 450_3 \cdot 9H_2 0 =$$

$$=K_250_4 + 3A1_20_3 + 250_3 + 250_2 + 0_2 + 9H_20.$$

Этот способ предпочтительнее, потому что удается очистить глинозем от железа: при создании в автоклаве восстановительной атмосферы (например, при добавлении бисульфита натрия) происходит восстановление трехвалентного железа до двухвалентного, что позволяет получать чистые основные сернокислые соли алюминия, свободные от примесей железа.

Итак, в обеих ветвях ценочки превращений полевых шпатов до глинозема процесс обогащения заключается не столько в удалении "лишнего" кремнезема, сколько в создании структуры, в которой повышена прежде всего доступность для реагентов и, самое главное, усилена тенденция к "минальному" распаду. Этот "минальный" распад, как мы видели выше, реализуется за счет, с одной стороны, гетеролитического расшепления Si - O - Si связей окисью кальния и сульфатного комплексообразования алюминия, с другой стороны.

7.2. Реакционная активность щелочных компонентов в синтезе

В проблеме глинозема следует подчеркнуть еще одно важное обстоятельство, которое связано с реакционной активностью добавплемого компонента. Оно имеет, конечно, такое же значение и для других систем, ибо в самом принципе металлургического обогаще—
ния предполагается выбор такого компонента, который способствует или избирательному вскрытию ценных компонентов, или получению продуктов, не участвующих, по крайней мере, в последующих реакциях.

Из всех известных веществ как в синтетнуеской, так и в технологической практике чаше всего используются щелочные компоненты (сода, поташ, щелочи); это не случайно: во многих природных системах окислы натрия и калия участвуют как вполне подвижные компоненты, определяющие минеральный парагенезис. Активность их во многих реакциях общеизвестна, она особенно сильно проявляется по отношению к соединениям, характеризующимся преимущественно ковалентной связью. Очевидно, агрессивные действия названных компонентов имеют прямое отношение к форме их существования, а именно к окисной, молекулярной форме, на что неоправданно обращают мало внимания. Молекулярная форма щелочей проявляется в гетерогенных высокотемпературных реакциях, и по существу определяет коррозию огнеупорных и керамических материалов в печах и наряду с другими вполне подвижными компонентами (H₂O, CO₂, SO₃, O₂, F и др.) во флюндах - многие метасоматические процессы.

Однако нахождение щелочей в молекулирной форме не означает, что химические реакции с их участием должны протекать именно в газовой фазе. Более того, предполагается, что реакции идут по схеме /122/: A_T+B_T—AB_T; AB_T+A—(AB+A)_ж; A_T+B——AB_T. Вначале реакция происходит между твердыми реагентами A и B. Продукт реакции AB образует с A более легкоплавкую систему, чем A и B. За счет этого A в количестве, соответствующем составу системы (AB+A), плавящейся при данной температуре, переходит в жидкую фазу и реагирует с твердым B. В интервеле температур 700—840°С по такому пути протекает реакция между окисью натрия и кремнеземом в смеси соды с кремпеземом:

$$Na_{2}CO_{3} + 2SiO_{2} \longrightarrow Na_{2}O \cdot 2SiO_{2} + CO_{2};$$
 $Na_{3}CO_{3} \longrightarrow Na_{2}O + CO_{2};$
 $Na_{3}O_{7} + 2SiO_{27} \longrightarrow Na_{2}O \cdot 2SiO_{2};$
 $Na_{2}O \cdot 2SiO_{27} + SiO_{27} \longrightarrow (Na_{2}O \cdot 2SiO_{2} + SiO_{2*});$
 $Na_{2}O_{7} + SiO_{2*} \longrightarrow Na_{2}O \cdot 2SiO_{2}.$

Механизм реакции с участием щелочных компонентов, конечно, не ограничивается образованием жидкости, близкой к эвтектической, но важной в любом случае оказывается полнота протекания реакции с получением активной окисной формы, от которой зависит возможность или невозможность практического использования вещества для составления искусственных систем. Например, сульфат натрия в отличие от соды почти не взаимодействует ни с окисью алюминия, ни с алюмосиликатами даже при высоких температурах. Однако при нагревании таких смесей с восстановителем, т.е. при переходе сульфата натрия в другие более активные соединения (сульфит, сульфид натрия), реакции протекают достаточно энергично и так же приводят к образованию алюмината натрия, как и при спекании содоглиноземистых шихт.

Установлено, что в смеск Na₂SO₄:Al₂O₃ при температуре 240°C происходит полиморфное превращение Na₂SO₄, а при 880°C Na₂SO₄ плавится. Реакция в указанной смеси даже при нагревании до 1250–1300°C отсутствует. Оказывается, что реакция Na₂SO₄ = Na₂O + SO₃ до 1200°C сохраняет высокие положительные значения енергии Гиббса. Находясь в платиновой подочке, сульфат начинает испаряться с 1200°и не диссоциирует до 1390°. Интересно то, что сульфит натрия при температуре выше 900°C (при 1200° достаточно энергично) разлагается по уравнению:

Na,50, == Na,0 + SO2.

При спекании смеси Na2SO3 ; Al2O3 имеет место образо-

вание значительных количеств алюмината натрия, причем этот процесс сопровождается выделением сернистого газа, чего нельзя заметить при спекании сульфата натрия с окисью алюминия. Если проследить весь процесс спекания, то его можно выразить спедующими реакциями /123/:

$$4Na, SO, = 3Na, SO_4 + Na_2S$$
 (до 800° C)

 $Na_2SO_3 = Na_2O + SO_2$ (при 900° и выше)

 $3Na_2SO_4 + Na_2S - 4Na_2SO_3 - 4Na_2O + 4SO_2$,

 $3Na_2SO_4 + Na_2S - 4No_2SO_3 + 4ALO_3 - 4Na_2O \cdot AL_2O_3 + 4SO_2$.

В изначальном объяснении механизма спекания боксито-сульфатных шихт с восстановителем без известняка была дана другая схема /123/:

$$Na_2SO_4 + 2C \longrightarrow Na_3S + 2CO_2$$

 $3Na_2SO_4 + Na_2S + 4AI_2O_3 \longrightarrow 4(Na_2O \cdot AI_2O_3) + 4SO_2$
 $4Na_2SO_4 + 2C + 4AI_2O_3 \longrightarrow 4(Na_2O \cdot AI_2O_3) + 4SO_3 + 2CO_2$

Образование алюмината натрия рассматривалось как результат реакнии окиси алюминия со смесью солей сульфата и сульфида натрия, но експериментами было показано, что в отдельности ни сульфат и ни сульфид натрия не взаимодействуют с окисью алюминия. Поэтому не остается сомнений в том, что реакция протекает между сульфитом натрия и окисью алюминия.

Использование сульфата натрия при переработке глиноземного сырья, содержащего значительные количества кремнезема (бокситы, каолин и зола углей), сопряжено с получением соды в результате реакции Леблана. При спекании сульфатно-известняковых шихт с восстановителем протекают следующие реакции /123/:

$$Na_{2}SO_{4} + 2C \longrightarrow Na_{2}S + 2CO_{2};$$
 $Na_{3}S + CaCO_{3} \longrightarrow Na_{3}CO_{3} + CaS;$
 $Al_{2}O_{3} + Na_{3}CO_{3} \longrightarrow Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} + CO_{2};$
 $Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} + 4CaCO_{3} \longrightarrow$
 $-2(2CaO \cdot SiO_{2}) + Na_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} + 4CO_{2}.$

Следует отметить, что для технологических целей получение активной окисной формы шелочных металиов оказывается еще недостаточным: вспедствие больщой летучести окислов R_2O , если они образуются в результате каких-либо побочных реакций, шихта остается до конца не прореагировавшей. Так, например, при взаимодействии нитратов с кнанитом (Al₂SiO₅) можно было бы ожидать, что разложение алюмосиликата будет протекать интенсивнее

Таблица 11. Температуры плавления нитратов и карбонатов щелочных металлов и начала их взаимодействия с кнанитом, °C /124/

Ион	Карбонаты		Нитраты	
	плавление	реакции начало	плавление	начало реакция
+ A ⁺	552	700	254	626
	854	820	310	690
	896	976	336	714
+	715	870	316	672
3	792	790	417	699

и полнее и завершится при более низкой температуре, так как при температуре начала процесса нитраты находятся уже в жидкой фазе. Но получается другое, в смеси MeNO₃: Al₂SiO₅ при на-греве шилты ныше температуры начала реакции на 210°C остается много непрореагировавшего кианита. Этот, на первый взгляд, неожиданный результат вызван тем, что при температуре спекания нитраты щелочных металлов неустойчивы и, не услев прореагировать с кианитом, с весьма большой скоростью разлагаются с образованием сначала нитритов MeNO₂, а затем окислов Me₂O /124/.

Процессы спекания нитратов шелочных металлов с кнанитов можно представить в виде спедующих реакций:

$$2 \text{MeNO}_3 + AL_2 SiO_5 = \text{MeALO}_2 + \text{MeALSiO}_4 + 2 \text{NO} + \frac{3}{2} O_2;$$

$$2 \text{MeNO}_{2} + \text{Al}_{2} \text{SiO}_{5} = \text{MeAlO}_{2} + \text{MeAlSiO}_{4} + 2 \text{NO}_{2} + \frac{1}{2} \text{O}_{2}$$

Причем продукты нагревания смесей кнанита с нитратами получаются такими же, что и в шихтах, состоящих из карбонатов шелочных металиюв и кнанита.

Если сопоставить температуры плавления нитратов и карбонатов с температурами начала взаимодействия их с кианитом, то для карбонатов соблюдается определенное соответствие, свидетельствующее в пользу приведенного выше механизма по схеме /122/:

$$A_r + B_r - AB_r$$
; $AB_r + A_r - (AB + A)_x$; $A_x + B_r - AB_r$.

В случае нитрагов шелочных металлов такого соответствия нет, так как температуры их плавления значительно неже температур начала реакции (табл. 11).

На основе экспериментов показано, что предотвращение потерь соединений щелочных металлов и полнота разложения кнанита до-

стигаются при нагревании шихты в атмосфере двускиси углерода и водяного пара /124/. В атмосфере углекислого газа первичным процессом является, как считают авторы, не взаимодействие кианита с натратно-нитритной смесью, а карбонизация ее по следующим возможным реакциям:

$$4MeNO_3 + 2CO_2 = 2Me_2CO_3 + 4NO + 3O_2$$
,
 $2MeNO_2 + CO_2 = MeCO_3 + NO + NO_2$;
 $4MeNO_2 + 2CO_2 = 2Me_2CO_3 + 4NO + O_2$.

В присутствии водяного пара возможен термогидролиз нитритов щелочных металлов в нитратно-нитритном расплаве, например, по реакциям:

$$2 \text{ MeNO}_2 + H_2O = 2 \text{ MeOH} + 2 \text{ NO} + \frac{1}{2} O_2;$$

 $2 \text{ Me NO}_2 + H_2O = 2 \text{ MeOH} + \text{ NO} + \text{ NO}_2;$
 $3 \text{ Me NO}_2 + H_2O = \text{ Me NO}_3 + 2 \text{ MeOH} + 2 \text{ NO}.$

Таким образом, получение окисной формы шелочных металлов необходимое, но не достаточное условие для полноты ее использования, что достигается, когда реакция с участием активных компонентов протекает в жидкой фазе и образование окисной формы происходит в момент реакции. Диссоциация окислов на катионы щелочных металлов и анион кислорода осуществляется, по-видимому, непосредственно в зоне реакции.

7.3. Некоторые способы избирательного синтеза в рудной технологии

В технологии глинозема выбор соединений щелочных металлов в качестве активного компонента вполне оправдывает себя: все компоненты глиноземного сырья (бокситового и небокситового) взаимодействуют с этими соединениями, и в коночном счете в процессе переработки сырья получаются продукты, пригодые, все без исключения, для практического использования (глинозем, цемент, сода, поташ, кремнезем, сульфаты и т.д.). Однако в случае рудного сырья когда в процессе обогащения вынуждены получать в целях сохранения высокого извлечения компонентов бедные промпродукты и концентраты, приходится ориентироваться только на ценные компоненты, и вопросы технологии переработки неизмеримо усложняются. Здесь уже в качестве активного компонента нецелесообразно использовать такие вещества, которые могут взаимодействовать со всеми минералами, и выбор его должен быть осуществлен на основе определенных предпосылок. В этом отношении интересны по крайней мере три направления, в каждом из которых в настоящее время получены некоторые положительные результаты /125-128/:

первое направление связано с собственно избирательным всирытием ценных компонентов на основе различия в поведении лимических элементов в окислительно-восстановительных условиях; второе предусматривает разделение компонентов на основе синтеза в системе веществ с различной растворимостью; третье направление относится к обогащению с предварительной специальной подготовкой сырья. Конечно, тремя этими направлениями не ограничиваются все методы рациональной переработки сырья. Но рациональность любого метода, в частности и относящегося к указанным направлениям, будет определяться максимальным использованием в процессе переработки сырья его свойств и состава.

Избирательное вскрытие ценных компонентов отвечает прежде всего цели значительного сокращения объемов перерабатываемого сырья в самом начале технологической схемы. Но как бы то ни было, высокотемпературное разложение минералов связано с большими энергетическими затратами и, конечно, несравнимо дороже селективной флотации. Прямое химическое вышелачивание подобных материанов также не отличается выгодностью, при этом "сухое" вскрытие имеет даже некоторые преимущества: большее число вариантов интенсификации технологического процесса; возможность использования оборудования большой единичной мощности, что мало характерно, например, для автоклавного способа.

Однако, сравнивая те или иные методы обогащения, нужно отметить, что металлургическое обогащение практически всегда оканчавается синтезом готовых химических продуктов, а не получением концентратов и, самое главное, позволяет эффективно перерабатывать такие руды, которые плохо поддаются механическому обогащению.

В сущности, избирательное вскрытие ценных компонентов будет определяться полнотой использования активного компонента по цепевому назначению. Это обстоятельство особенно важно, если учесть весьма малые содержания ценных компонентов в перерабатываемых. материалах. Поскольку вскрытие означает химическое превращение, то эффективность этого процесса в целом карактеризуется степенью превращения минералов, содержащих денные компоненты. Необходимо иметь в виду, что рудные минералы, содержащие ценные компоненты, могут находиться совместно с силикатными, карбонатными или иными породообразующими минерапами; химическому превращению в данном случае подвергаются только те минералы, которые содержат ценные компоненты. Второй тип руд относится к полиметаллическим сульфидным рудам с большим количеством пирита. Избирательное вскрытие ценных компонентов здесь затруднено, и эффективное извлечение их возможно только при комплексной переработке всех супьфидных минерапов, включая сюда и пирит.

Избирательное вскрытие на основе окислительно-восстановительных реакций использовалось нами при переработке низкожачественных гюбнеритовых промпродуктов с содержанием WO₃ около 2,0% /125, 126/. Эти промпродукты более чем на 80% состоят вз кварца и других силикатных минералов. Вскрытие вольфрама традиционным способом (в присутствии соды) происходит в температурной области (750-900°С) активного взаимодействия соды с кремнеземом /129/, и в процессы как спекания, так и выщелачивания вовижкается в связи с этим большое количество кремния. В процессе спекания гюбнерита (Мп, Fe) WO₄ с содой образование вольфрамата натрия сопровождается окислением Мп (II) и Fe(II) до Мп (IV) и Fe (III) по реакциям:

 $4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_7 = 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2$;

 $2 \text{MnWO}_4 + 2 \text{Na}_2 \text{CO}_3 + O_2 = 2 \text{Na}_2 \text{WO}_4 + 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{CO}_2$.

Катионы марганца и железа в структуре вольфрамита (гюбнерита) находятся в состоянии изоморфного замещения. Гюбнерит кристалинзуется в структурном типе вольфрамита /130/, в нем октаздры WO6 сопрягаются по двум непаралиельным ребрам и образуют зигзагообразные цепочки. Вольфраматные цепочки размещаются так, что между ними образуются аналогичные цепочки октаздров, заполненных атомами марганца и железа.

Вольфрамат натрия имеет структуру нормальной шпинели с октаэдрической координацией натрия /130/. В структуре Na2WO4
имеют место не связанные друг с другом моноядерные группировки $\left[WO_4\right]^{2-}$ В K_2WO_4 координационное число K^+ возрастает до 8. (структурный тип $\mathcal{A} - K_2MOO_4$. Таким образом, превращение гибнерита (вольфрамита) в вольфрамат натрия означает перестройку октаэдрических вольфраматных цепочек в изолированные вольфраматные тетраэдры. В твердом растворе вольфраматов марганда и железа настоящими миналами являются $MnWO_4$ и $FeWO_4$, но в соответствии со структурой вольфрамита можно выделить анионную (W - O) и катионную (Mn - O, Fe - O) составляющие.

Синтся вольфрамата натрия или калия осуществляется при их разделении, при этом действие шелочных катионов и аниона кислорода направляется на связи W — O—W Mn(Fe)—О—W. Разрыв мостиковых связей вольфрам—кислород при стехиометрическом отношении MO₃:Me₂O = 1:1 (M = Mo, W; Me=K,Na)сопровождается перестройкой октаздров в устойчивые моноядерные группировки $\begin{bmatrix} MO_4 \end{bmatrix}^{2-}$. Известно, что для всей стереохимии молибдена и в большей степени вольфрама является характерным совмещение в одном полиэдре некоторых особенностей тетраздрической и октаздрической координации /13O/. Этим объясняется способность к легкому переходу от одной координации к другой; она как раз и реализуется при образовании мономолибдатов и моновольфраматов щелочных металюв. Поэтому этот переход возможен при низких энергетических

затратах, и в отличие от алюмосилихатов здесь допускается нопользование легкоплавких соединений типа нитратов шелочных металлов. Повышенная реакционная способность MO₃ (M = Mo, W) по отношению к нитратам доказана в работах /131, 132/. Реакции протекают согласно уравнению

$$MeNO_3 + WO_3 = Me_2 MO_4 + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

и считаются гетерогенными, происходящими между жидкой и твердой фазами по схеме:

$$A_{TB} - A_{x}$$
, $A_{x} + B_{TB} - D_{TB} + C_{r}$.

По данным термического анализа, первый эндотермический эффект (308° C) в системе WO_3 — NaNO $_3$ относят к плавлению нитрата натрия, а второй (530° C) — к реакции взаимодействия нитрата натрия с трехокисью вольфрама. Точно такие же термограммы (с точным повторением термических эффектов) наблюдаются в системах (Mn,Fe) WO_4 —KNO $_3$ и MnWO $_4$ —KNO $_3$ /125/. Взаимодействие природного гюбнерита (Mn, Fe) WO_4 и синтетического вольфрамата марганца MnWO $_4$ с нитратами шелочных металлов, в частности с KNO $_3$, возможно по следующим суммарным реакциям:

$$MnWO_4 + 2KNO_3 = K_2WO_4 + MnO_2 + 2NO_2$$
;
 $MnWO_4 + 4KNO_3 = K_2WO_4 + K_2MnO_4 + 4NO_2$.

Вследствие гетерогенности реакций поведение нитратов щелочных металлов на границе раздела фаз определяется химизмом обменного разложения:

$$2 \text{MeNO}_3 = 2 \text{MeNO}_2 + O_2;$$

 $2 \text{MeNO}_2 = \text{Me}_2 O + \text{NO} + \text{NO}_2;$
 $2 \text{MeNO}_2 = \text{MeNO}_3 + \text{MeNO}_2;$
 $2 \text{MeNO}_2 + 2 \text{NO}_2 = \text{MeNO}_3 + 2 \text{NO}_3;$
 $2 \text{MeNO}_2 + 2 \text{NO}_2 = 2 \text{MeNO}_3 + 2 \text{NO}_2;$

Кислород идет на окисление марганца и железа в гюбнерите. В связи с этим реакция разложения нитратов в расплаве смещается вправо. Суммарная же реакция образования вольфрамата натрия также смещается вправо. Следовательно, реакции окисления марганца и железа в структуре гюбнерита и синтеза вольфраматов щелочных металлов являются взаимосвязанными и обеспечивают тем самым полноту превращения гюбнерита при сравнительно низкой температуре (600-650°C).

197

Технологическая пригодность нитрата калия показана при перьработке ниэкокачественного гюбнеритового флотационного концентрата (55,33% SiO2 , 5,24% Al2O3 0,52% TiO2) Fe₂O₃, 0,585% MnO, 0,325% MgO, 2,96% CaO, 1,50% K₂O, 0,56% Na₂O, 2,45% WO₃, 18,23% SO₃). Этот концентрат состоял из кварца (77,8%), полевого шпата (9,8%), пирита (7,1%), гюбнерита (2,17%) и шеелита (1,74%). По данным термографии, вполне индифферентно к нитратам ведут себя кварц, полевой шпат и шеелит, активно реагирует с ними пирит, что, действительно сказывается на расходе окислителей в процессе спекания шихты. Поэтому для получения высокого извлечения трехокиси вольфрама использовался 8-10-кратный по сравнению со стехиометрией избыток нитрата калия /125/. Кремнезем в раствор практически не переходит, при достаточно высоком извлечении WO3 (96-98%) выход отвального кека 90-92%.

При взаимодействии гюбнерита или синтетического вольфрамата марганца с нитратом калия как устойчивая фаза образуется двускись марганца, а реакция при избытке нитрата и быстром нагреве шихты дает манганат калия, из которого может быть получен перманганат калия. Попутное получение перманганата из гюбнеритового концентрата имеет большое значение, так как он извлекается обычно из пиролюзита по довольно сложной схеме /133/, включающей двойную плавку шихты с едким калием и электролиз раствора. На кондиционном концентрате расход нитрата калия практически соответствует теоретически необходимому количеству по уравнению реакции

 $MnWO_4 + 4KNO_3 = K_2WO_4 + K_2MnO_4 + 4NO_2$.

Шихту спекают при 650-700°С, спек вышелачивают раствором едкого калия /134/. Раствор после отделения кека направляют на электролиз для разложения манганата калия и очистку для получения соединений вольфрама. Электролиз проводят на растворе с концентрацией манганата 200-220 г/л при температуре 50-60°С. Анодная плотность тока 700 А/м². После окончания электролиза раствор охлаждают и направляют на кристаллизацию перманганата калия. Маточный раствор после электролиза содержит еще значительное количество манганат- и перманганат-ионов. Он может быть обработан в дальнейшем для полного выделения марганца в виде двуокиси и калия в виде селитры /135/. Вольфрамат- ионы осаждают в этом случае на анионитной смоле.

Рассмотрим еще один случай избирательного синтеза, когда перерабатываемый материал в основной своей массе состоит из окиси железа. В качестве такого материала исследовался бессемеровский шлак, состоящий (вес. % по условным компонентам) из: 14,25 V_2O_5 , 19,32 SiO $_2$, 1,47 MgO, 6,99 MnO, 0,73 CaO.

5,65 Сг₂О₃. 49,9 Fe₂О₃, 0,38 Fe_{мет}, 0,028 Р₂О₅. В шлаке обнаружены шпинелид (Fe, Mg, Ca)О (Fe, V, Cr, Ti, Mn, Al)₂ О₃, фаялит (Mg, Fe, Mn)₂ SiO₄, пироксен (Mg, Fe, Ca)SiO₃ и тридимит SiO₂ /136/. Кроме того, имеются два вида стекла – бурое желазистое, содержащее V₂О₅, и беспветное кварцевое. Изучалось окислительное спекание ванадиевых шлаков с различными соединениями шелочных металлов, при котором обеспечивается получение водорастворимых ванадатов. Исследованы галит (NaCl), сильвинит (NaCl KCl), тенардит (Na₂SO₄), сода (Na₂CO₃), поташ (K₂CO₃) и силикат натрия. Расход указанных добавок, несмотря на большое содержание в шлаке кремнезема, малю отличается от теоретически необходимого. Это обусловлено тем, что ванадаты натрия и калия более прочные соединения по сравнению с силикатахи этих метатлов,

При окислительном обжиге разрушаются шпинели, содержащий большую часть ванадия, и оливин. Образование различных соединений ванадия при взаимодействии пятиокиси ванадия с соединениями щелочных металлов изучено A.A. Фотиевым с сотруживами /137–140/. Установлены, кроме мета—, пиро—, ортованадатов натряя и калия $MeVO_3$, $Me_4V_2O_7$ и Me_3VO_4 , составы броиз, образующихся в области 0–50 мол.% M_2O : в системе V_2O_5 — Na_2O NaV_6O_{15} и $Na_2V_5O_{13,3}$ и в системе V_2O_5 — $K_2OKV_6O_{15}$ $KV_4O_{10,4}$, KV_3O_8 , $K_2V_5O_{13,3}$, $K_3V_5O_{14}$.

Взаимодействие в системе V₂O₅ - NaCl протекает с образованием броиз:

 $2NaCl + 6V_2O_5 = 2NaV_6O_{15} + Cl_2;$ $5NaV_6O_{15} + 7NaCl + 2,4O_2 = 6Na_2V_5O_{15,3} + 3,5Cl_2;$

 $Na_2 V_3 O_{13,3} + 3 NaCl + 0,6 O_2 = 5 NaVO_3 + 1,5 Cl_2$. Анализ неравновесной диаграммы V_2O_5 — NaCl во всем интервале составов показывает, что начало взаимодействия реагентов относится к 400° и резко ускоряется к 560° за счет микроэвтектической жидкой фазы, чему соответствует образование броизы NaV_6O_{15} (эндоэффект при 560°). В области 25–100 мол.% NaCl при 600° (эндоэффект) идет образование $Na_2V_5O_{13,3}$. Выше 635° в этой области появляется метаванадат натрия $NaVO_3$.

В системе V₂O₅ – КСІ имеет место спедующий порядок превращений:

 $V_2O_5 \rightarrow KV_4O_{10,4} \rightarrow KV_3O_8 \rightarrow K_2V_5O_{13,3} \rightarrow K_3V_5O_{14} \rightarrow KVO_3$ (пиро-, ортованадаты не образуются).

В системе $V_2O_5 - Na_2SO_4$ обнаруживается аналогия в последовательности превращений с системой $V_2O_5 - NaCl$, но в отличие от нее характерными, как и для всех сульфатных систем, являются большие эначения энергий активации образования соединений. Интересно, что обосновывается механизм спекания реагентов не через газовую фазу, а по принципу твердое-твердое или с участием жидких микроэвтектик: эначения энергий активации реакций

 $2 \text{ NaCl} + 6 \text{ V}_2 \text{ O}_5 = 2 \text{ Na V}_6 \text{ O}_{15} + \text{Cl}_2;$

Naso, +6V205 = 2 Na V60,5 +503 +0,502

(32 и 66,2 ккал/моль) несколько ниже энергий активации испарения соответствующих шелочных реагентов (39 и 77 ккал/моль).

Аналогия в последовательности превращений сохраняется также в системах $V_2O_5 - Na_2CO_3$ и $V_2O_5 - Na_2O$, $V_2O_5 - K_2CO_3$ и $V_2O_5 - K_2O$. Взаимодействия наблюдаются соответственно при 525 и 380 $^{\circ}$ (в точках образования наиболее легкоплавких эвтектик). Исходя из этого, допускается синтез метаванадатов без диссопиации карбонатов, т.е. в одну макростадию. Однако при высоких температурах не исключается парашельное действие механизма диосоциации.

В качестве щелочного агента при окислительном спекании ванадиевого шлака используется также Na_2SiO_3 . Расчеты энергии Гиббса возможных реакций с образованием различных бронз NeV₆O₁ и метаванадата NaVO3 показывают их выгод-Na4V10O27 ность, кроме взаимодействия с SiO2, который может быть только продуктом реакций. Исследования диаграммы "состав-температуpa" CHCTEM V205 - Na2SiO3 свидетельствуют о том, что образуются те же ванадиевые соединения, что и в системе $V_2 O_5$ -Na, O. Следовательно, получающая двускись кремния служит инертным компонентом. Тройных соединений типа $xV_2O_5 \cdot yNa_2O^x$ в исследованной системе (до 50% мол. % Na SiO 3) не обнаружено. Выше 50 мол.% Na, SiO, при высоких температурах образуется стекло.

Таким образом, для всех рассмотренных систем соблюдение стехнометрического расхода шелочного агента обеспечивает 90%-ный выход метаванадата натрия или калия при сравнительно невысоких температурах (500-600°). При меньшем расходе агента образуются нерастворимые в воде ванадиевые бронзы. Повышение

температуры сопровождается появлением избытка жидкой фазы или стекла. Однако окисление ванадия в составе шлакового шпинелида до лятнокиси идет с удовлетворительной скоростью при 800° и до-

В зарубежной практике известна переработка ванадийсопержаших титеномагнетитов (в рудах содержится 0,26% ванедия). После магнитной сепарации получают магнетитовый концентрат с 0.59% ванадия, который гранулируют с сульфатом натрия до крупности 18-25 мм и обжигают в шахтной печи при температуре 1250°C. Гранулы не оплавляются. В отечественных ванадиевых шлаках (например. в шлаках ЧМЗ) ванадия содержится значительно больше (до 14.0-16.0% V₂O₅). Для окислительного спекания в шахтных печах использовались шелочные добавки: сильвинит, силикат-глыба (сос-TAB: 70,8% SiO2, 20,55% Na20, 2,05%AI2O3, 0,95%CaO, 0,94% ' Fe 203), а также препараты силиката натрия, соды, поташа и сульфата натрия марки "х.ч.". Самый высокий выход окисленного ванадия (около 100%) достигается в опытах с силикатом натрия и силикат-глыбой, самый низкий - с сульфатом натрия (66%). Такие же результаты получены по водорастворимому ванадию. При спекании с силикат-глыбой, когла в шихту вместе со щелочным, агентом вводится инертный тугоплавкий компонент (кварц), в наскотемпературной области вероятность образования легкоплавких эвтектик меньше, поэтому и скорость спекания здесь мала.

В высокотемпературной области расхождение зависимости извлечения окиспенного и водорастворимого ванадия от температуры и продолжительности обжига шлака нампого меньше. Очевидно, введение избытка кварца неблагоприятно и для образования стекла. Этим и объясняется наивысший выход окиспенного и водорастворимого ванадия при оптимальной температуре, когда благодаря наличию жидкой фазы обеспечивается высокая скорость спекания, а инертная тугоплавкая добавка гарантирует малов диффузионное сопротивление окислению шлинелида. Силикат-глыба уже при теоретическом расходе шелочного соединения обеспечивает наивысшее извлечение окисленного и водорастворимого ванадля (97-100 и 93-95%) в полностью согласованном интервале оптимальных температур окисления и спекания 750-800°C. При теоретическом расходе весь ванадий окисляется нацело, чему способствует разрыхляющее действие образующего кварца.

7.4. Возможные пути переработки пиритных концентратов

Избирательное вскрытие и выделение ценных компонентов сильно затрудняется в случаях, когда в концентратах и промпродуктах, полученных из несульфидных в целом руд, содержится в значительном количестве пирит, или когда последний (пирит) представляет

собой самостоятельный продукт переработки полиметаллических руд (пиритный концентрат).

Комплексная переработка пиритных концентратов - одна из актуальных проблем современной технологической практики. Проблеме комплексного использования пиритного сырья уделяется внимание еще с 30-х годов, однако до настоящего времени решить ее (т.е. организовать рентабельное промышленное производство на базе полной комплексной переработки пиритных концентратов) пока не упапось. Особую важность "пиритная" проблема приобретает в связи с вовлечением в эксплуатацию колчеданно-полиметаллических месторождений, руды которых характеризуются весьма тонкой вкрапленностью и как следствие трудной обогатимостью. С пиритным конпентратом так или иначе теряется определенное количество ценных компонентов и, кроме того, требуются особые условия хранения этих концентратов. Последнее особенно затруднительно и даже возможно (если еще учесть выход больших количеств сточных обогатительных фабрик) для тех районов, которые характеризуются слабой экологической устойчивостью (например, "вялые" мерэлоты и заболоченность). Рациональная схема комплексной переработки пиритных концентратов должна включить в себя окислительный обжиг (основной процесс сернокислотных заводов), извлечение цветных металлов из пиритных огарков и получение железосодержащих концентратов, пригодных для черной металлургии. Практика работы отечественных предприятий черной металлургии, перерабатывающих в предвоенные и послевоенные годы пиритные огарки, показала, что без предварительного извлечения из них цветных металлов они не могут быть использованы как железосодержащее сырье /141/. Для извлечения цветных металлов из пиритных огарков за рубежом в основном применяется (500-600°C) и высокотемпературный (около 1000°C) хлорирующий обжиг /142/. Однако анализ данных по использованию пиритного сырья за рубежом показывает, что стремление к комплексной переработке пиритов (с применением даже таких "трудных" процессов, как клоридная возгонка) в отдельных странах диктуется главным образом состоянием сырьевой базы, конкуренцией, коньюнктурой рынка и другими условиями.

Из отечественных разработок последних лет, по-видимому, наиболее интересен так называемый пирротинизирующий обжиг пирита
/143/. При термическом разложении пирита в интервале температур 600-800°С и небольшом вакууме образуется ферримагнитный
пирротин и выделяется элементарная сера. Пирротин в присутствии
других сульфидов и пустой породы может быть выделен магнитной
сепарацией. Авторы этого метода /143/ считают, что он может
быть применен в практике разделения полиметаллических руд цветных и редких металлов от основной примеси – пирита. Очевидно,
этот метод мог бы быть вполне пригоден для отделения цветных
металлов от пирита при комплексной переработке пиритных концентратов. При всей простоте метода есть ограничения: флотационные
пиритные концентраты в большей части имеют размеры зерен около

40 мкм, и их необходимо перед обжигом гранулировать; самое главное, при температуре обжига успевают образоваться сведения типа ферритов пинка /144/, и в результате (конечно, и тонкой вкрапленности в пирите свинца и цинка) магнитная сепарация практически оказывается неэффективной.

Существует высокотемпературный метод пирротинизирующей плавки, основанной на диссоциации при 1780°C /145/: FeS,—FeS+ + 0,550

Пиритный концентрат крупностью 70% - 200 меш обжигается во взвешенном потоке. Получается чистая сера и гранулированный сульфид железа, который обжигается на газ SO, . Железный огарок в зависимости от содержания цветных металлов подвергается или хлорирующему, или восстановительному магнетизирующему обжигу.

По-видимому, метод с низкотемпературной диссоциацией пирита может и должен быть усовершенствован и будет использован там, где необходимо получать серу в элементном виде. Но нужно подчеркнуть, что в тех районах, где само флотационное обогащение по природоохранным условиям непригодно, комплексная переработка указанных руд должна основываться по возможности на чистых в экологическом отношении методах. В этом случае пиритный концентрат как самостоятельный продукт обогащения нецелесообразно получать.

Пирротинизирующий обжиг может быть вполне эффективно использован для выделения минералов пустой породы (квари, полевой шпат, роговая обманка и др.), а не цветных металлов, как это рекомендуется сейчас. Здесь уже не требуется тонкое измельчение руды: пирит в процессе обжига саморассыпается, и зерна пирита почти полностью освобождаются от сростков с кварцем и другими минералами пустой породы. В результате магнитной сепарации минералы пустой породы довольно легко отделяются и получается коллективный сульфилный концентрат. Причем выход отвальных хвостов при магнитной сепарации не меньше выхода, который наблюдается в процессе флотации, а выход коллективного концентрата (за счет удаления в обжиге элементной серы) не больше выхода предполагаемого пиритного концентрата.

Следовательно, при получении коллективного концентрата в таком варианте последующий окислительный обжиг нисколько не проигрывает ни в валовом и тем более в качественном отношении. Кстати, технико-экономические расчеты эффективности перспективности технологических рекомендаций /146/ показывают, что наибопее выгодным является окислительный обжиг перефлотированных пиритных концентратов с получением сернистого ангидрита для производства серной кислоты и огарков, которые после извлечения цветных, редких и благородных металлов клоридовозгонкой в виде кондиционных железорудных окатышей используются в доменном производстве.

Огарок, полученный в процессе окислительного обжига, содержит значительно большее количество цветных металлов, чем пиритный огарок. Например, если в пиритном концентрате 0,4% Pb, 1,25% Zn, 35,5% Fe, то в огарке коллективного концентрата содержится 2,17 Pb, 16,17% Zn и 48,5% Fe /147/.

При выборе хлоридовозгонки или другого метода, по-видимому, следует учитывать не только факторы экономической эффективности, но и трудности организации крупномасштабного производства: большого пыпевыноса (более 30-50%) при хлоридовозгонке в кипящем слое, высокой температуры хлорирования (более 1000°С), необходимости жесткого регулирования температуры, высоких требований в отношении герметичности реактора и стойкости футеровки /148/.

В процессе окислительного обжига присутствующие в коллективном концентрате сульфиды железа и цветных металлов превращаются в окислы. По аналогии с методом К.В. Сушкова /149, 150/ нами предложена содовая плавка в присутствии утля. По методу К.В. Сушкова плавится сырой свинцовый концентрат в смеси с калыцинированной содой и восстановителем и в результате получаются два жидких продукта: черновой свинец и однородный шлакоштейновый расплав. Черновой свинец идет на рафинирование, а сплав вышелачивается горячей водой. Растворы идут на горячую и холодную карбонизацию. Остаток после сушки смешивается с известняком, небольшим количеством соды и утлем и подвергается плавке с возгонкой цинка и свинца в дутовой электропечи.

Содовая электроплавка огарка коллективного концентрата сохраняет все те преимущества перед обычной шахтной плавкой свища, которые отмечены К.В. Сушковым. В качестве восстановителя используется уголь. Применение в качестве флюсов кварца и известняка не было случайным. Возможно, действие их при плавке обычных свищовых концентратов не так заметно; при малых содержаниях свища, которые имеют место в коллективных концентратах, необходимы условия для ликвационного выделения свища. Реагентом, создающим условия несмешиваемости жидкостей, является кварц. Окись калышая способствует, как известно, выделению окиси цинка. Другое дело, когда вес флюса составляет большую величину: увеличивается температура плавления шихты и получается большое количество железистого шлака, способного растворить окись цинка.

Для снижения температуры плавления огарка использована в качестве флюса техническая силикат-глыба (Na₂SiO₃), которая в условиях глубокого восстановления (избыток СО и СО₂) дает практически чистый кремнезем – инертный компонент, регулируюший структуру расплава. В этом случае улучшаются условия ликвашионного выделения свинца и цинка, причем последний при температуре кипения (906°C) интенсивно испаряется и на границе раздела расплав-воздух дает окись цинка. Железо восстанавливается до FeO. Температура плавления шихты выдерживалась 1300–1350°C. Расплав, содержащий окись железа и кремнезем, выщелачивался в ав-

токлаве (при 150-200°С), осадок при этом содержал почти чистую полуторную окись железа. Раствор, вышелоченный фильтрацией, подвергался карбонизации.

Таким образом, принципиальная схема переработки колчеданно-полиметалических руд состоит из следующих операций (рис. 11).

Данная схема построена практически на всех известных и достаточно разработанных операциях и подчиняется строго обоснованным и доказанным химическим превращениям:

$$FeS_1 \rightarrow FeS \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow$$

 $\rightarrow FeO \rightarrow Fe_2O_3$;
 $PbS \rightarrow PbO \rightarrow Pb$;
 $ZnS \rightarrow ZnO \rightarrow Zn \rightarrow ZnO$;
 $S^2 \rightarrow SO_2 \rightarrow S^{6+}$.



Рис. 11. Схема пирометаллургической переработки полиметаллической руды.

Ни одна из операций не содержит реакций, скорость которых замедлялась бы за счет каких-либо факторов. Единственное сложное звено — ликвационное выделение свинца, которое, впрочем, легко регулируется составом шихты. Самое главное, если учесть, что отвальные хвосты могут быть использованы в дорожном строительстве, то производство в целом получается безотходным, и при четкой организации сернокислотного цикла — безвредным для окружающей среды.

Таким образом, нами рассмотрены некоторые возможности использования при переработке труднообогатимых руд, низкокачественных промпродуктов и концентратов ликвационной плавки, а также методы избирательного вскрытия компонентов.

Эти методы разработаны, по существу, на основе систем

 $A_{p}O_{g} - M_{x}O_{y} - T_{n}O_{m} - (H_{2}O)$

В области металлургии прогнозная ценность этой системы проявляется при исследовании процесса расслаивания расплавов. Как закономерное явление, происходящее при определенном соотношении

расслаивание соответствует образованию простых солей типа вольфрамата (Na_2WO_4) или титаната (Na_2TiO_3) и разветвленных полимерных T-O-группировок. Действительно, возможность ликвационной плавки подтверждается не только на синтетических смесях, но и при переработке ряда концентратов и промпродук-

ность ликвационной плавки подтверждается не только на синтетических смесях, но и при переработке ряда концентратов и промпродуктов. Ликвационная плавка дает положительные результаты при переработке низкокачественных вольфрамитовых и молибденитовых концентратов /151-155/. Сплавление шихты, состоящей из концентрата, соды и силикат-глыбы, приводит к расслаиванию расплава, солевая часть (вольфрамат или молибдат натрия) которого легко отделяется от остальной части расплава как в жидком, так и в твердом состояниях.

Другой пример связан с переработкой ильменитовых концентратов. Метод основан на реакции /151/

FeTiOs +Na,SU, +C - FeS + Na,TiO3 + 2CO2.

Шихту сплавляют в электропечах, сплав выпускают в ковши, в воторых расслаиваются продукты плавки (в верхнем слое $Na_2T\iota O_3$).

Титанат натрия отделяют и перерабатывают сернокислым методом.

Известны способы сплавления танталито-колумбитовых концентратов с едкими шелочами (КОН, NаОН), карбонатами (К $_2$ СО $_3$, Na $_2$ СО $_3$) и с кислыми солями (КНSО $_4$, NaHCO $_3$) /152/обычно без ликващи, но возможность которой доказана однозначно. В расплаве, наряду с соединениями ниобия и тантала, образуются вольфрамат, станкат, силикат и алюминат натрия. В условиях ликващионной плавки в тяжелую часть расплава перейдут Na $_5$ (Nb, Ta)O $_5$, Na $_2$ WO $_4$, Na $_2$ SnO $_3$ и Na $_2$ TiO $_3$, а соединения кремния, алюминия, железа и марганца окажутся в шлаковом слое

Существенно, что целевая система типа A O — M O — Т О — К У п м (Н2О) применительно к ликвационной плавке предназначается в основном для извлечения компонента М О . Компоненты Т О м к У в этом случае образуют реакционную среду. Такое избирательное выделение компонента из сложной многокомпонентной системы, каковой является рудный материал, не столь обычно для металлургической технологии. Оно имеет особо важное значение в переработке низкокачественных продуктов обогащения: позволяет практически одной операцией выделить ценные компоненты в почти готовый продукт и тем самым значительно сократить объем материала; поступающего на последующие стадии переработки.

Применение кристалнохимии, в частности указанной модельной системы, еще важнее и многообразнее в спекательной технологии.

расплава.

Здесь целевая многокомпонентная система создается для избирательного вскрытия компонентов Т ценным компонентом является М О , компонент То входит, как правило, в минералы пустой породы; Т О п представляет собой самостоятельную ценность в минералах алюминия (бокситы, нефелилы, алушиты), бора (датолит), фосфора (апатит, фосфориты) и т.д. Активный компонент АрО в большей частью реагирует с компоненнеселективно: получение легко растворимых простых солей (при определенном соотношении A O / M O) сопровождается разрушением Т -O - группировок также до раство-римых в воде солей. Избирательное вскрытие М О достигается либо подбором такого реагента и условий (Р, \mathbf{T}), при которых разрушается только 'М \mathbf{N} , либо использованием дополнительного активного компонента B_pO_g (окислитель или восстановитель). Из ранее рассмотренных примеров характерны для этого случая: KNO $_3$ (NaNO3)-(Mn,Fe)WO4-SiO2; Na2CO3, KNO3 (добавка 1%)- $(Mn, Fe)WO_4 - SiO_2; Na_2CO_3, O_2 - (FeO)(V, Cr, Ti, Mn)_2$ 03 - SiO2.

Еще сложнее обстоит дело, когда ценный компонент входит в группу $T_{n}O_{m}$, $T_{n}e$, имеет место ($T_{n}O_{m}$, $T_{n}O_{m}$), где $T_{n}e$ и $T_{n}e$ — изоморфно замещаемые катионы. Модельная система для апомосиликатов представляется в виде $A_{p}O_{g}(B_{p}O_{g}) - (A_{p}^{i}O_{g}^{i} - T_{n}^{i}O_{m}^{i})$, где выражение в скобках есть, по существу, минералы: $K(N\alpha)_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 6SiO_{2}$ или $K(N\alpha)_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 6SiO_{2}$ или $K(N\alpha)_{2}O \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2}$; $A_{p}U_{g} = (K,N\alpha)_{2} \cdot 0$, $B_{p}O_{g} = CaO$. Частная задача, например для апомосиликатов, связана с получением глинозема. Вскрытие во всех случаях определяется $A_{p}O_{g}^{i}$ $A_{p}O_{$

В условиях гидротермального синтеза в системе $A_p^0 g^-$ В условиях гидротермального синтеза в системе $A_p^0 g^-$ М $_x^0 - T_n^0 - H_2^0$, поскольку $A_p^0 g^-$ и $H_2^0 - K_y^0 -$

казано выше, имеют по-прежнему ведущее значение. Поэтому целевые продукты, полученные в системах $A_pO_g - M_xO_y - T_nO_m H_2O_y$, не будут иметь принципиальных отличий.

Сульфидные руды, промпродукты и концентраты могут быть приведены к указанной модельной системе лишь после предварительного окислительного обжига. Модельная система выразится в этом случае как $A_p \circ_g - M_x \circ_y \cdot M_x \circ_y \cdot Q_x \circ_y \cdot \cdot \cdot T_n \circ_m - C$. Здесь используется восстановительная ликвационная плавка, в результате которой компоненты $M_x \circ_y \cdot Q_x \circ_y \cdot \cdot \cdot \cdot$ восстанавливаются до металлов и образуют несмецивающуюся с $M_x \circ_y \cdot \cdot \cdot \cdot$ жидкость. Компоненты $A_p \circ_g \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$ играют роль среды, в которой происходит восстановление $M_x \circ_y \cdot \cdot$ компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены фундаментальные основы технологии переработки минерального сырья как отражение общих законов природы. Главное внимание уделено исследованию общих закономерностей, связанных с экономностью и рациональностью процессов природного минералообразования, и установлению путей их использования в конкретных технологических разработках. Практически исследованись самые сложные объекты — бедные и труднообогатимые руды, которые сейчас почти не используются или перерабатываются с большими потерями.

Исследование основ технологии переработки минерального сырья с позиций фундаментальных законов природы — направление новое. В соответствии с целью исследования в работе принят методологический принцип изучения природных процессов — принцип симметрии, получивший широкое развитие в науке в последнее время. Найдена модель физической системы, в которой движение рассматривается как неотъемлемое свойство частиц.

Из анализа закона движения частиц выведено общее уравнение статистических функций распределения и найдена инвариантная характеристика движения, проявляющаяся в состоящих системы как сохранение симметрии, присущей пространственно однородному распределению частиц. Инвариант движения, согласно принципу симметрии, — это как раз то свойство движения, которое придает природному явлению характер устойчивости или запрета. В общем виде из уравнения непрерывности статистических функций распределения получено уравнение, определяющее зависимость относительной плотности распределения частиц от энергий их взаимодействия, и из анализа критерия кристализации в пинейном и непинейном прибижениях выявлена генетическая связь между газовым и кристалинеческим состояниями, обуслочиваемая сохранением пространственно однородного распределения частиц в этих состояниях.

Рассмотрено статистическое распределение атомов в минерапах как проявление инварианта движения – пространствению однородного распределения частиц. Показано, что динамические свойства кристалла определяются его инвариантной карактеристикой, от которой зависит структура кристалла и его закономерные изменения в связы с внешней средой. Генетическая связы между различными агрегатыми состояниями, объединяющая систему с внешней средой в едиными состояниями, объединяющая систему с внешней средой в едиными состояниями, объединяющая систему с внешней средой в едиными состояниями.

этой точки эрения в генетической минералогии находит объяснение то, что внутреннее сложение кристалиа и его морфология обеспечиваются подвижными частицами – ионами.

Химические реакции в природных процессах минералообразования рассматриваются также на основе динамических свойств системы, но с учетом конкретных типов химической связи. Установлено, что воспроизводимость строений в процессах минералообразования определяется в целом движением свободных частиц — ионов. Динамическое псведение катионов, интерпретируемое как взаимодействие крупных и средних катионов, обусловливает распространенный в природе топотаксический механизм химических реакций.

В соответствии с функциональным распределением частиц в системе накодится разделение компонентов на инертные и вполне подвижные, поступируемые в термодинамике открытых систем. В работе раскрыта сущность этого разделения, определяемая из общих законов симметрии. Природные процессы минералообразования трактуются как несамопроизвольные обратимые процессы, протекающие за счет рабочего механизма. Существенно, что направленность есть одна из главных причин экономности и рациональности природных процессов, протекающих до равновесного состояния системы при уменьшении свободной энергии за счет уменьшения внутренней энергии и выделения тепла в окружающую среду.

Природные процессы минералообразования — это процессы в динамических системах, находящихся в непосредственной связи с окружающей средой. Общие законы сохранения в них препомляются в виде сохранения в реакциях катион-анионных фрагментов и образования на основе этих фрагментов устойчивых соединений. В энергетическом отношении более характерно соблюдение равенства — $\Delta F = -\Delta U + T\Delta S$, допускающего уменьшение свободной энергии за счет уменьшения внутренней энергии и выделения тепла в окружающую среду.

Исходя из закономерностей процессов природного минералообразования, предложено создание технологических процессов, в основе которых лежит не разрушение минералов до химических элементов, а целевой синтез соединений. Принципиально важно, что исчезают понятия о ценных и попутных компонентах (так как в процесс вовлекаются все без исключения компоненты), и поэтому содержания ценных компонентов не имеют столь существенного значения, как в традиционной технологии. Причем вследствие небольших содержаний компонентов в сырье важное значение имеет выделение соединений в самостоятельные продукты в ходе самого синтеза. С другой стороны, сохранение тех или иных устойчивых фрагментов структуры при вскрытии минералов, экзотермическая природа синтеза сберегают общие энергетические затраты.

В теоретическом аспекте интересно рассмотрение процессов в многокомпонентных системах с точки эрения устойчивости систем (в последующем может быть развито в теорию технологических процессов). Указанным требованиям к новой технологии наилучшим

образом отвечают явления стабильной ликвации и распад твердых растворов, конкретное применение которых определяется в основном кристалиохимическим состоянием элементов в многокомпонентных системах. Все методы и подходы технологического характера оказываются автоматически вытекающими из свойств и взаимоотношений компонентов в интересующей нас системе. Поэтому в исследованиях руд первоочередная задача связывается с созданием на основе детального изучения вещественного состава целевой многокомпонентной системы, в которой выбираются активные компоненты или для создания среды (например, ликвационной), или для избирательного взаимодействия с тем или иным компонентом в твердой фазе. По существу, эта система рассматривается нами как универсальная, типа АрО — МуО — То — НуО.

Существенно, что благодаря унификации технологических процессов на основе многокомпонентных систем типа $A_p O_g - M_x O_y - M_x O_m - M_2 O_y$ можно прогнозировать методы переработки, например, титановых, танталониобиевых, оповянных и алюмосиликатных руд.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Большая советская эншиклопедия. Т. 42. М.: Советская эншиклопедия, 1956. 382 с.
- 2. Форд К. Мир элементарных частиц. М.: Мир, 1965. 112 с.
- 3. Уотсон Дж. Д., Крик Ф. Структура дезоксирибонукленновой кислоты. В кн.: Проблемы питофизиологии. М.: Мир, 1952, с. 63-75.
- Карпинская Р.С. Идея сохранения и принцип симметрии в современной биологии. В кн.: Принцип симметрии. М.: Наука, 1978, с. 303-318.
- 5. Власов А.А. Статистические функции распределения. М.: Наука, 1966. 356 с.
- 6. Власов А.А. Теория многих частиц. М.-Л.: Гостехиздат, 1950. 348 с.
- 7. Власов А.А. Нитевидные и пластинчатые структуры в кристаллах и жидкостях. – Теор. и мат. физ., 1970, т. 5, № 3, с. 388-395.
- 8. Власов А.А. Теория вибрационных свойств электронного газа и ее приложение. Учен. зап. Моск. ун-та, 1945, т. 75, вып.2, с. 121-125.
- 9. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. 128 с.
- 10. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
- 11. Николаев Л.А. Основы физической химии биологических процессов. М.: Высшая школа, 1976. 262 с.
- 12. Никифоров К.А., Будаев О.Р. О генетической связи кристаплического состояния с состояниями газа и жидкости. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 7, с. 1840—1844.
- Юшкин Н.П., Жабин А.Г. Перспективные направления генетической минералогии. Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1978, вып. 5, с. 505-518.
- 14. Крик Ф. Центральная догма молекулярной биологии. Цитология, 1971, т. 13, № 7, с. 5-10.
- 15. Процессы реального кристаллообразования/Шефталь Н.Н., Кватер Л.И., Фришберг И.В. и др. М.: Наука, 1977. 234 с.
- 16. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.

- 17. Франк-Каменецкий В.А., Шафрановский И.И. Закон кристаллографических пределов и принцип плотнейших упаковок.-Кристаллография, 1961, т. 6, № 6, с. 892-960.
- 18. Федоров Е.С. Курс кристаллография. Спб., 1901. 438 с.
- 19. Кюри П. Избранные труды. М.-Л.: Наука, 1966. 113 с.
- 20. Шафрановский И.И. Очерки по минералогической кристалиографии. Л.: Недра, 1974. 152 с.
- 21. Федоров Е.С. Предусматривание кристалинации по расположению атомов. - Зап. Горн. ин-та, 1916, № 6, с. 161-165.
- 22. Хартман П. Зависимость морфологии от кристалинческой структуры. - В кн.: Рост кристаллов. Т. 7. М.: Наука, 1967. c. 8-24.
- 23. Евзикова Н.З. К вопросу об изменении формы минералов в процессе их роста. - Зап. Всесоюз. минер. о-ва, 1965, вып.б. c. 647-656.
- 24. Шафрановский И.И. Лекции по кристалломорфологии. М.: Высшая школа, 1968. 174 с.
- 25. Поваренных А.С. О закономерностях в распределении минеральных видов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам. - В кн.: Минералогический сборник Львовского ун-та, 1966, № 20, вып. 3, с. 341-351.
- 26. Наливкин Д.В. Криволинейная симметрия. В км.: Кристаллография. М.: Металлургиздат, 1951, с. 15-23.
- 27. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М.: Иэд-во АН СССР, 1961. 68 с.
- 28. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972, 196 с.
- 29. Мельвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Кн. 1. М.: ИЛ, 1962, 519 c.
- 30. Неграсов Б.В. Основы общей жимик. Т. 3. М.: Химия, 1970. 416 c.
- 31. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев; Наукова думка, 1966. 548 с.
- 32. Шефталь Н.Н. Об определении симметрии. В кн.: Рост кристаплов. Т. 4. М.: Изд-во АН СССР, 1964, с. 222-229.
- 33. Афонина Г.Г., Макагон В.М., Шмакин Б.М. Барий- и рубидийсодержащие калиевые полевые шпаты. Новосибирск: Наука, 1978. 112 c.
- 34. Никифоров К.А. Значение конвергенции октаздрической координации атомов алюминия в минералообразовании. - Геол. и геофиз., 1975, № 12, с. 90-96.
- М.: Химия, 1978. 35. Третьяков ЮД. Твердофазные реакции. 360 c.
- 36. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагеневисов минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
- 37. Коржинский Д.С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
- 38. Коржинский Д.С. Ответ И.А. Островскому по вопросу диф-

- ференциальной подвижности компонентов при геохимических процессах. Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 2, с. 147–152.
- 39. Карпов И.К. Равновесие и стабильность в открытых системах. В кн.: Математические вопросы исследования химических равновесий. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1978, с. 28-66.
- 40. Кобозев Н.И. Избранные труды. Т. 2. М.: Изд-во МГУ, 1978. 392 с.
- 41. Кобозев Н.И. Проблема упорядоченности и неупорядоченности энергии в химической термодинамике. 11. Равновесие векторноброуновских форм энергии в химической термодинамике. —
 Журн. физ. химии, 1961, т. 35, с. 2745—2750.
- 42. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации. М.: Мир, 1973. 280 с.
- 43. Голубев В.С., Гарибянц А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М.: Недра, 1968. 192 с.
- 44. Никифоров К.А. Кристаллохимические основы топотаксических реакций в твердых веществах. Новосибирск: Наука, 1977. 190 с.
- 45. Алесковский В.Б. Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1978. 256 с.
- 46. Кузнецов В.И. Диалектика развития химии. М.: Наука. 328 с.
- 47. Платонов Г.В. Жизнь, наследственность, изменчивость (методологические аспекты). М.: Изд-во МГУ, 1978. 240 с.
- 48. Бреслер С.Е. Молекулярная биология. Л.: Наука, 1973. 577 с.
- 49. Юшкин Н.П. Теория и методы минералогии. Л.: Наука, 1977. 291 с.
- 50. Николаев Л.А. Биокатализаторы и их модели. М.: Высшая школа, 1968. 195 с.
- 51. Пеннер Д.И., Дубошинский Я.Б. О самоорганизующихся системах в неорганической природе. Учен. зап. Владимирск. пед. ин-та. Сер. Физика, 1971, вып. 5, с. 62-63.
- 52. Коган А.Б., Наумов Н.П., Режабек В.Г., Гораян О.Г. Биологическая кибернетика. М.: Наука, 1977. 408 с.
- 53. Веса В.С. Успехи синтеза пептидов на полимерах. Усп. химии, 1968, т. 37, вып. 2, с. 246-255.
- 54. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристалюхимия смешанных каркасов. Принципы их формирования. — Кристаллография, 1975, т. 20, вып. 3, с. 556-566.
- 55. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. О принципах формирования смешанных каркасов и их формуле. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 600-603.
- 56. Илюхин В.В. Кристаллические структуры природных и синтетических соединений с крупными и средними катионами. Докт. дис. М.: Ин-т кристаллографии, 1971, 40 с.
- 57. Казак В.Ф., Кузнедов В.А., Илюхин В.В. и др. Исследование минералов клинкера и дементного камня. В кн.: Рост

- кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М.: Нау-
- 58. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Л.: Химия, 1967. 224 с.
- Мамедов Х.С., Белов Н.В. Кристалическая структура волпастонита. – Докл. АН СССР, 1956, т. 107, № 3, с. 463-466.
- 60. Белов Н.В. Структура ионных кристациов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 238 с.
- 61. Белов Н.В., Белова Е.Н., Харитонов Ю.А., Литвинская Г.П. Силификация, силикоз, полимеризация, алюмикоз в геокристалложимии силикатов и алюмосиликатов. - Вести. Моск. ун-та. Геология, 1974, № 4, с. 8-25.
- 62. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 263 с.
- 63. Никифоров К.А. Структурная основа геленита. В кн.: Взаимодействие некоторых солей шелочных металлов в расплавах. Иркутск: Иркут. политехн. ин-т, 1973, с. 125-137.
- 64. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 351 с.
- 65. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометалиургических процессов. Ч. 2. М.: Металиургия, 1966. 704 с.
- 66. Щукарев С.А. Неорганическая химия. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970. 352 с.
- 67. Есин О.А. О строении расплавленных силикатов. Усп. химии, 1957, т. 26, вып. 12, с. 1374-1387.
- 68. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные системы. Справочник / Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Л.: Наука, 1972, 448 с.
- 69. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970, 544 с.
- 70. Грудемо А. Электронно-микроскопические исследования портлендцементного теста. В кн.: Химия цементов. М.: Стройиздат, 1969, с. 278-300.
- 71. Тейлор Х.Ф.У. Гидросиликаты калыция. Там же, с. 104-166.
- 72. Тейпор Х.Ф.У. Обработка паром изделий на основе портландцемента. – Там же, с. 320-333.
- 73. Казак В.Ф., Кузнецов В.А., Илюжин В.В. и др. Исследование минералов клинкера и цементного камия. В кн.: Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов. М.: Наука, 1977. с. 66-88.
- 74. Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Синтез германатов в высо-котемпературных щелочных растворах. Там же, с. 88-102.
- 75. Дудеров Н.Г., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Кристализация германатов переходных метализа в гидротермальных условиях. Там же, с. 102-120.
- 76. Мельников О.К., Лобачев А.Н., Гречушников Б.Н. и др. Вырашивание и свойства кристалиов содалита. Там же,
- с. 5-19. 77. Малиновский Ю.А., Кузнецов В.А., Победимская Е.А.,

Белов Н.В. Гидротермальный синтез силикатов и германатов бария. – Там же. с. 136–157.

78. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 156 с.

- 79. Лазаренко Е.К. Курс минералогии. М.: Высшая школа, 1963. 559 с.
- 80. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Шитов В.А., Гойпо З.А. О некоторых особенностях трансформационного преврашения минералов каолинитовой группы при обработке гидротермальными растворами. — В кн.: Экспериментальное исследование минералообразования. М.: Наука, 1971, с. 63-71.
- 81. Калинина А.М. О связи между структурой и характером термических превращений различных соединений окиси алюминия. В кн.: Химия и технология глинозема. Новосибирск: Наука, 1971. с. 360-369.
- 82. Мальцев В.С., Пономарев В.Д. Некоторые данные о природе В -глинозема. Там же, с. 370-376.
- 83. Белов Н.В. Кристаллохимическая трактовка некоторых особенностей поведения окислов при высоких температурах. В кн.: Силикаты и окислы в химии высоких температур. М.: Изд-во АН СССР, 1963. с. 9-21.
- 84. Roy D.M., Roy R., Osborn E.F. The system MgO-Al₂O₃-H₂O and influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria Amer. Journ. Sci., 1953, v. 251, N 5, p. 337-361.
- 85. Диаграммы состояния силикатных систем. Двойные системы. Справочник. Т. 1 /Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Л.: Наука, 1965. 546 с.
- 86. Брагт У., Кларингбулл К. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир. 1967. 390 с.
- 87. Сирота Н.Н., Олехнович А. И., Олехнович Н.М. Среднеквадратичные динамические смещения и атомно-рассеивающие факторы ионов нитрида алюминия. — В кн.: Химическая связь в крысталиах. Минск: Наука и техника, 1969, с. 141-149.
- 88. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Конфигурационная модель вещества. Киев: Наукова думка, 1970, 230 с.
- 89. Овчиников Н.Ф., Симметрия закономерность природы и принцип познания. В кн.: Принцип симметрии. М.: Наука, 1978, с. 5-46.
- 90. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- 91. Карпов И.К., Киселев А.И., Дорогокулец П.И. Термодинамика природных мультисистем с ограничивающими условиями. Новосибирск: Наука, 1976. 132 с.
- 92. Захаров А.Ю. Новая модель фазовых превращений в многокомпонентных системах. — В кн.: Применение математических методов для описания и изучения физико-кимических равновесий. Ч.1 (тезисы докладов). Новосибирск: Наука, 1980, с.35—39.

- 93. Захаров А.В. Расчет диаграмм плавкости двойных систем на основе теории диффузии взаимодействующих частиц. Там же, с. 3-5.
- 94. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные окисные системы. Справочник / Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ла-пин В.В., Курцева Н.Н. Л.: Наука, 1974. 514 с.

95. Крестовников А.Н., Шахов А.С. Академик Николай Семенович Курнаков. Работы в области цветной металлургин. М.: Металлургиздат, 1954. 406 с.

- 96. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги / Торо-пов Н.А., Бондарь И.А., Лазарев А.Н., Смолин Ю.И. Л.: Наука, 1971. 230 с.
- 97. Торопов Н.А. Химия силикатов и окислов. В кн.: Избр. труды. Л.: Наука, 1974. 440 с.
- 98. Беляев И.Н. Расслаивание в неорганических системах. Усп. химии, 1960, т. 29, вып. 7, с. 889-912.
- 99. Лапин В.В. Петрография металлургических и топливных шлеков. — В кн.: Тр. Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Вып. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1956, с. 224-232.
- 100. Мелентьев Б.Н., Ольшанский Я.И. Равновесие несмеши-. вающихся жидкостей в системе Na₂O Al₂O₃ SiO₂ Ca₃(PO₄)₂. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 6, с. 1125-1128.
- 101. Глюк Д.С. Экспериментальные исследования взаимодействия кислых силикатных расплавов с фторидами в присутствии воды.— В кн.: ТХ Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (тезисы докладов). М.: Наука, 1973, с. 45-46.

102. Делицын Л.М., Мелентьев Б.Н., Делицына Л.В. Силикатно-солевые системы и их значение для петрологии и технической петрографии. – Там же, с. 49-50.

103. Резниченко В.А., Соловьев В.И., Бочков Б.А. Исследование электротермического процесса получения вольфрама натрия. — В кн.: Металлургия вольфрама, молибдена и рения. М.: Наука, 1967, с. 61-75.

104. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. М.: Мир. 1969. 264 с.

105. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристациях. М.: Атом-

106. Манвелян М.Г. Способ обогащения глиноземом щелочных и нефелиновых сиенитов и псевдолейцитовых пород. Авт. свид. СССР № 72427. — Бюл. изобр., 1948, № 14.

107. Яковлев Л.К., Авдеева Г.И., Новолодская А.А. Авт. свид. СССР № 467580. - Бюл. изобр., 1977, № 35.

108. Никифоров К.А., Мохосоев М.В., Турунхаева М.И. Комбинированный способ переработки сыннырита. Улан-Удэ: БИЕН БФ СО АН СССР, 1979. 66 с.

- 109. Пигузова Л.И. Об основных свойствах и применении некоторых высокомремнистых природных цеолитов типа молекулярных сит. В кн.: Природные сорбенты. М.: Наука, 1967, с. 182—184.
- 110. Kegg G.T., Plank Ch.J., Rosihski E.J. Франц. пат. 1389130(1965); C.A., 63, 9512(1965).
- 111. Никифоров К.А., Развозжаев Ю.И., Попов Ю.Г. Химическая природа силикатов и ее влияние на процессы их взаимодействия с водой. — В кн.: Труды Иркутского политехничеокого ин-та. Вып. 69. Иркутск, 1971, с. 13-19.
- 112. Развозжаев Ю.И., Никифоров К.А. Исследование активании пирохлора при флотации кека химического обогащения. Физ.—техн. проблемы разработки полезн. ископаемых, 1972, № 2, с. 105–109.
- 113. Развозжаев Ю.И., Никифоров К.А. О механизме депрессии пирохлора в процессе химического обогащения. Физ.техн. проблемы рахработки полезн. ископаемых, 1971, № 6, с. 106–108.
- 114. Никифоров К.А., Елизов Н.Я., Бубеев П.П. Исследование продуктов разрушения поверхностного слоя силикатных минералов методами рентгенографии и ИК-спектроскопии. В кн.: Труды Иркутского политехнического ин-та. Иркутск, 1971, с. 46-55.
- 115. Никифоров К.А., Елизов Н.Я., Бубеев П.П. Роль координационно ненасыщенных атомов кремния в процессе гидратации силикатов. — Там же, с. 56-70.
- 116. Андреев Г.В., Никифоров К.А., Мохосоев М.В., Турунхаева М.И. Перспективная оценка и методы переработки псевдолейцитов Сыннырского месторождения в зоне БАМ. В кн.: Научно-технические проблемы комплексного использования месторождений полезных ископаемых. М.: Наука, 1977, с. 125-131.
- 117. Никифоров К.А., Мохосоев М.В., Турунхаева М.И., Бардалеева Е.Б. Способ переработки сыннырита. — Авт. свид. СССР № 876552. — Бюл. изобр., 1981, № 40.
- 118. Кашкай Ч.М. Роль комплексных истнов в минералообразовании алунитового типа. Зап. Всесоюз. минер. о—ва, 1975, вып. 4, с. 473—478.
- 119. Воронков М.Г. О гетеролитических реакциях расшепления силоксанов. В кн.: Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. М.: Наука, 1961, с. 125–146.
- 120. Володин В.В., Портянникова Е.В., Хазанов Е.И. Фазовые превращения и кинетика термического разложения алюмокалиевых квасцов. — В кн.: Исследование твердофазных реакций глиноземного производства. Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1969, с. 57-64.
- 121. Производство глинозема /Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. М.: Металлургия, 1978. 344 с.

122. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смески твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. 488 с.

123. Получение окиси алюминия и щелочей путем спекания боксита с сульфатом натрия и восстановлением. – В кн.: Труды химико-металлургического ин-та. Вып. 15. Новосибирск: Издво СО АН СССР, 1960, с. 90-120.

- 124. Процюк А.П., Малахов А.И., Карабанова В.П., Лебедева Л.П. Взаимодействие нитратов шелочных металлов с карбонатом кальция и кианитом. В кн.: Исследование физико-химических свойств соединений редких элементов. Л.: Наука, 1978, с. 65-73.
- 125. Доржиева Д.Ц., Никифоров К.А., Игумнова Ж.В. Переработка вольфрамитовых концентратов спеканием (сплавлением) с нитратом калия. В кн.: Химия и технология молибдена и вольфрама. Ташкент: иэд. АН УзССР. 1980, с. 256-257.
- 126. Доржиева Д.Ц. Переработка низкокачественных вольфрамитовых концентретов. – В кн.: Охрана и рациональное использование природных ресурсов Сибири и Дальнего Востока. Новосибирск: Наука, 1981, с. 189-190.
- 127. Черняк А.С. Химическое обогащение руд. М.: Недра, 1965. 204 с.
- 128. Абишев Д.Н., Кобжасов А.К., Оризалина К.Н. Получение элементарной серы из пиритсодержащего сырья. В кн.: Труды химико-металлургического ин-та АН КазССР. Т. 28. Алма-Ата: Наука, с. 126-131.
- 129. Абашин Г.И., Погосян Г.М. Технология получения вольфрама и молибдена. М.: Металлургиздат, 1960. 260 с.
- 130. Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. М.: Наука, 1974, 232 с.
- 131. Шурдумов Г.К., Хоконова Т.Н., Льгова О.В., Проценко П.И. Изучение кинетики взаимодействия трехокиси вольфрама с нитратами щелочных металлов. – В кн.: Химия в технология молибдена и вольфрама. Вып. 3. М.: Наука, 1976, с. 73-79.
- 132. Шурдумов Г.К., Хоконова Т.Н., Притула Т.А., Проценко П.И. Изучение кинетики взаимодействия трехокиси молибдена с нитратами шелочных металлов. — Там же, с.65-72.
- 133. Электрохимия марганца. Ч. II, III. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1964, 256 с.
- 134. Никифоров К.А., Доржиева Д.Ц., Мохосоев М.В. Способ переработки гюбнеритовых концентратов. Авт. свід. СССР № 827399. Бюл. изобр., 1981, № 17.
- 135. Агладзе Р.И., Чепурин В.В. Использование обработанного электролита производства перманганата калия для получения калиевой селитры и двускиси марганца. — В кн.: Исследования в области электрожимии и радиационной химии. Тбилиси: Мещимереба, 1965, с. 121-127.

- 136. Белянкин Д.С., Лапин В.В. Ванадий в передельных беосемеровских шлаках Чусовского завода. - Изв. АН СССР. Сер. техн. наук, 1946, № 11, с. 1646-1654.
- 137. Слободин Б.В., Фотиев А.А. Фазовая диаграмма системы Na₂O V₂O₅. Журн. прикл. хим., 1965, № 4, вып. 38. с. 801-806.
- 138. Фотиев А.А., Слободин Б.В. О поведении сульфата натрия при высоких температурах. Журн. неорг. жим., 1965, № 3, вып. 10, с. 569-572.
- 139. Фотиев А.А., Слободин Б.В. О взаимодействии сульфата натрия с пятиокисью ванадия. Журн. неорг. хим., 1956, № 1, выш. 10, с. 150-159.
- 140. Фотнев А.А., Киселев Н.В. Физико-химические исследования соединений редких тугоплавких элементов — Тр. Ин-та химии СО АН СССР. Вып. 9. Свердловск: Изд-во УФ АН СССР, 1966. 83 с.
- Лексин В.Н., Токарева А.Г. Экономика комплексного использования сырья в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1976. 224 с.
- 142. Давыдовская Е.А., Фоминых Е.Г., Береговский В.И. и др. Переработка пиритных огарков. М.: Цветметинформатия, 1960. 30 с.
- 143. Абишев Д.Н. Проблемы комплексного использования жалькогенидного сырья. - Комплексное использование минерального сырья, 1979, № 5, с. 12–16.
- 144. Синявер Б.В., Устинский Б.З. Комплексная переработка пиритов. Цветная металлургия, 1966, № 17, с. 50-54.
- 145. Ушаков К.И., Берлин З.Л., Пуговкин В.А. Процесс в Коккола и возможность его применения в СССР. Цветные металлы, 1968, № 2, с. 43-46.
- 146. Кузнецов Ю.П., Родионов А.И., Клушин В.Н. Некоторые направления использования пиритных огарков. Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1979, № 1, с. 74-78.
- 147. Никифоров К.А., Хантургаева Г.И.; Мохосоев М.В., Миткинова Р.М. Способ получения сульфата натрия. Авт. свид. СССР № 865801.— Бюл. изобр., 1981. № 35.
- 148. Резник И.Д., Забережный И.И., Смола В.И. и др. Полупромышленные испытания хлоридовозгонки окатышей из пиритных огарков с улавливанием хлоридов. — Цветные металлы, 1969, № 4, с. 45-51.
- 149. Сушков К.В. Электроппавка со щелочами свинцовых и полиметаллических концентратов и регенерация щелочи. Тр. Казахского горно-металлург. ин-та, 1959, № 16, с. 338-360.
- 150. Сушков К.В., Бурда В.Т., Ганченко В.М. и др. Опыты содовой электроплавки свинцовых концентратов в полупромышленных условиях. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1960, № 1, с. 84-90.

- 151. Фотиев А.А. Титан и его сплавы. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 295 с.
- 152. Меерсон Г.А., Зеликман А.Н. Металлургия редких метал-пов. М.: Металлургиздат, 1955. 608 с.
- 153. Никифоров К.А., Золтоев Е.В., Мохосоев М.В. Способ переработки гюбнеритовых концентратов. Авт. свид. СССР № 861318. Бюл. изобр., 1981. № 33.
- 154. Никифоров К.А., Золтоев Е.В., Гуляшинов А.Н., Мохосоев М.В. Способ получения вольфрамата натрия. Авт. свид. № 808370. — Бюл. изобр., 1981, № 8.
- 155. Зоптоев Е.В., Никифоров К.А., Аюшеева Д.Б., Мохосоев М.В. Изучение растворимости вольфрамата натрия в силикатном шлаке. Комплексное использование минерального сырья, 1981, № 2, с. 81-83.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Въедение	د
часть і	
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ	
минерального сырья	10
Глава 1. Законы сохранения на основе статистических функций распределения. Инвариантность движения	10
Глава 2. Генетическая связь между газовым, жидким и кристалическим состояниями	27
Глава З. Наследственность в генетической минералогии З.1. Ядро наследственности	39
3.2. Сохранение пространственно однородного	52
распределения в кристалие	
минералообразования	60
термодинамических параметров	60
4.2. Особенности процессов в открытых системах. Обратимость неравновесных процессов	72
Глава 5. Наследование химических связей в твердых	87
веществах	01
Матричный механизм наследования	87
5.2. Взаимодействие крупных и средних катионов. То-	y.
потаксический механизм реакций в твердых веществах	100
5.3. Значение конвергенции октаэдрической координа- ции атомов алюминия в минералообразовании	121
5.4. Системы $A_p \circ g - M_x \circ y - T_n \circ m - H_2 \circ \cdots$	134
часть п	
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОБОГАЩЕНИЯ	
минерального сырья	142
Глава 6. Стабильная ликвация в многокомпонентных систе-	
мах как технологический прием в металлургических методах обогащения	155

 6.1. Диффузионная модель ликвации Явление стабильной ликвации по данным эксперимен- 	155
тальных исследований систем	159
6.3. Методы количественной оценки ликвации	174
Глава 7. Синтез в многокомпонентных системах в целях	
Mountain and a second a second and a second	178
7.1. Синтез с селективным выделением изоморфных эле-	
ментов. "Минальное" разложение алюмосиликатов	179
7.2. Реакционная активность щелочных компонентов	
B CHHTe3e	190
7.3. Некоторые способы избирательного синтеза в рудной	
технологии	194
7.4. Возможные пути переработки пиритных концентратов	201
Заключение	209
and the second s	212
Литература	-1-

- -

t

Кузьма Александрович Никифоров ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНЫХ И ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД

Ответственный редактор Маркс Васильевич Мохосоев

Утверждено к печати Бурятским институтом естественных наук БФ СО АН СССР

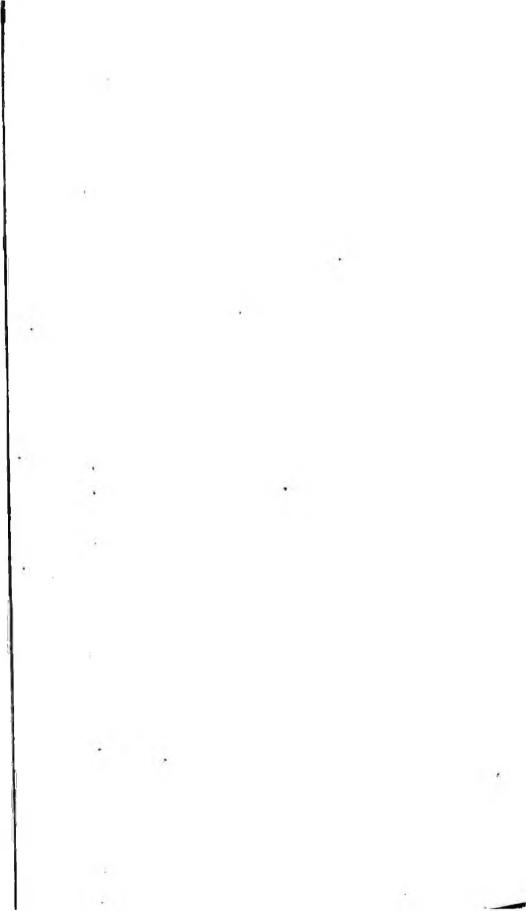
Редактор издательства Л.В. Шапина Художественный редактор Т.Ф. Каминина Художник Ю.Л. Сокольников Технический редактор Л.Г. Филина Корректор Г.Д. Смоляк

ИБ № 23238

Сдано в набор 14.06.83. Подписано к печати 25.01.84. МН-03503. Формат 60х90 1/16. Бумага офсетная № 2 Офсетная печать. Усл. печ. л. 14. Усл. кр.—отт. 14.3. Уч.—изд. л. 16.5. Тираж 600 экз. Заказ № 45. Цена 2р. 50 к.

Издательство "Наука", Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства "Наука". 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.



507/4 2 p. 50 R.